ISSN 1816-5230

# НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii

# ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

# ТОМ 18, ВИПУСК 3, 2020



НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

НАНОСИСТЕМИ NANOSYSTEMS НАНОМАТЕРІАЛИ NANOMATERIALS НАНОТЕХНОЛОГІЇ NANOTECHNOLOGIES

«Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології»	<ul> <li>'NANOSISTEMI, NANOMATERIALI, NANOTEHNOLOGII'</li> </ul>
Щоквартальний збірник наукових праць	Quarterly Collected Scientific Transactions

PE,	ДАКЦІЙНА КОЛЕҐІЯ	EDITORIAL BOARD		
В. А. Татаренко	головний редактор, члкор. НАН України, д.фм.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	V. A. Tatarenko	Editor-in-Chief, Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (PhysMath.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine	
Б. М. Мордюк	заступник головного редактора, д.фм.н., с.н.с., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	B. M. Mordyuk	Associate Editor, Dr. Sci. (PhysMath.), Sr. Researcher, G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine	
В. В. Лізунов	відповідальний секретар редколегії, д.фм.н., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	V. V. Lizunov	Executive Managing Editor, Dr. Sci. (PhysMath.), G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine	
М. Я. Валах	члкор. НАН України, д.фм.н., проф., Ін-т фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України	M. Ya. Valakh	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys Math.), Prof., V.Ye. Lashkaryov Inst. of Semiconductor Physics of the N.A.S. of Ukraine	
П. П. Горбик	д.фм.н., проф., Ін-т хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України	P. P. Gorbyk	Dr. Sci. (PhysMath.), Prof., O.O. Chuiko Inst. of Surface Chemistry of the N.A.S. of Ukraine	
В. О. Зажигалов	члкор. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т сорбції та проблем ендоекології НАН України	V. O. Zazhigalov	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., Inst. of Sorption and Problems of the Endoecology of the N.A.S. of Ukraine	
Б. Зайді	кандидат фізичних наук, факультет наук про матерію, Ун-т Батни 1 Хадж Лахдар, Батна, Алжир	Beddiaf Zaidi	Docteur en Physique, Faculté des sciences de la matière, Université Batna 1 Hadj Lakhdar, Batna, Algérie	
В. Л. Карбівський	д.фм.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	V. L. Karbivskyy	Dr. Sci. (PhysMath.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine	
В. П. Кладько	члкор. НАН України, д.фм.н., проф., Ін-т фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України	V. P. Kladko	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys Math.), Prof., V.Ye. Lashkaryov Inst. of Semiconductor Physics of the N.A.S. of Ukraine	
О. А. Кордюк	члкор. НАН України, д.фм.н., с.н.с., Київський академічний ун-т	O. A. Kordyuk	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys Math.), Sr. Researcher, Kyiv Academic Univ.	
С. О. Котречко	д.фм.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	S. O. Kotrechko	Dr. Sci. (PhysMath.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine	
М. П. Куліш	члкор. НАН України, д.фм.н., проф., Київський національний ун-т імені Тараса Шевченка МОН України	M. P. Kulish	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys Math.), Prof., Taras Shevchenko Natl. Univ. of Kyiv of the Ministry of Education and Science of Ukraine	
Б. І. Лев	члкор. НАН України, д.фм.н., проф., Ін-т теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова НАН України	B. I. Lev	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys Math.), Prof., M.M. Bogolyubov Inst. for Theoretical Physics of the N.A.S. of Ukraine	
Є. Г. Лень	д.фм.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	E. G. Len	Dr. Sci. (PhysMath.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine	
Ю. А. Малєтін	д.х.н., с.н.с., Ін-т сорбції та проблем ендоекології НАН України	Yu. A. Maletin	Dr. Sci. (Chem.), Sr. Researcher, Inst. of Sorption and Problems of Endoecology of the N.A.S. of Ukraine	
В. Б. Молодкін	члкор. НАН України, д.фм.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	V. B. Molodkin	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys Math.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine	
В. Є. Панарін	д.т.н., с.н.с., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	V. Ye. Panarin	Dr. Sci. (Tech.), Sr. Researcher, G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine	
Р. Р. Панчук	д.б.н., Ін-т біології клітини НАН України	R. R. Panchuk	Dr. Sci. (Biol.), Inst. of Cell Biology of the N.A.S. of Ukraine	
В. І. Пехньо	члкор. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України	V. I. Pekhnyo	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., V.I. Vernadsky Inst. of General and Inorganic Chemistry of the N.A.S. of Ukraine	
О. Д. Погребняк	д.фм.н., проф., Сумський держ. ун-т МОН України	O. D. Pogrebnjak	Dr. Sci. (PhysMath.), Prof., Sumy State Univ. of the Ministry of Education and Science of Ukraine	
Ю. І. Прилуцький	д.фм.н., проф., ННЦ «Ін-т біології та медицини» Київського нац. ун-ту імені Тараса Шевченка МОН України	Yu. I. Prylutskyy	Dr. Sci. (PhysMath.), Prof., NSC 'Inst. of Biology and Medicine' of the Taras Shevchenko Natl. Univ. of Kyiv of the Ministry of Education and Science of Ukraine	
В. А. Прокопенко	д.т.н., с.н.с., Ін-т біоколоїдної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України	V. A. Prokopenko	Dr. Sci. (Tech.), Senior Researcher, F.D. Ovcharenko Inst. of Biocolloidal Chemistry of the N.A.S. of Ukraine	
О. А. Пуд	д.х.н., проф., Ін-т біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря НАН України	0. A. Pud	Dr. Sci. (Chem.), Prof., V.P. Kukhar Inst. of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the N.A.S. of Ukraine	
Т. М. Радченко	д.фм.н., с.н.с., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	T. M. Radchenko	Dr. Sci. (PhysMath.), Sr. Researcher, G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine	
П. Є. Стрижак	члкор. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України	P. E. Strizhak	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., L.V. Pisarzhevsky Inst. of Physical Chemistry of the N.A.S. of Ukraine	
В. Й. Сугаков	члкор. НАН України, д.фм.н., проф., Ін-т ядерних досліджень НАН України	V. J. Sugakov	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys Math.), Prof., Inst. of Nuclear Research of the N.A.S. of Ukraine	
Л. Ф. Суходуб	члкор. НАН України, д.фм.н., проф., Сумський держ. ун-т МОН України	L. F. Sukhodub	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys Math.), Prof., Sumy State Univ. of the Ministry of Education and Science of Ukraine	
В. М. Уваров	члкор. НАН України, д.фм.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України	V. M. Uvarov	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys Math.), Prof., G.V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine	
О. М. Файнлейб	члкор. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т хімії високомолекулярних сполук НАН України	O. M. Fainleib	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., Inst. of Chemistry of Macromolecular Compounds of the N.A.S. of Ukraine	
Д. О. Харченко	д.фм.н., проф., Ін-т прикладної фізики НАН України	D. O. Kharchenko	Dr. Sci. (PhysMath.), Prof., Inst. of Applied Physics of the N.A.S. of Ukraine	

© Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України (Київ), 2020

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова

# IELAJEIOCIEICTPEMIJE, IELAJEIOMATPEPIAJIJE, IELAJEIOTEXIEOJIOITII

# ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ ТОМ 18, ВИПУСК 3



РВВ ІМФ КИЇВ — 2020 УДК 536:669

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ / Щоквартальний збірник наукових праць / Том 18, вип. 3. — Київ: РВВ ІМФ, 2020. — XVIII с. + 326 с.

У збірнику наведено ориґінальні та оглядові статті за результатами робіт, виконаних у рамках досліджень за напрямом «Фундаментальні проблеми створення нових наноматеріалів і нанотехнологій». Основну увагу приділено розгляду проблемних питань нанофізики, наноелектроніки, особливостей будови наноструктурованих матеріялів, з'ясуванню їхніх електричних, термічних, механічних, реологічних і хімічних властивостей, поверхневих явищ і самоорганізації. Представлено результати фабрикації, оброблення, тестування й аналіз нанорозмірних частинок, наномасштабних структур і багатофункціональних наноматеріалів технічного та біомедичного призначення в умовах впливу зовнішніх чинників. Розглянуто особливості технологій одержання, діягностики та характеризації наносистем.

Статті друкуються мовами ориґіналів.

Збірник розраховано на наукових працівників, інженерів, викладачів ВНЗ, аспірантів і студентів відповідних спеціальностей.

# РЕДАКЦІЙНА КОЛЕҐІЯ:

М. Я. Валах, П. П. Горбик, В. О. Зажигалов, Б. Зайді, В. Л. Карбівський, В. П. Кладько, О. А. Кордюк, С. О. Котречко, М. П. Куліш, Б. І. Лев, Є. Г. Лень, В. В. Лізунов (відповідальний секретар), Ю. А. Малєтін, В. Б. Молодкін, Б. М. Мордюк (заступник головного редактора), В. Є. Панарін, Р. Р. Панчук, В. І. Пехньо, О. Д. Погребняк, Ю. І. Прилуцький, В. А. Прокопенко, О. А. Пуд, Т. М. Радченко, П. Є. Стрижак, В. Й. Сугаков, Л. Ф. Суходуб, В. А. Татаренко (головний редактор), В. М. Уваров, О. М. Файнлейб, Д. О. Харченко

ISSN 1816-5230

© ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України, 2020 НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ • ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ім. Г. В. Курдюмова

# НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ ЗАСНОВАНИЙ У ЖОВТНІ 2003 р.

Том 18, вип. 3; 2020 р.

# **3MICT**

Редакційні об'яви	Інформація для передплатників Інформація для авторів Видавнича етика	IX XI XV
Будова і властивості нанорозмірних матеріалів	The Change in the Biochemical Parameters of the Rat Blood after Skeletal Muscle Injury with C <sub>60</sub> Fullerene Injection D. M. NOZDRENKO, T. Yu. MATVIENKO, O. V. VYGOVSKA, K. I. BOGUTSKA, P. Yu. DROZD, and Yu. I. PRYLUTSKYY	449
	Халконові калікс[4]арени — супрамолекулярні сполуки, які модулюють електронно-транспортний ланцюг мітохондрій гладенького м'язу Ю. В. ДАНИЛОВИЧ, Г. В. ДАНИЛОВИЧ, О. А. ЕСИПЕНКО, В. І. КАЛЬЧЕНКО, С. О. КОСТЕРІН	459
	Калікс[4]арени С-107 та С-90 вбудовуються у ліпідний бішар плазматичних мембран і змінюють їхню структуру Т. О. ВЕКЛІЧ, О. А. ШКРАБАК, Р. В. РОДІК,	100
	Calix[4]arene Chalcone Amides as Effectors of Mitochondria Membrane Polarization S. G. SHLYKOV, A. V. SYLENKO, L. G. BABICH, S. O. KARAKHIM, O. Yu. CHUNIKHIN, O. A. YESYPENKO, V. I. KALCHENKO, and S. O. KOSTERIN	405
	Ефективність протипухлинної дії гібридних нанокомплексів залежить від часу їхньої взаємодії з клітинами аденокарциноми Ерліха А. М. ГОЛЬЦЕВ, Ю. В. МАЛЮКІН, Н. М. БАБЕНКО, Ю. О. ГАЄВСЬКА, М. О. БОНДАРОВИЧ, М. В. ОСТАНКОВ І. Ф. КОВАЛЕНКО, В. К. КЛОЦКОВ	487
	Оптимізація за питомою площею поверхні наноархітектури магнеточутливих нанокомпозитів типу суперпарамагнетне ядро-багаторівнева оболонка для застосування в онкології	401

© Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, 2020

М.В.АБРАМОВ, С.П. ТУРАНСЬКА, П.П. ГОРБИК	505
Self-Organized Anatase-Nanotubes' Array A. I. SCHURENKO, V. I. STYOPKIN, D. O. GRYNKO, and A. M. DOBROVOLSKIY	529
Notes to the Centenary of Michaelis–Menten's Scheme L. N. CHRISTOPHOROV	541
Concentration Polarization During Langmuir–Blodgett Films' Deposition <i>M. P. BONDARENKO, V. I. KOVALCHUK,</i> <i>Yu. B. BORKOVSKA, E. K. ZHOLKOVSKIY, and</i> <i>D. VOLLHARDT</i>	551
Формування плівки рідини на статичному плівкоутворювачі П.С. ТРОФИМЕНКО М.Р. НАЙДА О.Р. ХОМЕНКО	565
П. С. ГРОФИМЕНКО, М. Б. НАИДА, О. Б. ХОМЕНКО Структурні, наноструктурні та біоколоїдні перетворення в морських залізоалюмосилікатних осадах та їхні катастрофічні прояви В. О. ОЛІЙНИК, А. В. ПАНЬКО, І. Г. КОВЗУН, В. А. ПРОКОПЕНКО, О. А. ЦИГАНОВИЧ, О. М. НІКІПЕЛОВА, І. О. АГЕЄНКО	577
Вплив наноструктурованих залізоалюмосилікатів на катастрофічні процеси на морських схилах і штучних дамбах А. В. ПАНЬКО, І. Г. КОВЗУН, В. А. ПРОКОПЕНКО, О. М. НІКІПЕЛОВА, О. А. ЦИГАНОВИЧ, В О. О.И.ЙИИК К. Б. ПАИОВА	500
Synthesis and Characterization of the System (EP-n-MgO) Used in Thermal Ablation Applications Jafer Fahdel ODAH, Fadhil K. FARHAN, and Ahmed Abed ANBER	619
Heating-Induced Photoluminescence-Tuneable Carbon Dots Synthesized From <i>Aloe Vera</i> Gel Elisabeth PRATIDHINA, SABARUDDIN, Riki PERDANA, Heru KUSWANTO, and Wipsar Sunu Brams DWANDARU	631
Синтеза та спектральні властивості сильно флюоресцентних азотовмісних графенових структур В. М. ОГЕНКО, Л. Б. ХАРЬКОВА, О. Г. ЯНКО, Л. С. ЛИСЮК, О. О. ІЩЕНКО, А. В. КУЛІНІЧ	639
Barrier and Superexchange Models for the Analysis of Tunnelling Current in Molecular Junctions 'Metal– Molecular Wire–Metal' F. G. PETBOV	649
Spatially Indirect Excitons' Spectroscopy in Germanium Quantum Dots S. I. POKUTNYI	663
Influence of SiC Production Temperature on Its Physicochemical Characteristics <i>T. TKACHENKO, V. YEVDOKYMENKO</i> ,	
D. KAMENSKYH, V. POVAZHNY, M. FILONENKO, V. KREMENETSKII, V. VAKHRIN, and V. KASHKOVSKY The Influence of Sulphur Dopants on Optical, Textural,	669

IV

ISSN 1816-5230. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2020. Т. 18, вип. 3

### ЗМІСТ вип. 3 (т. 18)

Structural, and Photocatalytic Properties of Titanium Dioxide	
M.V. SHAPOVALOVA, T.A. KHALYAVKA, N. D. SHCHERBAN, O. Y. KHYZHUN, V. V. PERMYAKOV, and S. N. SHCHERBAKOV	681
Structure and Photocatalytic Properties of SnO <sub>2</sub> Doped with Titanium <i>M. SAMSONENKO, S. KHALAMEIDA, V. SYDORCHUK,</i>	
A. LAKHNIK, and L. KOTYNSKA Вплив структурної розупорядкованости на	697
люмінесцентні властивості ЕЦ <sup>2100</sup> в нанорозмірному Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> О. В. ХОМЕНКО, І. В. БЕРЕЗОВСЬКА, М. І. ПОЛСТАЄВ, М. Є. ХЛЕБНИКОВА, Н. П. ЄФРЮШИНА,	
B. II. $\mathcal{A}O\mathcal{I}EHKO$ Effect of Activator Concentration on the Morphology of Thin Films of $Y_2O_3$ : Eu Obtained by Radio-Frequency	'70'7
O. M. BORDUN, I. O. BORDUN, I. M. KOFLIUK, I. Yo. KUKHARSKYY, I. I. MEDVID, Zh. Ya. TSAPOVSKA, and D. S. LEONOV	717
Електронна структура нанопоруватих фаз оксиду цинку <i>М. В. КОВАЛЕНКО, О. В. БОВГИРА, В. Є. ДЗІКОВСЬКИЙ</i> ,	
<i>Р. В. БОВГИРА</i> Влияние условий получения на электронную структуру наноразмерного гидроксиапатита кальция	727
Н.А. КУРГАН, В. Л. КАРБОВСКИИ, Л. И. КАРБОВСКАЯ, С. С. СМОЛЯК	743
електрофізичні властивості NICo-наноструктурних композиційних матеріялів О. М. ЛІСОВА, С. М. МАХНО, Г. М. ГУНЯ, П. П. ГОРБИК	755
Динамика информационных потоков по вакуумно- дуговым высокоэнтропийным наноструктурным покрытиям	
А. Г. ШЕПЕЛЕВ, О. В. НЕМАШКАЛО	767

Науковий редактор випуску — В. А. Татаренко

Пауковий редактор випуску — В. А. Тапаренко Відповідальний секретар редакційної колегії — В. В. Лізунов Редактори-коректори: І. О. Головашич, Д. С. Леонов, Н. А. Леонова Технічний редактор — Д. С. Леонов Оригінал-макет для прямого репродукування виготовлено комп'ютеризованою групою PBB

Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Друкується за постановою редакційної колегії збірника англійською, українською або російською мовами Друкується за постановою редакційної колегії зоїрника англійською, українською або російською мовами Затверджено до друку вченою радою ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України Свідоцтво суб'єкта видавничої справи серії ДК № 5875 від 13.12.2017 р. Свідоцтво про державну реєстрацію ДЗМІ серії КВ № 23231-13071ПР від 22.03.2018 р. Підп. до друку 30.09.2020 р. Формат 70×100/16. Гарн. SchoolBookC. Папір офсет. № 1. Друк різограф. Адреса редакції «ННН»: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,

бульв. Акад. Вернадського, 36, каб. 210, 1406, 1407; 03142 Київ, Україна Тел.: +380 44 4229551, +380 44 4249042, +380 44 4241221; факс: +380 44 4242561

Ел. пошта: tatar@imp.kiev.ua, dsleonov@gmail.com Надруковано в РВВ ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України.

бульв. Акад. Вернадського, 36; 03142 Київ, Україна. Тел.: +380 44 4240236

Зав. поліграфічно-розмножувальною групою Л. І. Малініна

ISSN 1816-5230. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2020. Т. 18, вип. 3

V

NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF UKRAINE • G. V. KURDYUMOV INSTITUTE FOR METAL PHYSICS

COLLECTED SCIENTIFIC TRANSACTIONS

# NANOSISTEMI, NANOMATERIALI, NANOTEHNOLOGII

FOUNDED IN OCTOBER, 2003

Volume 18, Issue 3 (2020)

# CONTENTS

Editorial Announcements	Information for Subscribers Information for Contributors Publication Ethics	X XIII XVI
Structure and Properties of Nanoscale Materials	The Change in the Biochemical Parameters of the Rat Blood after Skeletal Muscle Injury with C <sub>60</sub> Fullerene Injection D. M. NOZDRENKO, T. Yu. MATVIENKO, O. V. VYGOVSKA, K. I. BOGUTSKA, P. Yu. DROZD, and Yu. I. PRYLUTSKYY	449
	Chalcone Calix[4]arenas Are Supramolecular Compounds, Which Modulate the Electron-Transport Chain of Smooth Muscle Mitochondria Yu.V. DANYLOVYCH, H.V. DANYLOVYCH, O.A. YESYPENKO, V.I. KAL'CHENKO, and S.O. KOSTERIN	459
	Calix[4]arenas C-107 and C-90 Are Embedded in the Lipid Bilayer of Plasma Membranes and Change Their Structure T. O. VEKLICH, O. A. SHKRABAK, R. V. RODIK, V. I. KAL'CHENKO, and S. O. KOSTERIN Calix[4]arene Chalcone Amides as Effectors of Mitochondria Membrane Polarization	465
	S. G. SHLYKOV, A. V. SYLENKO, L. G. BABICH, S. O. KARAKHIM, O. Yu. CHUNIKHIN, O. A. YESYPENKO, V. I. KAL'CHENKO, and S. O. KOSTERIN Antitumor Efficiency of Hybrid Nanocomplexes Depends on the Time of Their Interaction with Ehrlich Carcinoma	473
	Cells A. M. GOLTSEV, Yu. V. MALYUKIN, N. M. BABENKO, Yu. O. GAEVSKA, M. O. BONDAROVICH, M. V. OSTANKOV, I. F. KOVALENKO, and V. K. KLOCHKOV Optimization by Specific Surface Area of Nanoarchitecture of Magnetosensitive Nanocomposites Such as Superparamagnetic Core–Multilevel Shell for Use	487

© Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, 2020

# CONTENTS, Iss. 3 (Vol. 18)

	in Oncology	505
	M. V. ABRAMOV, S. P. TURANS'KA, and P. P. GORBYK Self-Organized Anatase-Nanotubes' Array	505
	A. I. SCHURENKO, V. I. STYOPKIN, D. O. GRYNKO, and A. M. DOBROVOLSKIY	529
	Notes to the Centenary of Michaelis–Menten's Scheme	541
	Concentration Polarization During Langmuir-Blodgett	941
	Films' Deposition M. P. BONDARENKO, V. I. KOVALCHUK,	
	Yu. B. BORKOVSKA, E. K. ZHOLKOVSKIY, and D. VOLLHARDT	551
	Formation of Liquid Film on a Static Film Former	565
	Structural, Nanostructural and Biocolloidal Transformations in Marine Iron–Aluminosilicate Sediments and Their Catastrophic Manifestations V.O. OLIINYK, A. V. PANKO, I. G. KOVZUN, V.A. PROKOPENKO, O.A. TSYGANOVICH, O. M. NIKIPELOVA, and I. O. AGEENKO	577
	Influence of Nanostructured Iron–Aluminosilicates on Catastrophic Processes on Marine Slopes and Artificial Dams A. V. PANKO, I. G. KOVZUN, V. A. PROKOPENKO, O. M. NIKIPELOVA, O. A. TSYGANOVICH,	
	V. O. OLIINYK, and K. E. PANOVA Synthesis and Characterization of the System (FP-n MgO)	599
	Used in Thermal Ablation Applications Jafer Fahdel ODAH, Fadhil K. FARHAN, and Ahmed Abed ANBER	619
	Heating-Induced Photoluminescence-Tuneable Carbon Dots Synthesized From <i>Aloe Vera</i> Gel Elisabeth PRATIDHINA, SABARUDDIN, Riki PERDANA, Heru KUSWANTO, and Wipsar Sunu Brams DWANDABU	621
	Synthesis and Spectral Properties of Highly Fluorescent Nitrogen-Containing Graphene-Type Structures V. M. OGENKO, L. B. KHARKOVA, O. G. YANKO.	031
	L. S. LYSIUK, A. A. ISHCHENKO, and A. V. KULINICH Barrier and Superexchange Models for the Analysis of	639
	Tunnelling Current in Molecular Junctions 'Metal- Molecular Wire-Metal' E. G. PETROV	649
	Spatially Indirect Excitons' Spectroscopy in Germanium Quantum Dots S. I. POKUTNYI	663
	Influence of SiC Production Temperature on Its Physicochemical Characteristics <i>T. TKACHENKO, V. YEVDOKYMENKO,</i> <i>D. KAMENSKYH, V. POVAZHNY, M. FILONENKO,</i>	
	V. KREMENETSKII, V. VAKHRIN, and V. KASHKOVSKY The Influence of Sulphur Dopants on Optical, Textural.	669
ISSN 1816-5230. Nar	nosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii. 2020. Vol. 18, Iss. 3	VII

Structural, and Photocatalytic Properties of Titanium	
Dioxide	
M.V. SHAPOVALOVA, T.A. KHALYAVKA,	
N.D.SHCHERBAN, O.Y.KHYZHUN, V.V.PERMYAKOV,	001
and S.N. SHCHERBAKOV	681
Structure and Photocatalytic Properties of SnO <sub>2</sub> Doped	
with Titanium	
M. SAMSONENKO, S. KHALAMEIDA, V. SYDORCHUK,	
A. LAKHNIK, and L. KOTYNSKA	697
Influence of Structural Disorder on the Luminescence	
Properties of Nanosize Eu <sup>2+/3+</sup> -Doped Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
O.V. KHOMENKO, I.V. BEREZOVSKA,	
M. I. POLETAEV, M. E. KHLEBNIKOVA,	
N. P. EFRYUSHINA, and V. P. DOTSENKO	707
Effect of Activator Concentration on the Morphology of	
Thin Films of Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu Obtained by Radio-Frequency	
Sputtering	
O. M. BORDUN, I. O. BORDUN, I. M. KOFLIUK,	
I. Yo. KUKHARSKYY, I. I. MEDVID, Zh. Ya. TSAPOVSKA,	
and D. S. LEONOV	717
Electronic Structure of Nanoporous Zinc Oxide	
M.V.KOVALENKO, O.V. BOVGYRA, V.Ye. DZIKOVSKYI,	
and R.V. BOVHYRA	727
Influence of Preparation Conditions on the Electronic	
Structure of Nanosize Calcium Hydroxyapatite	
N.A. KURGAN, V.L. KARBIVSKYY, L.I. KARBOVSKA, and	
S. S. SMOLYAK	743
Electrophysical Properties of NiCo Nanostructured	
Composite Materials	
O. M. LISOVA, S. N. MAKHNO, G. M. GUNYA, and	
P. P. GORBYK	755
Dynamics of Information Flows on Vacuum-Arc High-	
Entropy Nanostructured Coatings	
A. G. SHEPELEV and O. V. NEMASHKALO	767

Scientific Editor of the Issue-V. A. Tatarenko

Executive Managing Editor-V. V. Lizunov

Technical Editor—*D. S. Leonov* 

Editorial-Publishing Department, G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine

Editorial Office: 36 Academician Vernadsky Boulevard, UA-03142 Kyyiv, Ukraine

Telephone: +380 44 4229551, +380 44 4249042, +380 44 4241221. Fax: +380 44 4242561 E-mail: tatar@imp.kiev.ua, dsleonov@gmail.com

ISSN 1816-5230. Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii. 2020. Vol. 18, Iss. 3

VIII

#### ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ ПОДПИСЧИКОВ

Редакция ежеквартального сборника научных трудов «НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІї» (CODEN: NNNAAT; ISSN (Print): 1816-5230, ISSN (Online): 2617-3794; в «Каталоге изданий Украины» подписной индекс: 94919) извещает о подписке (начиная с текущего квартала выпуска). Рекомендуем оформить подписку непосредственным перечислением оплаты в гривнах: «Получателю»: Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины на расчётный счёт № UA058201720313291001201001901 в банке ГУГКСУ в г. Киеве код банка 820172 код ЗКПО: 05417331 для «Поставщика» — Института металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины Свидетельство плательщика налога № 36283185 ИНН 054173326066 Код назначения платежа: 25010100 НАЗНАЧЕНИЕ ПЛАТЕЖА: за сборник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для РИО ИМФ НАНУ ОСНОВАНИЕ: предоплата 100% в иностранной валюте (долларах США, евро) через соответствующие банкикорреспонденты АО «Государственный экспортно-импортный банк Украины»: «Получателю»: Филиал АО «Государственный экспортно-импортный банк Украины» в г. Киеве (Украина, 04053 Киев, ул. Бульварно-Кудрявская, 11<sup>6</sup>) на расчётный счёт № UA60322313000002530800000067 MOO 322313 для «Поставщика» — Института металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины Назначение платежа: за сборник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для РИО ИМФ НАНУ Основание: предоплата 100% При этом способе подписки необходимо сообщить редакции сборника по почтовому адресу: РИО (№83) ИМФ НАНУ, бульв. Акад. Вернадского, 36, 03142 Киев, Украина e-mail: tatar@imp.kiev.ua; факс: +380 44 4242561; телефон: +380 44 4229551, +380 44 4249042 дату оплаты, название учреждения или имя подписчика, адрес для почтовой доставки, а при необходимости — свои реквизиты для налоговой накладной. Периодичность — том из 4 выпусков в год. С учётом почтовой пересылки для подписчиков в Украину подписная стоимость: одного экземпляра выпуска — 312 грн., тома — 1248 грн.; для подписчиков в страны СНГ подписная стоимость: одного экземпляра выпуска — 37 US\$, тома — 148 US\$; для иностранных подписчиков вовне СНГ подписная стоимость: одного экземпляра выпуска - 40 US\$ (37 EUR), тома - 160 US\$ (148 EUR). × Образец для оплаты годовой подписки Счёт-фактура «Поставщик»: Институт металлофизики НАН Украины «ПОЛУЧАТЕЛЬ»: Филиал АО «Государственный экспортно-импортный банк Украины» в г. Киеве (Украина, 04053 Киев, ул. Бульварно-Кудрявская, 11<sup>6</sup>) на расчётный счёт № UA60322313000002530800000067, МФО 322313

НАЗНАЧЕНИЕ ПЛАТЕЖА: за сборник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для ИМФ НАНУ «Плательщик»:

00	Schobanne: hpedonnara 10070					
№	Наименование	Ед. изм.	Кол-во	Цена	Сумма	
1	сборник «Наносистеми, наноматеріали,	экз.	4	37  US	148  US	
	нанотехнології» (включая доставку почтой)					
	Сумма к оплате				148 US\$	

ISSN 1816-5230. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2020

IX

# **INFORMATION FOR SUBSCRIBERS**

# Editorial Board of Quarterly Collected Scientific Transactions 'NANOSISTEMI, NANOMATERIALI, NANOTEHNOLOGII'

(i.e. 'NANOSYSTEMS, NANOMATERIALS, NANOTECHNOLOGIES')

(CODEN: NNNAAT; ISSN (Print): 1816-5230, ISSN (Online): 2617-3794) advertises the subscription on an annual basis for this year. Orders should be placed through one of the methods described below.

Besides the subscription via the centralized service by State Enterprise 'PRESA' (2a Georgiy Kyrpa Str., UA-03999 Kyiv, Ukraine; faxes: +380 44 2890774 / 2480377 / 2480384 / 2487802 / 2480406; e-mail: pod\_ukr@presa.ua, rozn@presa.ua, info@presa.ua) or via Internet:

http://presa.ua/nanosistemi-nanomateriali-nanotehnologii.html?\_\_\_SID=U

the Editorial Board will take orders sent directly to the Editorial Board. To obtain our edition, the persons and institutions, interested in this title, should made the definite payment sent, according to the order, to the account of the Publisher—Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine.

This edition frequency is 4 issues per year. The annual subscription rate for 'Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii' is 160 US\$ (or 148 EUR), including airmail postage, packing and handling charges. All other currency payments should be made using the current conversion rate set by the Publisher (subscribers should contact the Editorial Board).

Subscription is valid after obtaining by the Editorial Board of banker's order. Banker's order should be sent to the address:

G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine, currency account No. UA60322313000002530800000067, MFO 322313 in the Kyiv's Branch of JSC 'The State Export-Import Bank of Ukraine' (Joint Stock Company 'Ukreximbank')

(11<sup>h</sup> Bulvarno-Kudriavska Str., UA-04053 Kyiv, Ukraine)

simultaneously with written notice providing the Editorial Board with a copy of banker's order for subscription and detailed address for mailing.

Address of the Editorial Board Office:

G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine, 36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine.

E-mail: tatar@imp.kiev.ua (with subject beginning by word 'nano'). Fax: +380 44 4242561.

After receiving of banker's order, the Editorial Board will send the guarantee letter to the subscriber's address for mailing the collected scientific transactions for a corresponding term.

Editorial Board of this edition hopes for effective co-operation with its present and future readers and asks to promote the maximum information about its contents to persons and organizations concerned.

ISSN 1816-5230. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2020

Х

#### ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ

Сборник научных трудов «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» (ННН) публикует ещё неопубликованные и не находящиеся на рассмотрении для опубликования в иных изданиях научные обзоры и оригинальные статьи, содержащие и характеризующие результаты экспериментальных и теоретических исследований в области физики, химии, методов синтеза, обработки и диагностики наноразмерных систем и наномасштабных материалов: кластеров, наночастиц, нанотрубок, нанокристаллов и наноструктур (апатитоподобных и др. биосистем, аморфных и коллоидных наноразмерных систем, наноструктурных плёнок и покрытий, нанопорошков и т.д.).

Статьи публикуются на одном из двух языков: английском или украинском.

Статьи, в оформлении которых не соблюдены следующие правила для публикации в ННН, возвращаются авторам без рассмотрения по существу. (Датой поступления считается день повторного представления статьи после соблюдения указанных ниже правил.)

**1. Статья должна быть подписана** всеми авторами (с указанием их адресов электронной почты); следует указать фамилию, имя и отчество автора, с которым редакция будет вести переписку, его почтовый адрес, номер телефона (факса), адрес электронной почты.

2. Изложение должно быть ясным, структурированным (разделами «1. Введение», «2. Экспериментальная/Теоретическая методика», «3. Результаты и их обсуждение», «4. Выводы», «Цитированная литература»), сжатым, без длинных введений, отступлений и повторов, дублирования в тексте данных таблиц, рисунков и подписей к ним. Аннотация и раздел «Выводы» должны не дублировать друг друга. Числовые данные следует приводить в общепринятых единицах.

3. Объём статьи должен быть не более 5000 слов (с учётом основного текста, таблиц, подписей к рисункам, списка литературы) и 10 рисунков. Вопросы, связанные с публикацией научных обзоров (не более 9000 слов и 30 рисунков), решаются редколлегией ННН на основании предварительно предоставленной авторами расширенной аннотации работы.

4. В редакцию предоставляется 1 экземпляр рукописи с иллюстративным материалом, напечатанный на бумаге формата А4 через двойной интервал в один столбец с одной стороны листа.

5. В редакцию обязательно предоставляется (по e-mail или на компакт-диске) файл рукописи статьи, набранный в текстовом редакторе Microsoft Word 2003, 2007 или 2010 с названием, состоящим из фамилии первого автора (латиницей), например, Smirnov.doc.

6. Печатный вариант рукописи и её электронная версия должны быть идентичными и содержать 5-7 индексов PACS (в последней редакции 'Physics and Astronomy Classification Scheme 2010' http://publishing.aip.org/publishing/pacs/pacs-2010-regular-edition) и аннотацию (200-250 слов) статьи (вместе с 5-6 ключевыми словами). Тексты украиноязычных статей должны также содержать заглавие статьи (вместе со списком авторов и адресами соответствующих учреждений), расширенную аннотацию (300-350 слов), ключевые слова, заголовки таблиц и подписи к рисункам на английском языке. Кроме того, содержания аннотаций на украинском и английском языках должны быть идентичными по смыслу.

7. Рисунки (только черно-белые или полутоновые с градацией серого) предоставляются на отдельных листах с указанием номера рисунка и фамилии первого автора. Все рисунки должны быть дополнительно представлены в виде отдельных файлов (предпочтительно в графических форматах TIFF, EPS или JPEG) с названиями, состоящими из фамилии первого автора (латиницей) и номера рисунка, например, Smirnov\_fig2a.tiff. Качество иллюстраций (в том числе полутоновых) должно обеспечивать их воспроизведение с разрешением 300-600 точек на дюйм. Дополнительно рисунки предоставляются в формате программы, в которой они создавались.

8. Надписи на рисунках (особенно на полутоновых) надо по возможности заменить буквенными обозначениями (набранными на контрастном фоне), а кривые обозначить цифрами или различного типа линиями/маркерами, разъясняемыми в подписях к рисункам или в тексте. На графиках все линии/маркеры должны быть чёрного цвета и достаточных толщин/размеров для качественного воспроизведения в уменьшенном в 2–3 раза виде (рекомендуемая ширина рисунка — 12,7 см). Снимки должны быть чёткими и контрастными, а надписи и обозначения должны не закрывать существенные детали (для чего можно использовать стрелки). Вместо указания в подтекстовке увеличения при съёмке желательно проставить масштаб (на контрастном фоне) на одном из идентичных снимков. На графиках подписи к осям, выполненные на языке статьи, должны содержать обозначения (или наименования) откладываемых величии и через запятую их единицы измерения.

9. Формулы в текст необходимо вставлять с помощью редактора формул MathType, полностью совместимого с MS Office 2003, 2007, 2010.

10. Рисунки, а также таблицы и подстрочные примечания (сноски) должны иметь сплошную нумерацию по всей статье.

11. Ссылки на литературные источники следует давать в виде порядкового номера, напечатанного в строку в квадратных скобках. Список литературы составляется в порядке первого упоминания источника. Примеры оформления ссылок приведены ниже; просим обратить внимание на порядок следования инициалов и фамилий авторов, библиографических сведений и на разделительные знаки, а также на необходимость указания всех соавторов цитированной работы и (в конце каждой ссылки) её цифрового идентификатора DOI, если таковой имеется у соответствующей пуб-

ISSN 1816-5230. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2020

XI

ликации (и указан на её интернет-странице издательства):

1. T. M. Radchenko and V. A. Tatarenko, Usp. Fiz. Met., 9, No. 1: 1 (2008) (in Ukrainian). https://doi.org/10.15407/ufm.09.01.001

2. T. M. Radchenko, A. A. Shylau, and I. V. Zozoulenko, Phys. Rev. B, 86: 035418 (2012). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.035418

3. A. Meisel, G. Leonhardt, and R. Szargan, Röntgenspektren und Chemische Bindung [X-Ray Spectra and Chemical Bond] (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G.: 1977) (in German).

4. J. M. Ziman, Printsipy Teorii Tvyordogo Tela [Principles of the Theory of Solids] (Moscow: Mir: 1974) (Russian translation).

5. M. A. Stucke, D. M. Dimiduk, and D. M. Hazzledine, High Temperature Ordered Intermetallic Alloys. V (Eds. I. Baker and R. Darolia) (Pittsburgh, PA, USA: MRS: 1993), p. 471. 6. Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables (Eds.

M. Abramowitz and I. A. Stegun), Nat'l Bureau of Standards. Appl. Math. Ser. Vol. 55 (Washington, D.C.: U.S. Govt. Printing Office: 1964).
7. B. B. Karpovych and O. B. Borovkoff, Proc. of Symp. 'Micromaterials Engineering' (Dec. 25–31,

1999) (Kiev: RVV IMF: 2000), vol. 2, p. 113 (in Russian).

8. Т. M. Radchenko, Vplyv Uporiadkuvannya Defektnoyi Struktury на Transportni Vlastyvosti Zmishanykh Krystaliv [Influence of Ordering of the Defect Structure on Transport Properties of the Mixed Crystals] (Thesis of Disser. for Dr. Phys.-Math. Sci.) (Kyiv: G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U.: 2015) (in Ukrainian).

9. E. M. Gololobov, V. B. Shipilo, N. I. Sedrenok, and A. I. Dudyak, Sposob Polucheniya Karbonitridov Metallov [Production Method of Metal Carbonitrides], Authors' Certificate 722341 SSSR (Published November 21, 1979) (in Russian).

10. V. G. Trubachev, K. V. Chuistov, V. N. Gorshkov, and A. E. Perekos, Sposob Polucheniya Metallicheskikh Poroshkov [The Technology of Metallic Powder Production]: Patent 1639892 SU. MKI, B22 F9/02, 9/14 (Otkrytiya i Izobreteniya, 34, No. 13: 11) (1991) (in Russian).

11. Yu. M. Koval' and V. V. Nemoshkalenko, O Prirode Martensitnykh Prevrashchenij [On the Nature of Martensitic Transformations] (Kyiv: 1998) (Prepr./N.A.S. of Ukraine. Inst. for Metal Physics. No. 1, 1998) (in Russian).

Следует применять общепринятые сокращения названий журналов и сборников трудов:  $\label{eq:http://www.cas.org/content/references/corejournals; http://rmp.aps.org/files/rmpguapb.pdf; http://images.webofknowledge.com/WOK46P9/help/WOS/A_abrvjt.html; \\$ 

http://www.ams.org/msnhtml/serials.pdf

Обязательным требованием является предоставление дополнительного списка цитированной литературы (References) в латинской транслитерации (система BGN/PCGN; рекомендуемые транслитераторы: http://www.slovnyk.ua/services/translit.php; http://ru.translit.net/?account=bgn). После транслитерированных названий книг, диссертаций, патентов и пр. надо приводить в квадратных скобках их англоязычный перевод. При транслитерации статей из ННН надо использовать написание Ф.И.О. авторов, привелённое только в англоязычном оглавлении соответствующего выпуска, и официальное транслитерированное название сборника (см. также сайт).

12. Корректура авторам может быть выслана электронной почтой в виде pdf-файла. На проверку корректуры авторам отводятся 5 рабочих дней, начиная со дня, следующего за датой отправки корректуры. По истечении указанного срока статья автоматически направляется в печать. Исправления следует отметить и прокомментировать в самом pdf-файле либо оформить в виде перечня исправлений и переслать (от имени уполномоченного представителя коллектива авторов) по электронной почте в адрес редакции.

Печатные версии рукописи направляются непосредственно в редакцию ННН по почтовому адре-су: бульвар Акад. Вернадского, 36, каб. 210; 03142 Киев, Украина либо члену редакционной коллегии (состав редколлегии указан на 2-й странице обложки). Электронный вариант статьи направляется по e-mail: tatar@imp.kiev.ua (с темой, начинающейся словом 'nano').

В соответствии с договорённостью между редакцией ННН и учредителями сборника, редакция считает, что авторы, посылая ей рукопись статьи, передают учредителям и редколлегии право опубликовать эту рукопись на английском (украинском) языке, и просит авторов сразу прикладывать к рукописи

#### Соглашение о передаче авторского права

рукопись на английском (украинском) языке. Мы подтверждаем, что эта публикация не нарушает авторского права других лиц или организаций.

Подписи авторов: (Ф.И.О., дата, адрес, тел., e-mail) При этом за авторами сохраняются все остальные права как собственников этой рукописи. Авторы могут получить опубликованный выпуск со своей статьёй в редакции сборника по вышеуказанному адресу (тел. №№: +380 44 4229551, +380 44 4249042, +380 44 4241221), а также загрузить pdf-файл статьи с сайта сборника: http://www.imp.kiev.ua/nanosys/ru/articles/index.html.

ISSN 1816-5230. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2020

XII

#### **INFORMATION FOR CONTRIBUTORS**

**Submission of Manuscripts:** Papers should be sent to the Executive Managing Editor, Editorial Office, Institute for Metal Physics, N.A.S.U., 36 Academician Vernadsky Boulevard, UA-03142 Kyyiv, Ukraine. Manuscripts may also be submitted to a member of the Editorial Advisory Board or to the appropriate Editorial Board Member who is familiar with the research presented.

Submission of a paper to 'Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii' (i.e., 'Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies') will be taken to imply that it represents <u>original</u> work not previously published, it is not being considered for publication elsewhere, and if accepted for publication, it will not be published in the same language without the consent of the Editors and Publisher. It is a condition of acceptance by the Editor of a typescript for publication that the Publishers acquire automatically the copyright in the typescript throughout the world.

Scope of the Collected Scientific Transactions: 'Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii' (i.e., 'Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies'—NNN) is the quarterly multidisciplinary peerreviewed collected scientific transactions, which publish high-quality work on all aspects of nanoscience and nanotechnology. Currently, transactions stand alone in serving the 'nano' community in providing up-to-date information on all developments and progresses being made in nanoscience and nanotechnology and the future predictions for this extraordinary technology. The topics covered by the transactions relate to all 'nano' related areas of the latest research and recent development works including nanomaterials, characterization tools, fabrication methods, numerical simulation, and theory as well as discussions in the field of nanoscience and technology ranging from basic aspects of the science of nanoscale systems and materials to practical applications of such systems and materials ranging from civil engineering to advanced molecular electronics so promising to transform our everyday technology as well as basic economics. The subjects covered include the following: 1. physical sciences; 2. chemical sciences; 3. life sciences; 4. theoretical and computational science and engineering.

Language: The language of publication may be English or Ukrainian.

Abstract: Each paper requires an English abstract of 300-350 words summarizing the significant coverage and findings.

Keywords and PACS numbers: Up to six keywords and PACS numbers reflecting the content of the contribution should be supplied (see 'Physics and Astronomy Classification Scheme 2010' at http://publishing.aip.org/publishing/pacs/pacs-2010-regular-edition).

Manuscript Preparation: Papers should be typed (in duplicate) with double spacing and wide margins on good quality paper (A4 size). The length of original contributions should not in general exceed 5000 words and 10 figures, and subject review articles should not exceed 9000 words and 30 figures, including tables and diagrams. Authors are urged to arrange the subject matter clearly under headings such as: 1. Introduction, 2. Experimental/Theoretical Details, 3. Results, 4. Discussion, 5. Conclusion, References. Subsections should be identified with section and subsection numbers (such as 6.1. Second-Value Subheading).

**References and Notes:** Notes are indicated in the text by consecutive superior Arabic numbers (without parentheses). References should be numbered consecutively (in square brackets) throughout the text. The full list should be collected and typed at the end of the paper in numerical order. Listed references should be completed in all details including **DOI** (if available) but excluding article titles in journals. <u>All authors'</u> initials should precede their surnames. Examples of references preparation:

1. T. M. Radchenko and V. A. Tatarenko, Usp. Fiz. Met., 9, No. 1: 1 (2008) (in Ukrainian). https://doi.org/10.15407/ufm.09.01.001

2. T. M. Radchenko, A. A. Shylau, and I. V. Zozoulenko, *Phys. Rev. B*, 86: 035418 (2012). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.035418

3. A. Meisel, G. Leonhardt, and R. Szargan, *Röntgenspektren und Chemische Bindung* [X-Ray Spectra and Chemical Bond] (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G.: 1977) (in German).

4. J. M. Ziman, *Printsipy Teorii Tvyordogo Tela* [Principles of the Theory of Solids] (Moscow: Mir: 1974) (Russian translation).

5. M. A. Stucke, D. M. Dimiduk, and D. M. Hazzledine, *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys. V* (Eds. I. Baker and R. Darolia) (Pittsburgh, PA, USA: MRS: 1993), p. 471.

6. Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables (Eds. M. Abramowitz and I. A. Stegun), Nat'l Bureau of Standards. Appl. Math. Ser. Vol. 55 (Washington, D.C.: U.S. Govt. Printing Office: 1964).

7. B. B. Karpovych and O. B. Borovkoff, *Proc. of Symp. 'Micromaterials Engineering' (Dec. 25–31, 1999)* (Kiev: RVV IMF: 2000), vol. 2, p. 113 (in Russian).

8. Т. М. Radchenko, Vplyv Uporyadkuvannya Defektnoyi Struktury на Transportni Vlastyvosti

ISSN 1816-5230. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2020 XIII

Zmishanykh Krystaliv [Influence of Ordering of the Defect Structure on Transport Properties of the Mixed Crystals] (Thesis of Disser. for Dr. Phys.-Math. Sci.) (Kyiv: G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U.: 2015) (in Ukrainian).

9. E. M. Gololobov, V. B. Shipilo, N. I. Sedrenok, and A. I. Dudyak, *Sposob Polucheniya Karbonitridov Metallov* [Production Method of Metal Carbonitrides], Authors' Certificate 722341 SSSR (Published November 21, 1979) (in Russian).

10. V. G. Trubachev, K. V. Chuistov, V. N. Gorshkov, and A. E. Perekos, *Sposob Polucheniya Metallicheskikh Poroshkov* [The Technology of Metallic Powder Production]: Patent 1639892 SU. MKI, B22 F9/02, 9/14 (Otkrytiya i Izobreteniya, **34**, No. 13: 11) (1991) (in Russian).

11. Yu. M. Koval' and V. V. Nemoshkalenko, O Prirode Martensitnykh Prevrashchenij [On the

Nature of Martensitic Transformations] (Kyiv: 1998) (Prepr./N.A.S. of Ukraine. Inst. for Metal Physics. No. 1, 1998) (in Russian).

Journal title abbreviations should conform to generally accepted styles:

http://www.cas.org/content/references/corejournals; http://rmp.aps.org/files/rmpguapb.pdf; http://images.webofknowledge.com/WOK46P9/help/WOS/A\_abrvjt.html; http://www.ams.org/msnhtml/serials.pdf

Equations and Formulae: Formulas in the text should be inserted by MathType, which is fully compat-

ible with MS Office 2003, 2007, 2010.

Tables: Number tables consecutively with a abic numerals and give a clear descriptive caption at the top.

**Figures:** All figures should be numbered with consecutive arabic numerals, have descriptive captions and be mentioned in the text. Keep figures separate at the end of the text and clearly label each figure with author's name and figure number. The labels at axis should contain the designation (or notation) of quantities and their units.

**Preparation:** Figures submitted (<u>black-and-white or greyscale</u> strongly recommended) must be of a high enough standard for reproduction with 300–600 dpi resolution (including half-tone illustrations). Redrawing or retouching of unusable figures will be charged to the authors.

**Colour Plates:** Whenever the use of colour is an integral part of the research, or where the work is generated in colour, the Transactions will publish the colour illustrations with charge to the author. Reprints in colour will carry a surcharge. Please write to the Publisher for details.

**Submission of Electronic Text:** Authors should also submit papers by e-mail or on a CD (in addition to hard copy with figures). The file should be saved in the native formats of the Microsoft Word 2003, 2007 or 2010 with a name consisting the name of the first author, for example, Smirnov.doc. The electronic form of figures (graphics files in <u>TIFF, EPS or JPEG</u> formats preferably and with name consisting the name of the first author should be planned so that they reduce to 12.7 cm column width (or less), and keep them separate from the text file. It is necessary to submit additionally all the **figures** within the format of the program, in which they were created.

**Proofs:** In a special emergency, contributors may receive page proofs for correction by e-mail as a PDF document. In that case, these must be returned to Kyyiv office (tatar@imp.kiev.ua) with subject beginning by word 'nano' within 120 hours of receipt.

Page Charges: There are no page charges to individuals or institutions.

**Reprints:** Hard-copy reprints provided to the first-named author of each paper may be ordered by completing the appropriate form sent with proofs. Authors can de-archive a PDF version of their published article from Editorial Office site: http://www.imp.kiev.ua/nanosys/ru/articles/index.html.

**Further Information:** All questions arising after the acceptance of manuscripts, especially those relating to reprints, should be directed to Executive Managing Editor, Editorial Office, G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U., 36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyyiv, Ukraine. Fax: +380 44 4242561, e-mail: tatar@imp.kiev.ua (with subject beginning by word 'nano'). We ask the authors to apply with their manuscript

#### **Copyright Transfer Agreement**

We, the undersigned authors of the manuscript '

transfer to the founders and the Editorial Board of the collected scientific transactions 'Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii' the right to publish this manuscript in English language (or in the Ukrainian translation). We confirm that publication of this manuscript <u>will not</u> infringe a copyright of other persons or organizations. Author(s):

(Last Name, First Name, Affiliation)	
Correspondence Address:	
Phone and e-mail:	
(Signature)	(Date)

XIV

ISSN 1816-5230. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2020

# ИЗДАТЕЛЬСКАЯ ЭТИКА

#### И ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ НЕДОБРОСОВЕСТНОЙ ПРАКТИКИ ПУБЛИКАЦИЙ

Редакционная коллегия сборника научных трудов «*Наносистеми, наноматеріали, наноте хнології»* следует этическим нормам, принятым международным научным сообществом, и делает всё для предотвращения любых нарушений их. В своей деятельности редакция опирается на рекомендации Комитета по этике научных публикаций (http://publicationethics.org).

#### Обязанности редакции

- Все представленные статьи рецензируются экспертами в данной области.
- При рассмотрении статьи учитываются её соответствие предметной области, обоснованность, значимость, оригинальность, читабельность и язык.
- По результатам рецензирования статья может быть принята к опубликованию без доработки, принята с доработкой или отклонена.
- Отклонённые статьи повторно не рецензируются.
- Статьи могут быть отклонены без рецензии, если они очевидным образом не подходят для публикации.
- Редакция принимает решение о публикации, руководствуясь политикой журнала, с учётом действующего законодательства в области авторского права.
- Не допускается к публикации информация, если имеется достаточно оснований полагать, что она является плагиатом.

При наличии каких-либо конфликтов интересов (финансовых, академических, личных) все участники процесса рецензирования должны сообщить об этом редколлегии. Все спорные вопросы рассматриваются на заседании редколлегии.

Принятые к опубликованию статьи размещаются в открытом доступе на сайте сборника; авторские права сохраняются за авторами.

#### Этические принципы в деятельности рецензентов

- Рецензенты оценивают статьи по их содержанию, безотносительно к национальности, полу, сексуальной ориентации, религиозным убеждениям, этнической принадлежности или политическим убеждениям авторов.
- Сотрудники редакции не должны сообщать какую-либо информацию о поступивших статьях лицам, не являющимся рецензентами, авторами, сотрудниками редакции и издательства.
- Рецензии должны быть проведены объективно. Персональная критика автора неприемлема. Рецензенты обязаны обосновывать свою точку зрения чётко и объективно.
- Рецензирование помогает издателю принимать решение и посредством сотрудничества с рецензентами и авторами улучшить статью.
- Материалы, полученные для рецензии, являются конфиденциальными документами и рецензируются анонимно.
- Рецензент также обязан обращать внимание редактора на существенное или частичное сходство представленной статьи с какой-либо иной работой, с которой рецензент непосредственно знаком.

#### Принципы, которыми должны руководствоваться авторы научных публикаций

- Авторы статей должны представлять точный отчёт о выполненной работе и объективное обсуждение её значимости.
- Авторы статьи должны предоставлять достоверные результаты проведённого обзора и анализа исследований. Заведомо ошибочные или сфальсифицированные утверждения неприемлемы.
- Статья должна содержать достаточное количество информации для проверки и повторения экспериментов или расчётов другими исследователями. Мошеннические или заведомо неправдивые заявления приравниваются к неэтичному поведению и являются неприемлемыми.
- Авторы могут предоставлять оригинальные регулярные и обзорные работы. При использовании текстовой или графической информации, полученной из работ других лиц, обязательно необходимы ссылки на соответствующие публикации или письменное разрешение их автора.
- Подача статьи более чем в один журнал расценивается как неэтичное поведение и является неприемлемой.
- Авторство должно быть ограничено теми, кто внёс значительный вклад в концепцию, разработку, исполнение или интерпретацию заявленного исследования.
- Источники финансовой поддержки публикуемого исследования могут быть указаны.

ISSN 1816-5230. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2020

XV

# **PUBLICATION ETHICS**

#### AND MALPRACTICE STATEMENT

The Editorial Board of the Collected Scientific Transactions 'Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii' (i.e., 'Nanosystems, Nanomaterials, Nanotehnologies') follows ethics norms accepted by international scientific community and makes every endeavour to prevent any infringements of the norms. The Editorial Board follows the guidelines of the Committee on Publication Ethics (http://publicationethics.org).

#### **Duties of Editors**

- All submitted papers are subject to strict peer-review process by reviewers that are experts in the area of the particular paper.
- The factors, which are taken into account in reviewing process, are relevance, soundness, significance, originality, readability, and quality of language.
- The possible decisions include acceptance, acceptance with revisions, or rejection.
- If authors are encouraged to revise and resubmit a submission, there is no guarantee that the revised submission will be accepted.
- Rejected articles will not be re-reviewed.
- Articles may be rejected without review, if they are obviously not suitable for publication.
- The paper acceptance is constrained by such legal requirements as shall then be in force regarding libel, copyright infringement, and plagiarism.

When a conflict of interests arising, all the participants of reviewing process should inform the Editorial Board. All the contentions questions are considered in the Board meeting.

The accepted papers are allocated in open access on the journal site; copyrights reserved.

#### **Duties of Reviewers**

- The reviewers evaluate manuscripts for their intellectual content without regard to race, gender, sexual orientation, religious belief, ethnic origin, citizenship, or political philosophy of the authors.
- The staff must not disclose any information about a submitted manuscript to anyone other than the corresponding author, reviewers, other editorial advisers, and the Publisher, as appropriate.
- Reviews should be conducted objectively. Personal criticism of the author is inappropriate. Referees should express their views clearly with supporting arguments.
- Peer review assists the Publisher in making editorial decisions and through the editorial communications with the experts from the scientific board and the author may assist the author in improving the paper.
- Manuscripts received for review are treated as confidential documents and are reviewed by anonymous staff.
- A reviewer should also call to the Publisher's attention any substantial similarity or overlap between the manuscript under consideration and any other published paper of which they have personal knowledge.

#### **Duties of Authors**

- Authors of contributions and studies research should present an accurate account of the work performed as well as an objective discussion of its significance.
- A paper should contain sufficient details and references to permit others to replicate the work. Fraudulent or knowingly inaccurate statements constitute unethical behaviour and are unacceptable.
- The authors should ensure that they have written original regular or entirely review works, if the authors have used the work and/or words of others that this has been obligatory and appropriately cited or quoted.
- Submitting the same manuscript to more than one publication concurrently constitutes unethical publishing behaviour and is unacceptable.
- Authorship should be limited to those who have made a significant contribution to the conception, design, execution, or interpretation of the reported study.
- Sources of financial support for the reported results can be specified.

ISSN 1816-5230. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2020

XVI

PACS numbers: 81.16.Fg, 82.39.Jn, 83.80.Lz, 87.16.dp, 87.16.dr, 87.16.Tb, 87.19.Ff

# The Change in the Biochemical Parameters of the Rat Blood after Skeletal Muscle Injury with $C_{60}$ Fullerene Injection

D. M. Nozdrenko<sup>1</sup>, T. Yu. Matvienko<sup>1</sup>, O. V. Vygovska<sup>2</sup>, K. I. Bogutska<sup>1</sup>, P. Yu. Drozd<sup>3</sup>, and Yu. I. Prylutskyy<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Taras Shevchenko National University of Kyiv, Volodymyrska Str., 64, UA-01601 Kyiv, Ukraine <sup>2</sup>Bogomolets National Medical University of Kyiv, Taras Shevchenko Blvd., 13, UA-01601 Kyiv, Ukraine <sup>3</sup>National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine, Heroiv Oborony Str., 15, UA-03041 Kyiv, Ukraine

The biochemical markers as creatinine, creatine phosphokinase, lactic acid and lactate dehydrogenase, thiobarbituric acid reactive substances, hydrogen peroxide, reduced glutathione, and catalase activity are analysed in rat blood after skeletal muscle (*soleus muscle*) injury and with aqueous colloidal solution of C<sub>60</sub>-fullerenes' application. As shown, 1 mg per kg of animal weight is the most optimal therapeutic dose of C<sub>60</sub>-fullerene intramuscular injection to restore muscle functioning after injury. The studied rats' blood biochemical parameters positive changing compared to the control confirms the watersoluble C<sub>60</sub>-fullerenes effectiveness, as powerful antioxidants, to correct muscular system pathological conditions from trauma.

Проаналізовано рівні таких біохемічних показників крові щурів як креатинін, креатинфосфокіназа, молочна кислота та лактатдегідрогеназа, реактивні речовини тіобарбітурової кислоти, пероксид водню, відновлений глутатіон та активність каталази після травматичного пошкодження скелетного м'яза (soleus muscle) за дії водного колоїдного розчину  $C_{60}$ -фуллеренів. Встановлено, що 1 мг на кг маси тварини є найоптимальнішою терапевтичною дозою внутрішньом'язового введення  $C_{60}$ -фуллерену для відновлення активного функціонування м'яза після травми. Позитивна зміна досліджуваних біохемічних показників крові піддослідних щу-

449

рів порівняно з контролем підтверджує ефективність водорозчинних С<sub>60</sub>фуллеренів, як потужних антиоксидантів, кориґувати патологічні стани м'язової системи, що виникають за травм.

Key words:  $C_{60}$  fullerene, muscle trauma, dynamics of muscle contraction, biochemical analysis of blood, rats.

Ключові слова: С<sub>60</sub>-фуллерен, м'язова травма, динаміка м'язового скорочення, біохемічна аналіза крові, щури.

(Received 6 April, 2020)

# **1. INTRODUCTION**

Understanding the mechanisms of muscle injury development at the molecular, cellular and tissue levels underlies their specific therapy, in particular, is of great importance for the development and application of new drugs with effective anti-inflammatory activity. Once the muscle injury has been initiated, the inflammatory process begins with damage to the integrity of muscle tissue and sarcolemma. This leads to extracellular calcium entry into damaged cells, calcium-dependent proteases and phospholipases activation, which in turn activate calcium-dependent necrosis [1]. As a result, the muscle fibres are in an overstressed state. Proteins that get into blood from damaged tissue, in particular creatine kinase, present in the cytosol of muscle cells and usually appear only in blood samples after mechanical stress or muscle degenerative diseases [2]. As a result, muscle tissue loses its ability to generate and retain the contraction force.

Usually, mechanical injuries cause damage to the connective tissue, which results in necrosis, hematoma and inflammatory processes [3]. Effective regeneration ensures optimal muscle regeneration over time so that it can resume its optimal functional activity. At the same time, exacerbation of inflammatory reaction worsens muscle recovery and leads to pathological displacement of homeostasis [4].

It is known that, because of muscle injury, products of incomplete oxygen oxidation (reactive oxygen species (ROS)) are formed: free radicals, oxygen ions, etc. [5]. It has been shown that lipid peroxidation (LPO) reduces the content of unsaturated fatty acids and forms various fatty acid derivatives, in particular such metabolites as malondialdehyde and hydroperoxide [6]. Excessive accumulation of ROS (oxidative stress) leads to serious functional disorders, because different components of cells are damaged [6]. An example is LPO of biological membranes, contributing to the disturbance of their structure and increasing permeability [7]. Cell protection against such damages is provided by the antioxidant system. Recently the influence of exogenous antioxidants on various manifestations of ROS in muscle tissues has been intensively studied [8–10]. Therefore, Mach *et al.* [8] used a pycnogenol as an antioxidant. It has been found that its use is accompanied by an increase in the level of both oxidized and reduced  $NAD^+$  in the blood serum, as well as increased muscle endurance.

The ability of  $C_{60}$  fullerenes and their derivatives to inactivate ROS was first demonstrated by Krustic *et al.* [11]. It has been shown that  $C_{60}$  fullerene is more effective than a natural antioxidant—vitamin E in preventing LPO, preventing damage to membrane integrity, and thus contributing to the maintenance of membrane potential. Water-soluble  $C_{60}$  fullerenes show dose-dependent protective effect against skeletal muscle ischemic pathologies [12–14].

Experimental data show that water-soluble  $C_{60}$  fullerenes at low concentrations do not have toxic effects *in vitro* and *in vivo* systems [15, 16]. Thus, toxic effects of aqueous colloidal solutions of  $C_{60}$  fullerenes *in vivo* experiments are not detected at total doses up to 25 mg/kg [17]. It has been established that intra-abdominal injection of  $C_{60}$  fullerenes (2.5 g/kg) during 8 weeks into mice does not lead to death of animals or disturbance in their behaviour [18].

So, water-soluble  $C_{60}$  fullerenes do not cause acute and chronic toxicity in normal cells, at least at low concentrations, which contributes to the potential possibility of their biomedical application. Considering the accumulated data on the powerful antioxidant properties of  $C_{60}$ fullerenes [19, 20], it is important to study their influence on the course of free-radical oxidation processes in damaged skeletal muscles.

# 2. EXPERIMENTAL

# 2.1. Animals

For experimental studies, 30 male rats of the Wistar inbred line at the age of 150 days were used. The research protocol was approved by the Commission on Bioethics of ESC "Institute of Biology and Medicine", according to the rules of the "European Convention for the Protection of Vertebrate Animals Used for Experimental and Other Scientific Purposes" and the norms of biomedical ethics, according to the Law of Ukraine No.: 3446-IV 21.02.2006, Kyiv, "On protection of animals from cruelty" with medical and biological research.

To register the skeletal muscle contraction force, an original strain gauge device created at the Department of Biophysics and Medical Informatics of the ESC "Institute of Biology and Medicine" was used. The device is a complex consisting of the following components: force and length sensors, synchronous pulse generator, thermal control system, oscilloscopes, ACC-CAC complex [21]. The muscle was stimulated by electric pulses of rectangular form with the duration of 2 ms, which were formed by pulse generator controlled by ACC through platinum electrodes. The duration of the stimulation signal was 6 s [22].

Anaesthesia of animals was performed by intra-abdominal administration of nembutal (40 mg/kg). The muscle injury was caused mechanically by clutching the muscle for 1 min at an applied pressure of  $3.5 \text{ kg/cm}^2$  [23]. The technique of Crush Syndrome was applied, which led to the systemic manifestation of pathological changes in the skeletal muscle, in particular, the release of muscle cell components (creatine kinase, lactic acid, myoglobin, *etc.*) in the extracellular environment, which served as a marker of muscle injury.

# 2.2. Nanomaterials

An original method based on the transfer of  $C_{60}$  molecules from toluene into water with subsequent ultrasound treatment was used to produce a  $C_{60}$  fullerene aqueous solution ( $C_{60}$ FAS) [24, 25]. The obtained  $C_{60}$ FAS is a typical colloidal solution containing both single  $C_{60}$  molecules (~ 0.72 nm) and their nanoaggregates 1.2–100 nm in size. In addition,  $C_{60}$ FAS was stable for 12 months at +4°C.

 $C_{60}$ FAS was administered once intramuscularly in a dose of 0.5, 1 or 2 mg per kg animal weight.

# 2.3. Biochemical Analysis

The level of enzymes content in the blood of experimental animals, as markers of muscle injury, was determined using clinical diagnostic equipment—a haemoanalyser [26].

# 2.4. Statistical Analysis

The statistical processing of the results was carried out using the methods of variation statistics using the Origin 9.4 software. Biochemical data are expressed as the means  $\pm$ SEM for each group. The differences among experimental groups were detected by one-way ANOVA followed by Bonferroni's multiple comparison tests. Values of p < 0.05 were considered significant.

## **3. RESULTS AND DISCUSSION**

Figure 1 shows mechanograms of the injured *musculus soleus* contraction by electrostimulatory irritation lasting 6 s. It can be concluded that *muscle soleus* dysfunction after the initiation of its injury leads to the complete inability of the muscle to maintain a constant value of force during tetanic contraction. After the therapeutic application of  $C_{60}FAS$ , the dynamics of muscle contraction tended to increase the maximum power responses of the muscle. As can be seen, the injection of  $C_{60}FAS$  in a dose of 0.5 mg/kg has almost no effect on the power response of the damaged muscle; with increasing the dose of  $C_{60}FAS$  to 1 mg/kg, the muscle response rate increases by almost 17%. Finally, as the dose of  $C_{60}FAS$  increases up to 2 mg/kg the muscle contraction force continues to increase, but no more than 6%. Therefore, an increase in the effective dose of  $C_{60}FAS$  from 1 to 2 mg/kg (for 100%) leads to a negligible therapeutic effect.

Changes of animal blood biochemical indicators in the development of inflammatory process after the initiation of muscle injury allow us to assess the therapeutic effect of the applied drug on the studied pathology.

Selected blood parameters have a pronounced upward tendency in the inflammatory process development in damaged muscle tissue. One of the well-known markers of pathological processes in skeletal muscle is changes in concentration of creatine phosphokinase—an enzyme from the skeletal muscle energy supply system, which catalyses the transfer of phosphate group from ATP to creatine molecule with the formation of high-energy product—creatine phosphate, which is used by the body as an energy substance with increased physical activity. Creatine phosphokinase is an enzyme that is present in high concentrations in skeletal muscles. In case of mechanical muscle damage, the release of the enzyme from the cells is observed and, consequently, the increased activity of creatine kinase in the blood. The increase of creatine phosphokinase fraction by induction of muscle injury (Fig. 2) from 500 (norm) to 2700 Units/l is the result of nonspecific physiological destruction of myocytes with partial yield of enzymes in the extracellular space [27]. However, with intramuscular injection of  $C_{60}$ FAS at the doses of 0.5, 1 and 2 mg/kg (Fig. 2) the level of creatine phosphokinase decreases to 2480, 2120 and 20180 Units/l, respectively. It



Fig. 1. *Musculus soleus* force contraction curves, induced by 50 Hz stimulation and 6 s duration, 1 h after initiation of muscle injury (control) and with  $C_{60}FAS$  injections at 0.5, 1 and 2 mg/kg, respectively: injury+ $C_{60}$  0.5 mg/kg, injury+ $C_{60}$  1 mg/kg and injury+ $C_{60}$  2 mg/kg.



Fig. 2. Changes in creatinine, lactate dehydrogenase, creatine phosphokinase and lactic acid activity in rat blood after induced muscle injury with  $C_{60}FAS$  injections at doses of 0.5, 1 and 2 mg/kg, respectively: injury+ $C_{60}$  0.5 mg/kg, injury+ $C_{60}$  1 mg/kg and injury+ $C_{60}$  2 mg/kg; \*p < 0.05 compared with norm group; \*\*p < 0.05 regarding the injury group.

is important to note that with a 2-fold increase in dose (from 1 to 2 mg/kg), the creatine phosphokinase level decreased only by 7%. This is an indication of the minor therapeutic effects of  $C_{60}FAS$  in this case.

The change of lactate dehydrogenase level (Fig. 2)—an enzyme that catalyses oxidation of lactic acid (the end product of glucose metabolism in cells during prolonged physical activity) allows to estimate the state of functional activity of injured muscle [28]. The increase in the enzyme activity from 210 (norm) to 900 Units/l (after injury) is evidence of the development of significant dysfunctions of the separate neuromuscular system associated with the development of inflammatory process. With the C<sub>60</sub>FAS intramuscular administration in doses of 0.5, 1 and 2 mg/kg, a lactate dehydrogenase activity was reduced to 870, 790 and 680 Units/l, respectively. As one can see, with a 2-fold increase in the C<sub>60</sub>FAS dosage (from 1 to 2 mg/kg) the activity of this enzyme changed only by 8%.

In musculus soleus, as in muscle with high levels of myoglobin, most

metabolic and biochemical processes occur under anaerobic conditions, regarding that, muscle accumulates a large amount of lactate, which does not have time to oxidize behind long-term muscle stimulation. An increase in lactic acid levels in the active muscle indicates that its intake to the cells exceeds oxidation and withdrawal levels. The increase of lactate dehydrogenase fraction in the blood is the result of both physiological destruction of myocytes and increase of lactate content in long-term muscle activation [29]. The decrease of this enzyme from intramuscular therapeutic administration of  $C_{60}FAS$  indicates both a decrease in mechanical damage to muscle fibres and a decrease in lactate concentration in the muscular system as a whole.

Changes in the level of creatinine, a product formed in muscles when intramuscular structures are destroyed, allow us to estimate the level of myocyte damage. From Figure 2, one can see that this indicator increases from 50 (norm) to 250  $\mu$ M/l (after injury). The protective effect on these processes of C<sub>60</sub> fullerene, in contrast to previous indicators, is shown at all three concentrations used. The reduction of creatinine was 230, 200 and 180  $\mu$ M/l at C<sub>60</sub>FAS doses of 0.5, 1 and 2 mg/kg, respectively. So, C<sub>60</sub> fullerenes effectively protect the membranes of skeletal muscle cells from non-specific free-radical damage, absorbing ROS in the concentration dependence.

Biochemical tests revealed an increase in the secondary products of LPO and changes in the level of endogenous antioxidants in rat blood after muscle injury. The obtained data clearly demonstrate increased levels of peroxidation marker and oxidative stress TBARS (thiobarbituric acid reactive substances) and  $H_2O_2$  (hydrogen peroxide) after muscle injury (Fig. 3): this increase was statistically significant and was 332% (p < 0.05) for TBARS and 380% (p < 0.05) for  $H_2O_2$  in relation to the intact muscle (norm). At the same time, endogenous antioxidants were activated in the injured muscle: the level of GSH (reduced glutathione) tripled (p < 0.05) and the activity of the enzyme CAT (catalase) increased significantly (Fig. 3).

After therapeutic injections of  $C_{60}$  fullerenes, a decrease in peroxidation and oxidative stress markers was revealed (Fig. 3). Thus, the CAT activity was reduced from 4.5 (1.2 in norm) to 4.2, 4 and 3.8  $\mu$ M/min/ml for the introduction of  $C_{60}$ FAS in doses of 0.5, 1 and 2 mg/kg, respectively. The change in TBARS activity occurred within the following limits: from 7.8 (2.3 in norm) to 7.4, 6.2 and 6.1  $\mu$ M/ml for administration of  $C_{60}$ FAS in doses of 0.5, 1 and 2 mg/kg, respectively. The H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrations were characterized by the following values: 4.8 for injury (0.9 in norm) and 4.5, 4.2 and 4.1  $\mu$ M/ml for administration of  $C_{60}$ FAS in doses of 0.5, 1 and 2 mg/kg, respectively. Finally, the GSH activity was following: 6.3 for injury (1.9 in norm) and 5.8, 4.5 and 4.2  $\mu$ M/ml for administration of  $C_{60}$ FAS in doses, respectively. So, there is a clear tendency of described



Fig. 3. Indicators of pro- and antioxidant balance in rat blood after caused muscle injury. The CAT activity and concentrations of  $H_2O_2$ , TBARS and GSH indicated with  $C_{60}FAS$  injections in doses of 0.5, 1 and 2 mg/kg, respectively: injury+ $C_{60}$  0.5 mg/kg, injury+ $C_{60}$  1 mg/kg and injury+ $C_{60}$  2 mg/kg; \*p < 0.05 compared with norm group; \*\*p < 0.05 compared with injury group.

biochemical parameters to decrease by about 10-15% for the therapeutic introduction of water-soluble  $C_{60}$  fullerenes.

The results demonstrate compensatory activation of  $C_{60}$  fullerenes of the endogenous antioxidant system in response to long-term stimulation of the damaged muscle. Thus,  $C_{60}$  fullerene is able to prevent muscle dysfunction by keeping it within the physiological norm during the activation process.

Inflammatory processes occurring immediately after muscle injury are the source of ROS, which contributes to the intensification of LPO processes [30]. The presence of such metabolites usually prevents the muscles from performing their functions adequately and significantly increases their recovery time. Decrease in the content of these oxygen metabolites due to the therapeutic introduction of water-soluble  $C_{60}$ fullerenes allows improving the motor commands of the CNS in the muscular system and helps reduce inflammation [31].

So, positive changes of investigated biomechanical parameters of muscle contraction and biochemical parameters of rat blood under the therapeutic action of  $C_{60}FAS$  in a dose of 1 mg/kg indicate a high efficiency of the use of this substance in injured skeletal muscles antioxidant therapy.

### REFERENCES

- 1. S. Brickson, J. Hollander, D. T. Corr, L. L. Ji, and T. M. Best, *Med. Sci. Sports Exerc.*, **33**, No. 12: 2010 (2001); doi: 10.1097/00005768-200112000-00006.
- S. Carosio, M. G. Berardinelli, M. Aucello, and A. Musaro, *Ageing Res. Rev.*, 10, No. 1: 35 (2011); doi: 10.1016/j.arr.2009.08.001.
- D. V. Flores, C. Mejia Gomez, M. Estrada-Castrillon, E. Smitaman, and M. N. Pathria, *Radiographics*, 38, No. 1: 124 (2018); doi: 10.1148/rg.2018170072.
- 4. C. J. Mann, E. Perdiguero, Y. Kharraz, S. Aguilar, P. Pessina, A. L. Serrano, and P. Munoz-Canoves, *Skelet. Muscle*, 1, No. 1: 21 (2011); doi: 10.1186/2044-5040-1-21.
- D. G. Allen, G. D. Lamb, and H. Westerblad, *Physiol. Rev.*, 88, No. 1: 287 (2008); doi: 10.1152/physrev.00015.2007.
- 6. D. Martarelli and P. Pompei, J. Sports Med. Phys. Fitness., 49, No. 1: 122 (2009).
- 7. C. Richter, Chem. Phys. Lipids, 44: 175 (1987).
- J. Mach, A.W. Midgley, S. Dank, R. Grant, and D. J. Bentley, *Nutrients*, 2: 319 (2010); doi: 10.3390/nu2040481.
- Yu. I. Prylutskyy, I. V. Vereshchaka, A. V. Maznychenko, N. V. Bulgakova, O. O. Gonchar, O. A. Kyzyma, U. Ritter, P. Scharff, T. Tomiak, D. M. Nozdrenko, I. V. Mischenko, and A. I. Kostyukov, *J. Nanobiotechnol.*, 15: 8 (2017); doi: 10.1186/s12951-016-0246-1.
- I. V. Vereshchaka, N. V. Bulgakova, A. V. Maznychenko, O. O. Gonchar, Yu. I. Prylutskyy, U. Ritter, W. Moska, T. Tomiak, D. M. Nozdrenko, I. V. Mishchenko, and A. I. Kostyukov, *Front. Physiol.*, 9: 517 (2018); doi: 10.3389/fphys.2018.00517.
- 11. P. J. Krustic, E. Wasserman, P. N. Keizer, J. R. Morton, and K. F. Preston, *Science*, **254**, No. 5035: 1183 (1991).
- D. M. Nozdrenko, K. I. Bogutska, Yu. I. Prylutskyy, V. F. Korolovych, M. P. Evstigneev, U. Ritter, and P. Scharff, *Fiziol. Zh.*, 61, No. 2: 48 (2015); doi: 10.15407/fz61.02.048.
- D. M. Nozdrenko, S. Yu. Zay, O. P. Motuziuk, K. I. Bogutska, A. V. Ilchenko, and Yu. I. Prylutskyy, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, 16, No. 3: 585 (2018); https://doi.org/10.15407/nnn.16.03.585.
- 14. D. M. Nozdrenko, K. I. Bogutska, O. Yu. Artemenko, N. Ye. Nurishchenko, and Yu. I. Prylutskyy, *Nanosistemi*, *Nanomateriali*, *Nanotehnologii*, **16**, No. 4: 745 (2018); https://doi.org/10.15407/nnn.16.04.745.
- M. Tolkachov, V. Sokolova, V. Korolovych, Yu. Prylutskyy, M. Epple, U. Ritter, and P. Scharff, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, 47, Nos. 2–3: 216 (2016).

- S. V. Prylutska, A. G. Grebinyk, O. V. Lynchak, I. V. Byelinska,
   V. V. Cherepanov, E. Tauscher, O. P. Matyshevska, Yu. I. Prylutskyy,
   V. K. Rybalchenko, U. Ritter, and M. Frohme, *Fullerenes, Nanotubes, Carbon* Nanostruct., 27, No. 9: 715 (2019); doi: 10.1080/1536383X.2019.1634055.
- 17. J. Kolosnjaj, H. Szwarc, and F. Moussa, *Adv. Exp. Med. Biol.*, **620**: 168 (2007); doi: 10.1007/978-0-387-76713-013.
- N. Gharbi, M. Pressac, M. Hadchouel, H. Szwarc, S. R. Wilson, and F. Moussa, Nano Lett., 5, No. 12: 2578 (2005); doi: 10.1021/nl051866b.
- O. O. Gonchar, A. V. Maznychenko, N. V. Bulgakova, I. V. Vereshchaka, T. Tomiak, U. Ritter, Yu. I. Prylutskyy, I. M. Mankovska, and A. I. Kostyukov, Oxid. Med. Cell. Longev., 2018: 2518676 (2018); doi: 10.1155/2018/2518676.
- 20. C.A. Ferreira, D. Ni, Z. T. Rosenkrans, and W. Cai, *Nano Res.*, **11**: 4955 (2018); doi: 10.1007/s12274-018-2092-y.
- D. N. Nozdrenko, S. M. Berehovyi, N. S. Nikitina, L. I. Stepanova,
   T. V. Beregova, and L. I. Ostapchenko, *Biomed. Res.*, 29, No. 19: 3629 (2018).
- D. M. Nozdrenko, M. S. Miroshnychenko, V. M. Soroca, L. V. Korchinska, and D. O. Zavodovskiy, *Ukr. Biochem. J.*, 88, No. 2: 82 (2016); doi: 10.15407/ubj88.02.082.
- 23. Jd Souza and C. Gottfried, *J. Electromyogr. Kinesiol.*, 23, No. 6:1253 (2013); doi: 10.1016/j.jelekin.2013.07.009.
- A. Golub, O. Matyshevska, S. Prylutska, V. Sysoyev, L. Ped, V. Kudrenko, E. Radchenko, Yu. Prylutskyy, P. Scharff, and T. Braun, *J. Mol. Liq.*, 105, Nos. 2–3: 141 (2003).
- G. B. Skamrova, I. V. Laponogov, A. S. Buchelnikov, Y. G. Shckorbatov, S. V. Prylutska, U. Ritter, Y. I. Prylutskyy, and M. P. Evstigneev, *Eur. Biophys. J.*, 43, Nos. 6–7: 265 (2014).
- D. M. Nozdrenko, D. O. Zavodovsky, T. Yu. Matvienko, S. Yu. Zay, K. I. Bogutska, Yu. I. Prylutskyy, U. Ritter, and P. Scharff, *Nanoscale Res. Lett.*, 12: 115 (2017); doi: 10.1186/s11671-017-1876-4.
- 27. A. Elorriaga, J. Appl. Physiol., 78, No. 2: 702 (1995).
- J. Pettersson, U. Hindorf, P. Persson, T. Bengtsson, U. Malmqvist,
   V. Werkström, and M. Ekelund, Br. J. Clin. Pharmacol., 65, No. 2: 253 (2008).
- M. J. Gibala, J. D. MacDougall, M. A. Tatnopolsky, W. T. Stauber, A. Elorriaga, *J. Appl. Physiol.*, 78: 702 (1995); doi: 10.1152/jappl.1995.78.2.702.
- O. M. Khoma, D. A. Zavodovs'kyĭ, D. N. Nozdrenko, O. V. Dolhopolov, M. S. Miroshnychenko, and O. P. Motuziuk, *Fiziol. Zh.*, **60**, No. 1: 34 (2014); https://doi.org/10.15407/fz60.01.034.
- S. Yu. Zay, D. A. Zavodovskyi, K. I. Bogutska, D. N. Nozdrenko, and Yu. I. Prylutskyy, *Fiziol. Zh.*, 62, No. 3: 66 (2016); https://doi.org/10.15407/fz62.03.066.

© 2020 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 81.16.Fg, 82.39.-k, 87.14.-g, 87.15.R-, 87.16.Tb, 87.16.Uv, 87.19.Ff

# Халконові калікс[4]арени — супрамолекулярні сполуки, які модулюють електронно-транспортний ланцюг мітохондрій гладенького м'язу

Ю. В. Данилович<sup>1</sup>, Г. В. Данилович<sup>1</sup>, О. А. Єсипенко<sup>2</sup>, В. І. Кальченко<sup>2</sup>, С. О. Костерін<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут біохімії ім. О. В. Палладіна НАН України, вул. Леонтовича, 9, 01030 Київ, Україна <sup>2</sup>Інститут органічної хімії НАН України, вул. Мурманська, 5, 02660 Київ, Україна

Халконові калікс[4]арени С-138, С-137, С-1023 та С-1011 у концентрації 10 мкМ залежно від кількости халконових замінників гальмують окиснення NADH та FADH<sub>2</sub> в електронно-транспортному ланцюзі ізольованих мітохондрій гладенького м'яза матки. Калікс[4]арени С-1023 та С-1011, що мають 3 та 4 замінники відповідно, посилюють ґенерацію активних форм Оксиґену в мітохондріях. Гальмування окиснення NADH та FADH<sub>2</sub> в мітохондріях відображає можливість модуляції їхньої енергетики та, відповідно, функціонування Са<sup>2+</sup>-транспортувальних систем.

Chalcone calix[4]arenes C-138, C-137, C-1023, and C-1011 at a concentration of 10  $\mu$ M inhibit the oxidation of NADH and FADH<sub>2</sub> in the electron-transport chain of isolated uterine smooth-muscle mitochondria, depending on the amount of chalcone substitutes. Calix[4]arenes C-1023 and C-1011, having 3 and 4 substituents, respectively, enhance the generation of reactive oxygen species in the mitochondria. The inhibition of the NADH and FADH<sub>2</sub> oxidation in the mitochondria reflects the possibility of modulating their energy and, consequently, the functioning of Ca<sup>2+</sup>-transport systems.

Ключові слова: халконові калікс[4]арени, мітохондрії, активні форми Оксиґену, електронно-транспортний ланцюг, гладенький м'яз.

**Key words:** chalcone calix[4]arenes, mitochondria, reactive oxygen species, electron-transport chain, smooth muscle.

(Отримано 26 листопада 2019 р.)

459

#### 1. ВСТУП

Створення та підтримання трансмембранного електричного потенціялу на внутрішній мембрані мітохондрій внаслідок окиснення органічних субстратів і роботи електронно-транспортного ланцюга  $\epsilon$  одними з ключових ланок функціонування органел як Ca<sup>2+</sup>акумулювальної системи [1]. Пошук ефекторів, що здатні модифікувати рівень поляризації внутрішньої мітохондрійної мембрани й активність Ca<sup>2+</sup>-транспортувальних систем у ній,  $\epsilon$  нагальним питанням біохемічної мембранології. Раніше було показано, що халконвмісні калікс[4]арени змінюють поляризацію мітохондрійної мембрани та за їхньої присутности зростає рівень йонізованого Са в матриксі органел [2]. Одним із підходів щодо визначення ефективности функціонування електронно-транспортного ланцюга  $\epsilon$  аналіза змін флюоресценції аденінових нуклеотидів (NADH/FAD), які відображають їхній редокс-стан [3], та DCF-флюоресценції мітохондрій, що віддзеркалює утворення активних форм Оксиґену (АФО).

З метою встановлення біохемічних закономірностей впливу халконвмісних калікс[4]аренів на функціонування електроннотранспортного ланцюга ми дослідили дію сполук С-138, С-137, С-1023 та С-1011, які мають 1, 2, 3 та 4 халконові залишки відповідно на нижньому вінці калікс[4]аренової чаші, на флюоресценцію ендогенних нуклеотидів NADH і FAD й інтенсивність продукування  $A\PhiO$  в ізольованих мітохондріях міометрія щурів.

# 2. ЕЛЕМЕНТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЇ МЕТОДИКИ

Препарат ізольованих мітохондрій одержували із міометрія щурів за допомогою стандартного підходу із застосуванням диференційного центрифуґування [4]. Вміст протеїну у фракції визначали за загальноприйнятою методою Bradford M.M. навантаження мітохондрій АФО-чутливим флюоресцентним зондом DCF-DA у концентрації 25 мкМ проводили у середовищі, яке містило 10 мМ Нереs (pH 7,4, 25°C), 250 мМ цукрозу, 0,1% бичачий сироватковий альбумін протягом 30 хв. при 25°C. Для поліпшення процесу навантаження змішували барвник із Pluronic F-127 (0,02%). Утворення АФО (зміни DCF-флюоресценції) в ізольованих мітохондріях вивчали із використанням методи протокової цитофлюориметрії на проточному цитометрі COULTER EPICS XL<sup>TM</sup> (Beckman Coulter, CIIIA), що обладнаний арґоновим лазером ( $\lambda_{a6} = 488$  нм,  $\lambda_{фл} = 515$  нм (Fl1 канал)) із програмним забезпеченням SYSTEM II<sup>TM</sup> Software (Beckman Coulter, CIIIA). Середовище інкубації (2 мл) мало склад (мМ): 20 Нереs (pH 7,4, 25°C), 2 калій-фосфатний буфер (pH 7,4, 25°C), 125 KCl, 25 NaCl, 5 піруват, 5 сукцинат.

Реєстрацію відносних значень рівня власної флюоресценції нук-

леотидів у матриксі ізольованих мітохондрій міометрія здійснювали на спектрофлюориметрі Quanta Master 40 РТІ. Дослідження проводили в середовищі вищезазначеного складу. Режим міряння: NADH ( $\lambda_{36}$  = 350 нм,  $\lambda_{\phi\pi}$  = 450 нм), FAD ( $\lambda_{36}$  = 450 нм,  $\lambda_{\phi\pi}$  = 533 нм).

Синтезу халконвмісних калікс[4]аренів було здійснено у відділі хімії фосфоранів Інституту органічної хімії НАН України. Досліджувані сполуки розчиняли в диметилформаміді (DMFA) та вносили безпосередньо до середовища інкубації.

## 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Калікс[4]арени — поліфенольні макроциклічні сполуки, які утворюють у розчинах наночастинки. Вони є малотоксичними, а вибрані представники доволі специфічні щодо модуляції йонтранспортувальних систем субклітинних структур [5]. Характерною особливістю будови халконвмісних калікс[4]аренів є наявність кількох халконових залишків (від 1 до 4 у випадку досліджуваних сполук) по нижньому вінцю калікс[4]аренової чаші, що передбачає ефективну взаємодію з мембранними структурами та можливість впливу на мембраноасоційовані транспортні й енергетичні процеси. Як доволі гідрофобні сполуки, калікс[4]арени здатні проникати в клітини та взаємодіяти з мітохондріями. Структурні формули халконвмісних калікс[4]аренів, які мають різну кількість (1–4) халконових залишків на нижньому вінці каліксаренової чаші, наведено на рис. 1.

Для досягнення стану енергізації мітохондрій у середовище інкубації вносили 5 мМ піруват та 5 мМ сукцинат. Флюоресценція NADH з часом понижується за присутности субстратів дихання. Поряд із цим, вміст FADH<sub>2</sub> падає, і, відповідно, збільшується флюоресценція від FAD (рис. 2). Калікс[4]арени С-138, С-137, С-1023 та С-1011 залежно від кількости замінників у концентрації 10 мкМ гальмують окиснення NADH і FADH<sub>2</sub> в електронно-транспортному ланцюзі (рис. 2).

Калікс[4]арени С-1023 та С-1011, що мають 3 та 4 замінники відповідно, істотно збільшують утворення АФО в мітохондріях (рис.



Рис. 1. Структура досліджуваних халконових калікс[4]аренів.<sup>1</sup>



**Рис. 2.** Зміни флюоресценції NADH і FAD в ізольованих мітохондріях міометрія за присутности калікс[4]аренів. Результати типового досліду.<sup>2</sup>



**Рис. 3.** Зміни флюоресценції DCF в ізольованих мітохондріях міометрія за присутности халконових калікс[4]аренів. Результати типового досліду.<sup>3</sup>

 Виражене гальмування окиснення NADH і FADH<sub>2</sub> в мітохондріях відображає можливість модуляції їхньої енергетики та, відповідно, роботи Ca<sup>2+</sup>-транспортувальних систем. Динаміка Ca<sup>2+</sup>-сиґналінґу контролюється такими субклітинними

Динаміка  $Ca^{2^+}$ -сиґналінґу контролюється такими субклітинними системами, як  $Ca^{2^+}$ -канали, помпи й обмінники, які забезпечують транспорт катіона крізь плазмалему та мембрани внутрішньоклітинних компартментів, що виконують функцію депо  $Ca^{2^+}$ , а саме, ендоплазматичного ретикулуму та мітохондрій [1]. Спроможність мітохондрій накопичувати  $Ca^{2^+}$  є визначальною для функціонування клітини в цілому, оскільки продукування ними АТФ залежить від концентрації даного катіона в матриксі, що зумовлено специфікою роботи відповідних дегідроґеназ. Разом з цим  $Ca^{2^+}$ перевантаження мітохондрій є триґером відкривання пори перехідної проникности та розвитку апоптозу. В той же час від активности дихального ланцюга та збільшення/зменшення за модулем мембранного потенціялу внутрішньої мембрани мітохондрій залежить ефективність функціонування систем транспорту Са в мітохондріях [1]. Вірогідне пригнічення інтенсивности окисного фосфорилювання за дії халконових калікс[4]ренів може вплинути на функціональний взаємозв'язок між мітохондріями та саркоплазматичним ретикулумом і/або мітохондрії-плазматична мембрана шляхом змін у постачанні АТФ для активного транспорту катіонів (Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) проти ґрадієнту їхньої концентрацій, а також модуляції Сатранспортувальних систем у самих мітохондріях.

Таким чином, халконвмісні калікс[4]рени (С-138, С-137, С-1023 та С-1011) з різною ефективністю гальмують окиснення ендогенних нуклеотидів в електронно-транспортному ланцюзі за присутности субстратів дихання. Істотне посилення ґенерації АФО спостерігається за присутности калікс[4]аренів С-1023 та С-1011, що може привести до інтенсифікації окисних процесів у мітохондріях та опосередкованого АФО пониження інтенсивности окисного фосфорилювання.

Роботу виконано за рахунок коштів бюджетної програми «Підтримка розвитку пріоритетних напрямів наукових досліджень» (КПКВК 6541230).

# 4. ВИСНОВКИ

Отже, вибрані халконвмісні калікс[4]арени гальмують окиснення NADH та  $FADH_2$  в електронно-транспортному ланцюзі та посилюють ґенерацію активних форм Оксиґену в мітохондріях залежно від кількости халконових замінників по нижньому вінцю калікс[4]аренової чаші. Гальмування окиснення NADH та  $FADH_2$  в мітохондріях відображає можливість модуляції їхньої енергетики та, відповідно, функціонування Ca<sup>2+</sup>-транспортувальних систем. Посилення ґенерації активних форм Оксиґену, яке спостерігається за присутности калікс[4]аренів C-1023 та C-1011, може також привести до інтенсифікації окисних процесів у мітохондріях.

# ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА–REFERENCES

- 1. O. V. Kolomiets, Yu. V. Danylovych, H. V. Danylovych, and S. O. Kosterin, International Journal of Physiology and Pathophysiology, 9, No. 3: 256 (2018).
- L. G. Babich, S. G. Shlykov, A. M. Kushnarova, O. A. Esypenko, and S. O. Kosterin, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 15, No. 1: 193 (2017) (in Ukrainian);
   Л. Г. Бабіч, С. Г. Шликов, А. М. Кушнарьова, О. А. Єсипенко, С. О. Костерін, Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології, 15, № 1: 193 (2017); https://doi.org/10.15407/nnn.15.01.0193.
- 3. H. Danylovych, A. Chunikhin, Yu. Danylovych, and S. Kosterin, BioTechnologia,

#### 464 Ю. В. ДАНИЛОВИЧ, Г. В. ДАНИЛОВИЧ, О. А. ЄСИПЕНКО та ін.

99, No. 1: 37 (2018).

- S. A. Kosterin, N. F. Bratkova, and M. D. Kursky, Biokhimiya, 50, No. 8: 1350 4. (1985) (in Russian); С. А. Костерин, Н. Ф. Браткова, М. Д. Курский, Биохимия, **50**, № 8: 1350 (1985).
- 5. M. Guiliani, I. Morbioli, F. Sansone, and A. Casnati, Chemical Communications (Cambridge, England), 51, No. 75: 14140 (2015).

<sup>1</sup>O. V. Palladin Institute of Biochemistry, N.A.S. of Ukraine,

<sup>2</sup>Institute of Organic Chemistry, N.A.S. of Ukraine

<sup>1</sup> Fig. 1. Structure of the investigated chalcone calix[4]arenes.

<sup>9,</sup> Leontovych Str. UA-01030 Kyiv, Ukraine

<sup>5,</sup> Murmans'ka Str.,

UA-02660 Kyiv, Ukraine

 <sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Fig. 1. Structure of the investigated charcone canx<sub>1</sub>+jatenes.
 <sup>2</sup> Fig. 2. Fluorescence changes of NADH and FAD in isolated myometrial mitochondria in the presence of calix<sub>1</sub>[4]arenes. The results of a typical experiment.
 <sup>3</sup> Fig. 3. Changes in DCF fluorescence in isolated myometrial mitochondria in the presence of

chalcone calix[4]arenes. The results of a typical experiment.

© 2020 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 81.16.Fg, 82.39.-k, 87.14.Cc, 87.16.D-, 87.19.Ff, 87.64.km, 87.64.kv

# Калікс[4]арени С-107 і С-90 вбудовуються у ліпідний бішар плазматичних мембран і змінюють їхню структуру

Т. О. Векліч<sup>1</sup>, О. А. Шкрабак<sup>1</sup>, Р. В. Родік<sup>2</sup>, В. І. Кальченко<sup>2</sup>, С. О. Костерін<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут біохімії ім. О. В. Палладіна НАН України, вул. Леонтовича, 9, 01030 Київ, Україна <sup>2</sup>Інститут органічної хімії НАН України, вул. Мурманська, 5, 02660 Київ, Україна

На фракції плазматичних мембран гладеньком'язових клітин було показано, що калікс[4]арени С-107 і С-90, які селективно інгібують, відповідно, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>-ATPaзy та Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>-ATPaзy плазматичної мембрани, гасять флюоресценцію мембранного зонду AHC, що відбувається за рахунок пониження максимальної флюоресценції зонду (в 1,5 рази) без істотних змін споріднености мембран до зонду, тобто без конкурування каліксаренів із AHC за зв'язування з мембраною. Одержані результати вказують на вбудовування калікс[4]аренів С-107 і С-90 у плазматичні мембрани та зміни їхнього рідиннокристалічного стану та/або поверхневого заряду і можливість взаємодії каліксаренів з трансмембранними доменами Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>-ATPaзи та Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>-ATPaзи, а інгібування їх може бути опосередковане через ліпідне оточення.

Using plasmatic membrane fractions of smooth-muscle cells, it is shown that calix[4]arenes C-107 and C-90, which selectively inhibit Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>-ATPase and Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>-ATPase, respectively, quench the fluorescence of the membrane probe ANS that is caused by decreasing of the maximum fluorescence of the probe (by 1.5 times) without significant changes in the affinity of the membranes to the probe, i.e., without the competition of calixarenes with the ANS for binding to the membrane. The obtained results indicate the incorporation of calix[4]arenes C-107 and C-90 into plasmatic membranes and changes of their liquid-crystalline state and/or surface charge that means the possibility of calixarene interaction with the transmembrane domains of Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>-ATPase and Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>-ATPase, and their inhibition by respective calixarenes can be mediated through the lipid environment.

Ключові слова: Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>-ATPаза, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>-ATPаза, плазматична мембра-

на, міометрій, калікс[4]арени.

Key words:  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ -ATPase,  $Na^+$ ,  $K^+$ -ATPase, plasmatic membrane, myometrium, calix[4]arene.

(Отримано 3 грудня 2019 р.)

### 1. ВСТУП

У попередніх дослідах ми показали, що калікс[4]арен С-90 ефективно пригнічує Са<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>-ATPазну активність ( $I_{0,5} = 21$  мкМ) і практично не впливає на ензиматичні активності Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>-ATPази і «базальної» Mg<sup>2+</sup>-ATPази плазматичної мембрани (ПМ) міоцитів матки. Проте механізм його дії є нез'ясованим. Так само за невідомим механізмом відбувається інгібування Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>-ATPазної активности плазматичної мембрани калікс[4]ареном С-107. При цьому його вплив є високоефективним ( $I_{0,5} = 54$  нМ) і селективним відносно інших ATPaз плазматичної мембрани. Оскільки як Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>-ATPaзa, так і Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>-ATPaзa є інтеґральними білками плазматичної мембрани, не виключено, що калікс[4]арени здатні впливати на вказані ензими опосередковано через ліпідне оточення.

Метою цієї роботи було дослідити мембранотропний вплив калікс[4]аренів С-90 та С-107.

# 2. ЕЛЕМЕНТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЇ МЕТОДИКИ

Калікс[4]арени С-90 (5,11,17,23-тетра(трифтор)метил(фенілсульфониліміно)-метиламіно-25,26,27,28-тетрапропоксі-калікс[4]арен) та С-107 (5,17-ди(фосфоно-2-піридилметил)аміно-11,23-ди-трет-бутил-26,28-дигідрокси-25,27-дипропоксикалікс[4]арен) (рис. 1) були синтезовані й охарактеризовані із використанням метод ЯМР та інфрачервоної спектроскопії у відділі хімії фосфоранів Інституту органічної хімії НАН України (зав. відділу — академік НАН України В. І. Кальченко). Методику синтези зазначених калікс[4]аренів було описано раніше [1].

Біохемічні дослідження були проведені у відділі біохімії м'язів Інституту біохімії ім. О. В. Палладіна НАНУ (зав. відділу — академік НАН України С. О. Костерін).

Експерименти були виконані на фракції ПМ, обробленій 0,1% розчином дигітоніну. Фракцію плазматичних мембран гладеньком'язових клітин виділяли з міометрія свині, як було описано раніше [2]. Вміст білка в мембранній фракції визначали методою М. Bredford [3].

Інтенсивність флюоресценції зонду АНС визначали на спектрофлюориметрі Quanta Master 40 РТІ (Канада) за 37°С у середовищі (об'єм —

466


Рис. 1. Структурні формули досліджуваних речовин.<sup>1</sup>

2 мл), яке містило (мМ): 1 АТР, 3  $MgCl_2$ , 25 NaCl, 125 KCl, 1 ЕГТА, 20 Hepes-tris-буфер (рН 7,4), 1 NaN<sub>3</sub>. Кількість білку мембранної фракції в пробі — 75–150 мкг.

Спочатку були визначені довжини хвиль максимумів у спектрах збудження та флюоресценції АНС. Максимум флюоресценції АНС у водному середовищі становить 520 нм, а максимум збудження — 380 нм (дані не наведено). Внесення у середовище мембранної фракції істотно збільшувало квантовий вихід флюоресценції зонду та відбувався зсув максимумів флюоресценції і збудження до 485 нм і 394 нм відповідно. Оскільки нас цікавить флюоресцентна відповідь зонду, зв'язаного з мембраною, ми використовували для подальшої аналізи значення інтенсивности флюоресценції саме за цих довжин хвиль.

Статистичну аналізу одержаних даних проводили із залученням загальновідомих стандартних метод. Кінетичні та статистичні розрахунки здійснювали в режимі програмного забезпечення MS Excel.

#### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Для дослідження мембранотропного впливу калікс[4]аренів С-90 та С-107 ми використали флюоресцентний зонд 1,8-АНС. Його флюоресценція істотно збільшується при взаємодії з мембранами та залежить від полярности мембранного мікрооточення та поверхневого заряду мембран.

Рідиннокристалічний стан мембран, як і склад ангулярних ліпідів мембранних білків, може істотно впливати на їхнє функціонування, що відомо саме для Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>-ATPaзи. Тому спочатку було досліджено мембранотропний вплив калікс[4]арена C-107, який є високоефективним і селективними інгібітором Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>-ATPaзної активности.

Використання флюоресцентних зондів для вивчення мембранотропного впливу каліксаренів є непрямою методою дослідження, і тому не можна виключати безпосереднього впливу каліксаренів на флюоресценцію зонду. Для перевірки цього припущення нами було досліджено вплив калікс[4]арену С-107 на флюоресценцію зонду за відсутности мембран. Як видно з рис. 2, *а* флюоресценція зонду за відсутности та присутности каліксарену С-107 у концентраціях 50 і 100 мкМ майже однакова у широкому діяпазоні концентрацій АНС. Тобто каліксарен С-107 безпосередньо не впливає на флюоресценцію АНС за використаних умов, і тому даний зонд може бути використаний для дослідження мембранотропного впливу каліксарену С-107.

Для того щоб охарактеризувати взаємодію АНС з мембранами та вплив каліксаренів на цю взаємодію, ми визначали спектри флюоресценції за різних концентрацій АНС і розраховували характеристичні параметри, а саме, уявну константу дисоціяції  $K_d$ , що демонструє спорідненість зонду до мембран, та максимальну флюоресценцію  $F_{\rm max}$ , що вказує на максимальну кількість сайтів зв'язування АНС на поверхні мембрани.

Як видно з рис. 2,  $\delta$ , за присутности калікс[4]арену С-107 відбувається гасіння флюоресценції зонду АНС за різних його концентрацій. При цьому використання двох концентрацій 50 і 100 мкМ калікс[4]арену С-107 зумовлювало майже однаковий ефект.

Розраховані значення уявної константи дисоціяції  $K_d$  вказують на неістотні зміни споріднености мембран до АНС. Натомість максимальний рівень флюоресценції зонду понижується за присутности калікс[4]арену С-107 у 1,5 разів. Зазначені зміни вказують на пониження кількости центрів взаємодії з зондом на поверхні мембрани,



**Рис. 2.** Вплив каліксарену С-107 на залежність флюоресценції зонду АНС від його концентрації за присутности (*a*) та відсутности (б) мембранної фракції (типовий експеримент).<sup>2</sup>

що може бути зумовлено перебудовою мембранної структури таким чином, що відбувається закривання певної кількости сайтів взаємодії з АНС без зміни споріднености решти сайтів до зонду. Можна припустити зміни полярности та/або поверхневого заряду під дією калікс[4]арену C-107.

Аналогічним чином були проведені дослідження мембранотропних властивостей калікс[4]арену С-90. Оскільки вплив каліксарену С-107 у різних концентраціях на флюоресценцію був майже однаковим, у випадку калікс[4]арену С-90 ми вирішили використати у дослідженнях його лише одну максимальну концентрацію 100 мкМ. На відміну від калікс[4]арену С-107, калікс[4]арен С-90 здатний безпосередньо впливати на флюоресценцію АНС за відсутности мембранної фракції (рис. 3).

Проте даний вплив є неістотним порівняно з флюоресценцією зонду, зв'язаного з мембранами, і тому ми можемо нехтувати ним. Крім того, для підсилення ріжниці у флюоресценції зв'язаного та вільного зондів було збільшено у два рази кількість мембранної фракції у досліджуваних зразках. Вірогідно, що ця обставина привела також до зміни величин характеристичних параметрів взаємодії зонду з мембранами (дані не наведено). Проте, у будь-якому випадку порівняння їх ми проводили лише за аналогічних умов.

Як видно з рис. 3, вплив калікс[4]арену С-90 є подібним до впли-



**Рис. 3.** Вплив каліксарену С-90 на залежність флюоресценції зонду АНС від його концентрації (типовий експеримент).<sup>3</sup>

ву калікс[4]арену С-107 (рис. 2). При цьому зміни уявної константи дисоціяції  $K_d$  відсутні, а максимальна флюоресценція зонду понижується також у 1,5 рази під впливом калікс[4]арену С-90. Тому для пояснення такого ефекту також можна вказати аналогічні припущення стосовно змін мембранного мікрооточення після взаємодії з калікс[4]ареном С-90.

Одержані результати вказують на можливі зміни як рідиннокристалічного стану мембран, так і їхнього поверхневого заряду під впливом високих концентрацій калікс[4]аренів С-107 і С-90, що, в свою чергу, може опосередковано впливати на Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>-ATPaзу та  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ -ATPasy відповідно. Проте наведені дані також вказують на зв'язування з мембранами обох калік[4]саренів, адже вказані зміни можуть відбуватися лише внаслідок змін складу мембран, оскільки решта параметрів, здатних викликати подібні ефекти (рН, температура тощо), є сталими для всіх дослідів. Тобто калікс[4]арени С-107 і С-90 вбудовуються в мембрани і таким чином викликають описані зміни. Можливо, що саме така зв'язана з мембраною форма калікс[4]аренів інгібує відповідні ензими. Саме таким чином калікс[4]арени С-107 і С-90 можуть взаємодіяти не лише з позамембранними доменами інтеґральних білків, а й з їхніми трансмембранними ділянками. Оскільки як Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>-АТРаза, так Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>-АТРаза є інтеґральними білками, у випадку інгібування їх, відповідно, калікс[4]аренами С-107 і С-90, вказаний механізм їхньої взаємодії може також реалізовуватися та бути основою інгібіторного ефекту відповідних калікс[4]аренів.

Таким чином, результати цієї роботи можуть бути корисними для розробки на основі каліксаренів C-107 і C-90 ефективних інгібіторів Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>-АТРази та Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>-АТРази відповідно. Вказані інгібітори матимуть важливе значення для з'ясування мембранних механізмів катіонного обміну у гладеньких м'язах, зокрема під час вивчення ролі ПМ у забезпеченні електромеханічного спряження в них, а також в реґуляції йонного гомеостазу в гладеньком'язових клітинах. Крім того, каліксарени C-107 і C-90 є перспективними для створення фармакологічних препаратів на їхній основі, здатних модулювати активність зазначених ензимів і відповідних фізіологічних функцій за патологічних станів.

#### 4. ВИСНОВКИ

Калікс[4]арени С-107 і С-90 понижують флюоресценцію зонду АНС у плазматичних мембранах гладеньком'язових клітин.

Пониження флюоресценції зонду АНС під впливом каліксаренів відбувається за рахунок пониження максимальної флюоресценції зонду без істотних змін споріднености мембран до зонду, тобто без конкурування каліксаренів з АНС за зв'язування з мембраною. Калікс[4]арени С-107 та С-90 вбудовуються у плазматичні мембрани та змінюють їхню супрамолекулярну структуру.

# ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА-REFERENCES

- R. V. Rodik, V. I. Boyko, O. B. Danylyuk, K. Suwinska, I. Tsymbal, N. Slinchenko, and V. Kalchenko, *Tetrahedron Letters*, 46, No. 43: 7459 (2005); https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2005.07.069.
- T. O. Veklich and S. O. Kosterin, *The Ukrainian Biochemical Journal*, 77, No. 2: 66 (2005) (in Ukrainian); Т. О. Векліч, С. О. Костерін, Укр. біохім. журн., 77, № 2: 66 (2005).

3. M. M. Bradford, Anal. Biochem., 72, No. 1: 248 (1976).

<sup>1</sup>O. V. Palladin Institute of Biochemistry, N.A.S. of Ukraine, 9, Leontovych Str., UA-01030 Kyiv, Ukraine
<sup>2</sup>Institute of Organic Chemistry, N.A.S. of Ukraine, 5, Murmans'ka Str., UA-02660 Kyiv, Ukraine

<sup>1</sup> Fig. 1. Structure formulas of investigated compounds.

<sup>2</sup> Fig. 2. The effect of calix[4]arene C-107 on fluorescence dependence on the ANS probe concentration in presence (a) and absence (b) of membrane fraction (representative result).
<sup>3</sup> Fig. 3. The effect of calix[4]arene C-90 on fluorescence dependence on the ANS probe con-

<sup>3</sup> Fig. 3. The effect of calix[4]arene C-90 on fluorescence dependence on the ANS probe concentration (representative result).

PACS numbers: 81.16.Fg, 82.39.Jn, 82.39.Wj, 82.45.Tv, 87.16.D-, 87.16.Tb, 87.50.cj

# Calix[4]arene Chalcone Amides as Effectors of Mitochondria Membrane Polarization

S. G. Shlykov<sup>1</sup>, A. V. Sylenko<sup>1</sup>, L. G. Babich<sup>1</sup>, S. O. Karakhim<sup>1</sup>, O. Yu. Chunikhin<sup>1</sup>, O. A. Yesypenko<sup>2</sup>, V. I. Kal'chenko<sup>2</sup>, and S. O. Kosterin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>O. V. Palladin Institute of Biochemistry, N.A.S. of Ukraine, 9, Leontovych Str., UA-01030 Kyiv, Ukraine
<sup>2</sup>Institute of Organic Chemistry, N.A.S. of Ukraine, 5, Murmans'ka Str., UA-02660 Kyiv, Ukraine

Calixarenes are supramolecular compounds with a unique three-dimensional structure, the biological activity of which is determined by the chemical groups on the upper or lower rim. As shown in the previous works, using isolated mitochondria and digitonin-permeabilized myometrium cells, the calix[4]arene chalcone amides modulated the levels of both mitochondria-membrane polarization and Ca<sup>2+</sup> concentration in the myometrial mitochondria matrix. As shown, the incubation of the mitochondria with calix[4]arene chalcone amides is accompanied by changes of the average hydrodynamic diameter of mitochondria. The aims of this study are as follow: to investigate the kinetics of the mitochondria diameter changes under the effects of calix[4]arenes with two and four chalcone amide groups; find out whether or not calix[4]arene chalcone amides penetrate into the cell and whether the polarization of the mitochondria membranes undergoes alterations at the incubation of the primary myometrium-cells' culture with these compounds. Experiments are conducted on two biochemical models: isolated myometrial mitochondria and primary myometrium-cells' culture. The hydrodynamic diameter of mitochondria is investigated using the dynamic light-scattering method with the use of a laser correlation spectrometer Malvern Instruments 'ZetaSizer-3' (United Kingdom). Polarization of mitochondria membranes is investigated using confocal laser scanning microscope LSM 510 META Carl Zeiss. The calix[4]arene chalcone amide C-1070 fluorescence spectrum is studied using the QuantaMaster<sup>™</sup>40 spectrofluorimeter (Photon Technology International). As shown: the hydrodynamic diameter of the mitochondria depends on the composition of the incubation medium, and in the presence of ATP, it is smaller than in its absence; the hydrodynamic diameter of the mitochondria increases in time at the incu-

bation of mitochondria with calix[4]arene chalcone amides; calix[4]arene chalcone amides' effect on the hydrodynamic diameter of the mitochondria increases with an increase in the number of chalcone amide groups in the structure of calix[4]arenes; calix[4]arene chalcone amides' effect on the hydrodynamic diameter of the mitochondria depends on the composition of the incubation medium, and at the presence of ATP, it is smaller than at its absence. Using calix[4]arene chalcone amide C-1070 (as fluorescent equivalent of C-1011), it is proved that these compounds penetrate the myometrial cells. The modulatory effects of calix[4] arene chalcone amide with two chalcone amide groups on the polarization of the mitochondria membranes is shown using primary myometrium-cell culture and potential-sensitive probe JC-1. Medical statistics indicate that uterine fibroids are widespread pathology. The search for compounds, which can reduce the volume of the tumour, is extremely important. The results allow suggest that calix[4]arene chalcone amides are promising compounds in the further study of their effect on the viability of the undesirable cells due to the launch of apoptosis of mitochondrial pathway.

Каліксарени — це макроциклічні молекули з унікальною тривимірною структурою, біологічна активність яких визначається хемічними групами на верхньому або нижньому вінці. У попередніх роботах з використанням фракції мітохондрій і перфорованих дигітоніном клітин міометрія було показано, що калікс[4]аренхалконаміди модулюють поляризацію мембран мітохондрій і рівень йонізованого Са у матриксі мітохондрій міометрія. Встановлено, що інкубація мітохондрій з калікс[4]аренхалконамідами супроводжується змінами середнього гідродинамічного діяметра мітохондрій. Метою даної роботи є: дослідити кінетику змін діяметра мітохондрій під впливом калікс[4]аренхалконамідів з двома та чотирма халконовими групами; з'ясувати, чи проникають калікс[4]аренхалконаміди у середину клітини та чи зазнає змін рівень поляризації мембран мітохондрій за інкубації первинної культури клітин міометрія з цими сполуками. Досліди проводяться на двох біохемічних моделях — на ізольованих мітохондріях міометрія та первинній культурі клітин міометрія. Функція розподілу мітохондрій за розміром визначається методою динамічного розсіювання світла за допомогою лазерного кореляційного спектрометра Malvern Instruments 'ZetaSizer-3' (Великобританія). Мембранний потенціял мітохондрій досліджується із використанням конфокального лазерного сканувального мікроскопа LSM 510 META Carl Zeiss. Спектер флюоресценції калікс[4]аренхалконаміду С-1070 визначається на спектрофлюориметрі QuantaMasterTM 40 компанії Photon Technology International. Одержані результати вказують на наступне: гідродинамічний діяметер мітохондрій залежить від складу середовища інкубації, і за наявности АТР він менший, ніж за її відсутности; гідродинамічний діяметер мітохондрій збільшується у часі за інкубації мітохондрій з калікс[4]аренхалконамідами; вплив калікс[4]аренхалконамідів на гідродинамічний діяметер мітохондрій збільшується зі збільшенням кількости халконових залишків у структурі калікс[4]арену; вплив калікс[4]аренхалконамідів на гідродинамічний діяметер мітохондрій залежить від складу середовища інкубації, і за наявности АТР він менший, ніж за її відсутности. З використанням калікс[4]аренхалконаміду С-1070 (флюоресцентного аналогу C-1011) доведено, що ці сполуки проникають у клітини міометрія. На первинній культурі клітин міометрія та з використанням потенціялочутливого зонда JC-1 показано модулювальний вплив калікс[4]аренхалконаміду з двома халконовими групами на поляризацію мембран мітохондрій. Медична статистика свідчить, що міома матки є широко розповсюдженою патологією. Пошук сполук, здатних зменшити об'єм пухлини, є вкрай важливим. Одержані нами результати свідчать про те, що калікс[4]аренхалконаміди є перспективними сполуками у подальшому дослідженні їхнього впливу на життєздатність небажаних клітин через запуск апоптозу за мітохондрійним шляхом.

Key words: calixarenes, mitochondria membrane potential, myometrium.

Ключові слова: каліксарени, мембранний потенціял мітохондрій, міометрій.

(Received 4 December, 2019)

### **1. INTRODUCTION**

Calixarenes are supramolecular compounds with a unique threedimensional structure, which have a biological activity determined by the chemical groups on the upper or lower rims. Calixarenes are widely investigated in bioorganic chemistry and biochemistry [1, 2, 3, 4]. Due to its hydrophobic features, they are able to dissolve in cell lipids, which make them an important biologically active compounds carrier. Besides, it is possible to bind to the calixarenes functionally active groups in various amounts. One of these groups can be flavonoids, which have a wide range of biological activities [5, 6, 7, 8, 9].

In the previous works, using mitochondria fraction and myometrium cells perforated with digitonin, we have shown that calix[4]arene chalcone amides are able to influence both the level of membrane polarization of mitochondria membrane [10] and the level of  $Ca^{2+}$  concentration in the myometrial mitochondria matrix [10]. It was also studied that the incubation of mitochondria with calix[4]arene chalcone amides for 5 minutes was accompanied with changes of average hydrodynamic diameter of mitochondria. Thus, the aim of this work was to investigate the kinetics of mitochondria diameter change under the influence of calix[4]arene chalcone amides with two and four chalcone groups, as well as to study on a primary cell culture, whether calix[4]arene chalcone amides enter the cell and whether the level of mitochondria membrane polarization is being changed after the incubation with these compounds.

## 2. MATERIALS AND METHODS

Synthesis of calix[4]arene chalcone amides was described in our previous work [10]. Structural formulas of calix[4]arene chalcone amides C-

137, C-1012, C-1011 and C-1070 are given in Fig. 1.

Calix[4]arene chalcone amide C-137 has two chalcone groups on a lower rim, which are distal-placed, and two free phenolic hydroxyls.

Calix[4]arene chalcone amide C-1012 has two chalcone groups, which are proximal-placed. Two other hydroxyls are replaced be propyl groups.

Calix[4]arene chalcone amide C-1011 has four chalcone groups.

Calix[4]arene chalcone amide C-1070 has four chalcone groups and two azophenyl groups on an upper rim.

Investigations were conducted on two biochemical models: isolated myometrium mitochondria and primary cell culture of myometrium.

Non-pregnant rat myometrium mitochondria were isolated with a differential centrifugation method [11]. The obtained sample was suspended in a solution with the following composition: 10 mM Hepes (pH 7.4), 250 mM sucrose, 1 mM EGTA, 0.1% bovine serum albumin. The protein concentration of the mitochondria fraction was determined by



Fig. 1. Structural formulas of calix[4]arene chalcone amides C-137, C-1012, C-1011 and C-1070.

Bradford assay [12]. Concentration of mitochondria protein in a sample was 25 µg/ml.

The function of mitochondria differentiation by the size was investigated with the dynamic light scattering method [13] using laser correlation spectrometer Malvern Instruments 'ZetaSizer-3' (UK) with a He– Ne laser LGN-111 (P = 25 mW,  $\lambda = 663 \text{ nm}$ ). Registration of laser emission, dispersed (RI = 1.33) from mitochondria suspension, was made for 30 sec with a temperature +22°C and a dispersion angle 90°. The data was calculated using an application software PCS-Size mode v1.61.

Myocyte suspension was isolated from non-pregnant rat myometrium with collagenase method [14]. Isolated cells were suspended in Hank's solution (without salts of Mg and Ca) with a following composition: 136.9 mM NaCl, 5.36 mM KCl, 0.44 mM KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 4.5 mM NaHCO<sub>3</sub>, 0.26mM Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 5.5 mM glucose, 10 mM Hepes (pH 7.4). Calculation of cell amount was conducted using haemocytometer. Test on viability of isolated cells was made using trypan blue dye; over 95% of cells had green colouring that proves the wholeness of plasmatic membrane.

For experiments with cationic JC-1 dye, an aliquot of cell suspension with JC-1 dye (5  $\mu$ g/ml) was put in chambers for confocal microscopy. For experiments with calix[4]arene chalcone amides C-1070, an aliquot of cell suspension with calix[4]arene chalcone amide C-1070 (10  $\mu$ M) was put in chambers for confocal microscopy. After attachment of cells to the glass, the chambers were washed with Hank's solution. The time of cell attachment in chambers was 120 min. During this time, cells strongly attach to the chamber surface, which can be visualized with a light microscope.

The membrane potential of mitochondria on the model of intact uterus myocytes was investigated using the confocal laser-scanning microscope LSM 510 META Carl Zeiss with modern system of data storage and image processing, and a principle of spectrum differentiation based on motorized inverted luminescent microscope. Investigations were conducted in MultiTrack mode with a detector META, which allows registering the fluorescence on a set range of wavelength. For fluorescent dye JC-1 excitation ( $\lambda_{ex} = 490$  nm,  $\lambda_{fl} = 527$  and 590 nm), the laser line with wavelength 488 nm of argon laser (30 mW) was used and fluorescence in ranges 518–550 nm and 572–625 nm was detected. The lens was Plan-Apochromat 63x/1.4 Oil DIC.

Fluorescence of myometrium cells dyed with calix[4]arene chalcone amide was also investigated using a confocal laser-scanning microscope LSM 510 META Carl Zeiss. Fluorescence of calix[4]arene chalcone amide was excited with diode laser (30 mW,  $\lambda = 405$  nm). For registering the fluorescence, an emission filter LP 420 was used.

Absorption spectrum of calix[4]arene chalcone amide C-1070 was registered on spectrometer CF-2000.

Fluorescence spectrum of calix[4]arene chalcone amide C-1070 was

registered on spectrofluorimeter QuantaMaster<sup>TM</sup> 40 by Photon Technology International.

In the study, the following reagents were used: EGTA, Hepes, D-(+)sucrose, ATP (by 'Sigma', USA), cationic dye JC-1 (by 'Invitrogen', USA), and other chemicals of domestic production of analytical or reagent grades.

## **3. RESULTS AND DISCUSSIONS**

In the previous work, it was shown that incubation of mitochondria with calix[4]arene chalcone amides led to a diameter change of mitochondria: mitochondria average hydrodynamic diameter was decreasing after incubation with calix[4]arene chalcone amides C-1012, C-1021, and C-1023, and was increasing after incubation with C-1011 [10]. This time we aimed to investigate the kinetics of the calix[4]arene chalcone amides with 2 and 4 chalcone groups influence on the diameter of myometrium mitochondria. Studies were made in Mg<sup>2+</sup>- and Mg<sup>2+</sup>, ATP-containing solutions. Earlier, we have shown that general Ca<sup>2+</sup> accumulative activity of myometrium mitochondria in Mg<sup>2+</sup>, ATP-containing solution was higher than in Mg<sup>2+</sup> solution [15].

As it can be seen from the results in Fig. 2, hydrodynamic diameter of mitochondria (control) was higher after incubation in  $Mg^{2+}$ -



Fig. 2. Kinetics of the calix[4]arene chalcone amide's C-1012 and C-1011 influence on hydrodynamic diameter of myometrium mitochondria.  $M \pm m$ , n = 5.

containing solutions in comparison with  $Mg^{2+}$ , ATP-containing solution. Although this number almost did not change after incubation in both solutions for 20 min. Incubation of mitochondria with 10  $\mu$ M calix[4]arene chalcone amides C-1012 and C-1011 for 20 min was accompanied with an increasing of hydrodynamic diameter of mitochondria in comparison with control. Calix[4]arene chalcone amide C-1011 (four chalcone groups) had a bigger impact on size change of mitochondria in comparison with both control and calix[4]arene C-1012 (two chalcone groups). It is worth to mention that the influence of studied calix[4]arenes on mitochondria diameter also depends on the solution of incubation: in absence of ATP, the hydrodynamic diameter was higher after both incubations with C-1012 and C-1011.

Thus, mentioned results show that: 1) hydrodynamic diameter of mitochondria depends on the incubation solution, and in presence of ATP, it is smaller than in its absence; 2) hydrodynamic diameter of mitochondria lifts with time after mitochondria incubation with calix[4]arene chalcone amides; 3) an effect of calix[4]arene chalcone amides on hydrodynamic diameter of mitochondria goes up with an increase of chalcone groups amount in the structure of calix[4]arene; 4) an effect of calix[4]arene chalcone amides on hydrodynamic diameter of mitochondria depends on the incubation solution, and in presence of ATP, it is smaller than in its absence.

On the one hand, a change of mitochondria volume can significantly influence its physiology [16]. On the other hand, an increase of mitochondria hydrodynamic diameter can be an indicator of mitochondria swelling, which happens during depolarization. So, further investigations were directed to study the kinetics of calix[4]arene chalcone amide's influence on mitochondria membrane polarization.

In previous works, we have shown that calix[4]arene chalcone amides, after short incubation with permeabilized myometrium cells, are able to hyperpolarize mitochondria membrane [2, 3]. The experiments were conducted on flow cytometer using a potential sensitive dye TMRM. This time effects of calix[4]arenes on mitochondria membrane polarization were studied with confocal microscopy on intact myometrium cells, which were loaded with cationic dye JC-1. Nevertheless, before investigating this question, we had to be sure that calix[4]arene chalcone amides are entering cells. That is why calix [4] arene C-1070 was synthesized. It is an analogue of C-1011, so it contains four chalcone groups and two azophenyl groups on an upper rim. Chromogenic azo aromatic compounds are often added to calixarene for getting dyed and fluorescent compounds [17, 18]. Using spectrophotometer, we studied the absorption spectrum of synthesized calix[4]arene. As it can be seen on the results shown in Fig. 3, we have a domed dependency graph of absorption and wavelength with maximum at 330 nm.

After that, using spectrofluorimeter, we recorded a fluorescence



Fig. 3. Spectrum of absorption of calix[4]arene chalcone amide C-1070.



Fig. 4. Fluorescence spectrum of calix[4]arene chalcone amide C-1070,  $\lambda_{ex} = 330$  HM.

spectrum of calix[4]chalcone amide C-1070 at excitation wavelength 330 nm. As shown in Fig. 4, an increase of fluorescence intensity can be registered at wavelength range 350–450 nm.

Thus, calix[4]arene chalcone amide C-1070, which is an analogue of C-1011, can fluorescent at excitation wavelength of 330 nm.

Further experiments were directed to study whether calix[4]arene chalcone amides enter cells. Dyed with calix[4]arene chalcone amide C-1070 myometrium cells were analysed using confocal microscope. As it can be seen in Fig. 5, control cells have a low level of autofluorescence;



Fig. 5. Myometrium cells dyed with calix[4]arene chalcone amide C-1070: a — control cells; b — cells dyed with calix[4]arene chalcone amide C-1070. Typical result is presented, n = 5.

fluorescence intensity along the randomly drawn line is not higher than 1000 relative units. At the same time, the fluorescence intensity of cells dyed with calix[4]arene chalcone amide C-1070 is couple of times higher than the one registered for control cells. Thus, calix[4]arene chalcone amides can enter the myometrium cells.

In previous works, we investigated effects of calix[4]arene chalcone amides on membrane potential of myometrium permeabilized cells mitochondria using flow cytometer and potential sensitive dye TMRM [2, 3]. Taking into consideration that calix[4]arene chalcone amides enter cells, we investigated the effects of these compounds on myometrium primary cell culture using confocal microscopy and cationic dye JC-1. JC-1 is a cationic dye, which accumulates in mitochondria depending on mitochondria's polarization level.

For excitation of JC-1 fluorescence, the laser with the same as for TMRM wavelength 490 nm is used. However, in comparison with TMRM, the level of mitochondria membrane polarization influences the aggregation of dye molecules: at the low polarization level an increase of fluorescence intensity in green region of spectrum (525 nm) is being registered; at the high polarization level J-aggregates of dye are being formed and the fluorescence intensity is being increased in red region of spectrum (590 nm) [19, 20]. Changes in the ratio of red



Fig. 6. Intact myometrium cells, loaded with JC-1 dye (section a and b — fluorescence signal in green and red regions of spectrum; section c — cumulative fluorescence in both green and red regions of spectrum). Typical result is presented, n = 5.

and green fluorescence of JC-1 dye indicate the change of mitochondria-membrane polarization level and do not depend on other factors, which can influence the signal of dye with one wavelength, like size of mitochondria, its shape and density [19, 20].

Therefore, we have intact myometrium cells with JC-1 dye. In Figure 6, myometrium cells with JC-1 dye are presented. Fluorescent signal is being registered in both the green region of the spectrum (Fig. 6, a) and the red region (Fig 6, b), which shows the presence of mitochondria in myometrium cells with different membrane polarization level of these organelles (section c demonstrates cumulative fluorescence in the green and red regions of the spectrum).

After that, we investigated the effects of calix[4]arene chalcone amide C-137 on mitochondria membrane potential. Loaded with JC-1 dye myometrium cells were incubated with calix[4]arene chalcone amides C-137 (10  $\mu$ M) for 20 min. Mitochondria membrane potential (P) was analysed by the ratio of fluorescence intensity in the red region of a spectrum to the one in green region. As it can be seen in Fig. 7, the dependence graph of *P* and *t* had linear or domed nature. Earlier, we have shown that a short incubation of myometrium cells perforated with digitonin in 10 µM C-137 was accompanied with hyperpolarization of mitochondria membrane [2]. It should be also mentioned that, in these experiments, the incubation solution had  $(2-2.5)\cdot 10^5$ /ml myometrium cells. Nevertheless, a fewer amount of cells are attached to the confocal chamber glass that results into a different ratio of calix[4]arene chalcone amides C-137:cell. In the first case (Fig. 7a), we succeeded in registering a phase of *P* increasing, which shows the mitochondria membrane hyperpolarization. The further incubation was accompanied with decreasing of *P*, which shows the depolarization. In Figure 7, *b*,



Fig. 7. Kinetics of calix[4]arene chalcone amide C-137 influence on myometrium mitochondria. Ordinate axis shows the ratio between the fluorescence intensity in red region of spectrum to the fluorescence intensity in green region (P); abscissa axis shows the time of incubation in sec (t).

hyperpolarization was not registered, just the depolarizing effect of calix[4] arene chalcone amide C-137 on myometrium mitochondria is shown (*P* decreases linearly over time).

Hyperpolarization of mitochondria membrane is known to be a first stage on the way to depolarization, which leads to cells death [21]. Chalcones belong to the substances, which facilitate the triggering of apoptosis with the mitochondrial path [22]. On the isolated rat hepatocytes, it was shown that cytotoxic effect of hydroxychalcones could be explained with the collapse of mitochondria membrane potential [23]. Thus, mitochondria, whose main role is providing cells with energy, can facilitate an apoptosis development in some cases that is to cause a cell death. Participation of mitochondria in apoptosis is a reason to search for compounds, which will facilitate death of unwanted cells. Medical statistics proclaims that uterine fibroids are a widely spread pathology. Looking for compounds, which would be able to activate processes of triggering an apoptosis with the participation of mitochondria that can lead to a decrease of fibroids size and possible relief of symptoms [24], is very important.

Therefore, we have shown that mitochondria incubation with calix[4]arene chalcone amides for 20 min was accompanied with an increase of an average hydrodynamic diameter of mitochondria, which correlates with depolarizing effect of calix[4]arene chalcone amide C-137 on myometrium intact cells.

### **ACKNOWLEDGEMENTS**

484

The authors acknowledge Ch. Kurytsia and D. Tsapok for taking part in conducting the experiments.

The work was made with the support of grants of targeted complex program of fundamental studies of the N.A.S. of Ukraine 'Fundamental problems of creating new nanomaterial and nanotechnologies' (No. of governmental registration 0115U003638) and targeted complex interdisciplinary program of scientific investigation of the N.A.S. of Ukraine 'Molecular and cell biotechnologies for needs of medicine, industry and agriculture' (No. of governmental registration 0115U003639).

#### REFERENCES

- R. Rodik, V. Boiko, O. Danylyuk, K. Suwinska, I. Tsymbal, N. Slinchenko, and V. Kalchenko, *Tetrahedron Letters*, 46, No. 43: 7459 (2005); https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2005.07.069.
- 2. L. G. Babich, S. G. Shlykov, V. I. Boĭko, M. A. Kliachina, and S. A. Kosterin, *Bioorganicheskaya Khimiya*, **39**, No. 6: 728 (2013).
- L. G. Babich, S. G. Shlykov, A. M. Kushnarova, O. A. Esypenko, and
   S. O. Kosterin, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, 15, No. 1: 193 (2017) (in Ukrainian); https://doi.org/10.15407/nnn.15.01.0193.
- D. Shetty, I. Jahovic, J. Raya, Z. Asfari, J.-C. Olsen, and A. Trabolsi, ACS Appl. Mater. Interfaces, 10, No. 3: 2976 (2018); https://doi.org/10.1021/acsami.7b16546.
- 5. A. J. Leyn-González, N. Acero, D. Mucoz-Mingarro, I. Navarro, and C. Martín-Cordero, *Current Medicinal Chemistry*, 22, No. 30: 3407 (2015).
- 6. D. K. Mahapatra and S. K. Bharti, *Life Sciences*, **148**: 154 (2016); https://doi.org/10.1016/j.lfs.2016.02.048.
- B. Orlikova, D. Tasdemir, F. Golais, M. Dicato, and M. Diederich, *Genes and Nutrition*, 6, No. 2: 125 (2011); https://doi.org/10.1007/s12263-011-0210-5.
- S. Zhang, T. Li, Y. Zhang, H. Xu, Y. Li, X. Zi, and H.-M. Liu, Toxicology and Applied Pharmacology, 309: 77 (2016); https://doi.org/10.1016/j.taap.2016.08.023.
- B. Zhou and C. Xing, Medicinal Chemistry, 5, No. 8: 388 (2015); https://doi.org/10.4172/2161-0444.1000291.
- S. G. Shlykov, A. M. Kushnarova-Vakal, A. V. Sylenko, L. G. Babich,
   O. Y. Chunikhin, O. A. Yesypenko, and S. O. Kosterin, Ukr. Biochem. J., 91,
   No. 3: 46 (2019); https://doi.org/10.15407/ubj91.03.046.
- 11. S. A. Kosterin, N. F. Bratkova, and M. D. Kurskiĭ, *Biokhimiya*, **50**, No. 8: 1385 (1985).
- 12. M. M. Bradford, Analytical Biochemistry, 72: 248 (1976).
- 13. H. G. Merkus, Particle Size Measurements Fundamentals, Practice, Quality (Springer Netherlands: 2009).
- 14. P. Mollard, J. Mironneau, T. Amedee, and C. Mironneau, *The American Journal of Physiology*, **250**: No. 1: 47 (1986).

CALLX[4]ARENE CHALCONE AMIDES AS EFFECTORS OF MEMBRANE POLARIZATION 485

- L. G. Babich, S. G. Shlykov, A. M. Kushnarova-Vakal, N. I. Kupynyak, V. V. Manko, V. P. Fomin, and S. O. Kosterin, *Ukr. Biochem. J.*, 90, No. 3: 32 (2018); https://doi.org/10.15407/ubj90.03.032.
- K. Nowikovsky, R. J. Schweyen, and P. Bernardi, BBA-Bioenergetics, 1787, No. 5: 345 (2009); https://doi.org/10.1016/j.bbabio.2008.10.006.
- H. Halouani, I. Dumazet-Bonnamour, and R. Lamartine, *Tetrahedron Letters*, 43: 3785 (2002).
- 18. Ö. Karakus and H. Deligöz, J. Incl. Phen., 61: 289 (2008).
- S. T. Smiley, M. Reers, C. Mottola-Hartshorn, M. Lin, A. Chen, T. W. Smith, and L. B. Chen, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 88, No. 9: 3671 (1991).
- S. Salvioli, A. Ardizzoni, C. Franceschi, and A. Cossarizza, *FEBS Letters*, 411, No. 1: 77 (1997).
- T. H. Sanderson, C. A. Reynolds, R. Kumar, K. Przyklenk, and M. Hüttemann, Molecular Neurobiology, 47, No. 1: 9 (2013); https://doi.org/10.1007/s12035-012-8344-z.
- 22. R. M. P. Gutierrez, A. Muniz-Ramirez, and J. V. Sauceda, African Journal of Pharmacy and Pharmacology, 9, No. 8: 237 (2015); https://doi.org/10.5897/ajpp2015. 4267.
- O. Sabzevari, G. Galati, M. Y. Moridani, A. Siraki, and P. J. O'Brien, *Chemico-Biological Interactions*, 148, Nos. 1-2: 57 (2004); <u>https://doi.org/10.1016/j.cbi.2004.04.004</u>.
- 24. Z.-P. Cheng, X. Tao, J. Gong, H. Dai, L.-P. Hu, and W.-H. Yang, European Journal of Obstetrics, Gynecology, and Reproductive Biology, 145, No. 1: 113 (2009); https://doi.org/10.1016/j.ejogrb.2009.03.027.

© 2020 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 81.16.Fg, 87.15.hg, 87.15.K-, 87.19.xj, 87.64.kv, 87.64.mk, 87.85.Rs

# Ефективність протипухлинної дії гібридних нанокомплексів залежить від часу їхньої взаємодії з клітинами аденокарциноми Ерліха

А. М. Гольцев<sup>1</sup>, Ю. В. Малюкін<sup>2</sup>, Н. М. Бабенко<sup>1</sup>, Ю. О. Гаєвська<sup>1</sup>, М. О. Бондарович<sup>1</sup>, М. В. Останков<sup>1</sup>, І. Ф. Коваленко<sup>1</sup>, В. К. Клочков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут проблем кріобіології і кріомедицини НАН України, вул. Переяславська, 23, 61016 Харків, Україна <sup>2</sup>Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, просп. Науки, 60, 61001 Харків, Україна

Показано значимість часу інкубації пухлинних клітин з гібридними нанокомплексами (НК) на основі наночастинок ортованадатів рідкісноземельних елементів GdYVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> і холестерину в забезпеченні ефективности пригнічення росту аденокарциноми Ерліха (АКЕ). Клітини АКЕ інкубували з НК упродовж 1, 2, 3 і 4 годин, після чого оцінювали їхнє накопичення в клітинах за допомогою конфокального лазерного мікроскопа LSM 510 МЕТА, показники мітохондріяльного дихання (МТТ-тест) і кількість апоптотичних/некротичних клітин. Використання конфокальної мікроскопії уможливило визначити динаміку та ступінь накопичення НК в різних субпопуляціях клітин АКЕ. Встановлено, що НК здатні зв'язуватися лише з окремими субпопуляціями АКЕ. Інтенсивність флюоресценції НК у клітинах АКЕ досягала максимуму на третю годину інкубації. У цей же термін встановлено максимальне порушення дихальної функції мітохондрій і статистично значуще збільшення кількости клітин у стані пізнього апоптозу  $(An^+/PI^+)$  і некрозу  $(An^-/PI^+)$  в порівнянні з контролем. Такі зміни в клітинах АКЕ *in vitro* сприяли максимальній реалізації НК протипухлинного ефекту *in vivo*, судячи з показника інгібіції росту пухлини, який саме після трьох годин інкубації був максимальним і складав близько 70%. Встановлено переважне накопичення НК у CD44<sup>+</sup>-субпопуляції АКЕ з надвисокою інтенсивністю експресії цього маркера (CD44<sup>high</sup>-клітини). Це підтверджує, що реалізації антипроліферативних властивостей гібридних НК можуть здійснюватися шляхом інгібіції функції пухлинних клітин зі стовбуровим потенціялом. Здатність НК до одночасної візуалізації туморогенних клітин пухлини й інгібіції її росту уможливлюють розглядати цей тип наноматеріялів у якості перспективних тераностичних засобів.

The significance of an incubation time of tumour cells with hybrid nanocomplexes (NCs) based on nanoparticles of orthovanadates of the rare-earth elements GdYVO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> and cholesterol in inhibiting the growth of Ehrlich's adenocarcinoma (EAC) is shown. The EAC cells were incubated with NCs for 1, 2, 3, and 4 hours, afterwards, their accumulation in cells was evaluated using a LSM 510 META confocal laser microscope, and there were assessed mitochondrial respiration (MTT test) as well as number of apoptotic/necrotic cells. Using confocal microscopy, it is possible to determine the dynamics and degree of accumulation of NCs in different subpopulations of EAC cells. It is established that NCs are able to contact only individual EAC subpopulations. The fluorescence intensity of NCs in EAC cells approaches the maximum at 3 hours of incubation, which is accompanied by a significant decrease in cell mitochondrial respiration and a statistically significant increase in late apoptosis  $(An^+/PI^+)$  and necrosis  $(An^-/P^+)$  cells compared with the control. Such changes in EAC cells *in vitro* contributed to the maximum implementation of the NCs antitumour effect in vivo, judging by the inhibition of tumour growth, were maximal after about three hours of incubation and were about 70%. The predominant accumulation of NCs in the CD44<sup>+</sup> subpopulation of EAC with ultrahigh expression intensity of this marker (CD44<sup>high</sup>cells) is established. This confirms that the implementation of the antiproliferative properties of hybrid NCs can be accomplished by inhibiting the function of tumour cells with stem potential. The ability of NCs to simultaneously visualize tumour cells and inhibit its growth makes it possible to consider this type of nanomaterials as promising theranostic agents.

Ключові слова: клітини аденокарциноми Ерліха, нанокомплекси, конфокальна мікроскопія.

Key words: Ehrlich's adenocarcinoma cells, nanocomplexes, confocal microscopy.

(Отримано 11 грудня 2019 р.)

### 1. ВСТУП

Останнім часом методи нанобіотехнології знайшли широке застосування в діягностиці та лікуванні раку, що привело до розвитку нового наукового напряму — наноонкології. Є загальна тенденція до створення багатофункціональних нанокомпозитів, які поєднують у собі діягностичні та терапевтичні можливості, що є однією з основних задач «нанотераностики».

Можливість використання наночастинок (НЧ) в тарґетній терапії раку ґрунтується на існуванні ефекту «посилення проникности і утримування — the enhanced permeability and retention (EPR) effect» [1]. Загальне пояснення даного явища полягає в тому, що активна проліферація пухлинних клітин стимулює посилений ангіогенез пухлинного сайту за рахунок підвищення продукування

чинника росту ендотелію судин та інших чинників росту. Для капілярів пухлин характерні великі пори між ендотеліяльними клітинами (від 380–780 нм до 1,2 мкм залежно від типу пухлини), що приводить до підвищеної проникности пухлинних капілярів у порівнянні з капілярами в нормальних тканинах [1]. Крім того, в тканині пухлини ефективний лімфатичний дренаж зазвичай відсутній, що призводить до спотворення лімфатичного відтоку й утримання біомолекул в пухлинному сайті. Це є передумовою вибіркового проникнення та тарґетного накопичення НЧ або наноконтейнерів з лікарськими засобами в пухлині, сприяючи реалізації ними протипухлинної дії.

Здатність ортованадатів та інших сполук ванадію до гальмування росту пухлини на сьогоднішній день доведено як в експерименті, так і в клініці. До переваг сполук ванадію відносять низький показник IC50 (напівмаксимальної інгібувальної концентрації), наявність антипроліферативного та проапоптотичного ефектів, що продемонстровано на злоякісних клітинах меланоми [2]. Встановлено протипухлинний ефект катіона Ванадію (у вигляді ванаділсульфату), а також аніона (ортованадату) щодо інтенсивности росту лінії гепатоми щурів [3], різних ліній карциноми людини (легенів, нирок, простати) [4].

Похідні ванадію здатні викликати селективне окиснення піримідинових основ, що перешкоджає комплементарному скручуванню ДНК [5]. До цього особливо схильні пухлинні клітини, які характеризуються порушеннями системи репарації ДНК. Іншим ймовірним механізмом протипухлинної дії сполук ванадію є порушення проникности мембран мітохондрій пухлинних клітин за рахунок ґенерації активних форм кисню (АФК) [6]. Шкідливий вплив АФК, перш за все, призводить до порушень структури мембран мітохондрій, вивільнення цитохрому С, пошкоджень мітохондріяльної та ядрової ДНК, пероксидації ліпідів плазматичних мембран клітин. Такі деструктивні зміни з боку АФК відіграють одну з ключових ролей у розвитку та реґуляції апоптотичної програми загибелі клітин [7].

Раніше в наших роботах за допомогою метода спектральної аналізи було показано здатність НЧ ортованадатів рідкісноземельних елементів до візуалізації *in vitro* стовбурових ракових клітин (СРК) аденокарциноми Ерліха (АКЕ) [8]. Так, сферичні НЧ ортованадату виявляли тропність до пухлиноіндукувальних CD44<sup>+</sup>-клітин АКЕ, що зумовило можливість використання наноструктур для ідентифікації цих клітин з метою діягностики та гальмування пухлинного процесу [8].

Незважаючи на те що сполуки ванадію і мають переважну тропність до пухлинних тканин, в ряді робіт вказується на токсичну дію цих сполук не тільки на клітини пухлини, а і на здорові тканини [9, 10]. Підвищення тарґетного зв'язування НЧ переважно з клітинами пухлин може бути здійснено шляхом створення гібридних нанокомплексів (НК) на основі НЧ ортованадатів рідкісноземельних елементів GdYVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> і холестерину [11]. Ідеологія створення таких НК базується на підвищенні їхньої протипухлинної дії за рахунок наявности в складі НК холестерину, який має спорідненість до мембран пухлинних клітин-мішеней. Відомо, що холестерин активно «вилучається» з кровотоку проліферувальними клітинами пухлини для побудови біомембран завдяки наявності великої кількости SR– B1- (від англ. scavenger receptor, class B type I) і кавеолін-1- (Cav-1) рецепторів, які можуть зв'язуватися з вільним холестерином [12].

Попередні дослідження довели, що додавання холестерину до НЧ підвищує ефективність тарґетної протипухлинної дії сформованих НК [13, 14, 15]. Однак час взаємодії клітин з НК в цих дослідженнях був підібраний згідно з даними, одержаними на клітинах здорової печінки [16]. При цьому відомо, що ефективність протипухлинної дії наноматеріялів залежить від ряду параметрів, у тому числі й часу інкубації їх з клітинами, що досліджуються [17].

З'ясування динаміки накопичення НК всередині клітини можливе за допомогою лазерного сканувального мікроскопа. Використання методи оптичних зрізів і подальшої 3*D*-реконструкції уможливлює проаналізувати розподіл наноматеріялів в клітині в динаміці часу за трьома вимірами: довжина, ширина, глибина [18].

Крім того, залишається нез'ясованим питання щодо переважного накопичення НК в тій чи іншій субпопуляції пухлинних клітин. Вирішення цього питання є надважливим з огляду на те, що АКЕ є гетерогенною за фенотиповим складом пухлиною, кожна із субпопуляцій котрої здатна до реалізації власних функцій. Так, встановлено, що підвищеним туморогенним потенціялом *in vivo* у порівнянні з загальним пулом АКЕ володіють CD44<sup>+</sup>-клітини [15]. Є всі передумови вважати, що серед них клітинам з надвисоким рівнем флюоресценції (CD44<sup>high</sup>) притаманні ознаки СРК [15]. Відповідь на ці питання уможливить наблизитися до розуміння механізму реалізації протипухлинного ефекту НК.

З огляду на вищезазначене метою цього дослідження було визначення залежности характеру протипухлинного впливу гібридних НК від терміну їхньої взаємодії з клітинами АКЕ і з'ясування можливости селективного накопичення НК в CD44<sup>+</sup>-субпопуляції.

### 2. МАТЕРІЯЛИ ТА МЕТОДИ

Експерименти були виконані на восьмимісячних самках мишей лінії ВАLB/с. Клітини АКЕ вводили інтраперитонеально в дозі 3·10<sup>6</sup> клітин/мишу в 0,3 мл фізіологічного розчину і культивували протягом 7 діб *in vivo*. Тварини були виведені з експерименту під легким ефірним наркозом. Клітини АКЕ одержували з перитонеальної порожнини (ПП) за допомогою шприца, який попередньо промивали стерильним фізіологічним розчином з гепарином, через товсту голку № 10 з внутрішнім діяметром у 2,69 мм.

Одержання гібридних нанокомплексів. У роботі були використані сферичні наночастинки (НЧ) на основі ортованадатів рідкісноземельних елементів (Gd, Y), активованих Європієм GdYVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> (концентрація НЧ у розчині 5% глюкози — 1,3 г/л), які були синтезовані в Інституті сцинтиляційних матеріалів НАН України за описаною раніше методикою [19]. Гібридні нанокомплекси, що містять сферичні наночастинки ортованадатів рідкісноземельних елементів GdYVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> (1,3 г/л) і холестерин (0,55 г/л) (Acros organics, Бельгія), одержували відповідно до методики [10].

Обробка клітин АКЕ гібридними нанокомплексами. Інкубацію клітин АКЕ з НК проводили *in vitro* з розрахунку 100 мкл водного розчину НК на 900 мкл клітин АКЕ (10<sup>7</sup> кл/мл у фізіологічному розчині) за кімнатної температури упродовж 1, 2, 3 і 4 годин. Потім клітини АКЕ тричі відмивали 5%-розчином глюкози шляхом центрифуґування (300*g*). У якості контролю використовували клітини АКЕ, які інкубували в розчині 5% -глюкози без додавання НК.

Подвійне забарвлення клітин АКЕ гібридними нанокомплексами та моноклональними антитілами до CD44-структури. Інкубацію клітин АКЕ з НК проводили згідно з вищенаведеною методикою. По закінченню терміну інкубації до кожної проби (100 мкл) додавали моноклональні антитіла CD44 ('BD Pharmingen', США, №553133, клон ІМ7) та витримували 30 хвилин за кімнатної температури згідно з протоколом виробника. Потім клітини відмивали 5%-розчином глюкози шляхом центрифуґування (300g). Клітини з середнім значенням інтенсивности флюоресценції CD44-маркера понад 10<sup>3</sup> (за логаритмічною шкалою) відносили до CD44<sup>high</sup>-субпопуляції.

Ідентифікація гібридних НЧ нанокомплексів у клітинах АКЕ. Облік кількости клітин, що зв'язалися з НК, здійснювали за допомогою конфокального лазерного сканувального мікроскопа LSM 510 META (Carl Zeiss, Німеччина). Для збудження флюоресценції був використаний діодний лазер з довжиною хвилі у 405 нм потужністю у 10 мВт. Для спостереження флюоресценції використовували фільтр емісії для НЧ 583–636 нм. Апертурна діяфрагма (pinhole) — 404 мкм. Зображення записувалися для одного конфокального зрізу в середній частині кожної клітини. Інтенсивність флюоресценції НЧ (умов.од.) визначали з використанням програмного забезпечення до конфокального мікроскопа Ахіо Ехатіпеr (Carl Zeiss, Німеччина). Коротко: клітини, що знаходилися в полі зору мікрофотографії, обводилися колами, які обмежували площу кожної клітини; інтенсивність флюоресценції в межах цих полів розраховувалася за допомогою відповідного програмного забезпечення.

Після закінчення терміну інкубації *іп vitro* проводили підрахунок

наступних характеристик:

*a*) концентрації клітин в суспензії АКЕ, одержаної на фізіологічному розчині, у камері Горяєва;

б) життєздатности клітин шляхом суправітального фарбування трипановим синім (Trypan blue solution, Sigma, США);

в) рівня мітохондріяльного дихання клітин за допомогою набору Cell growth determination kit MTT based (Stock No. CGD-1, Sigma, CША) відповідно до інструкції виробника; методу засновано на здатності мітохондріяльних ферментів живої клітини перетворювати розчинний синій 3-[3,5 діметілтіазол-2-іл]-2,5-дифеніл-2H-тетразоліум бромід, — сіль жовтого кольору, — в нерозчинний формазан, що має фіолетовий колір, який кристалізується в цитоплазмі клітини; за допомогою органічного розчинника (ізопропанол) формазан переходить у розчинений стан; інтенсивність накопичення формазану характеризує ступінь окиснювально-відновних процесів у досліджуваних клітинах і є непрямою характеристикою кількости живих клітин; детектування результатів здійснювали шляхом міряння оптичної густини зразків за допомогою спектрофотометра (СФ-46 «ЛОМО») за довжини хвилі у 560 нм.

г) кількости апоптотичних і некротичних клітин за допомогою анексину-V–An (BD, США, кат. № 556419) та пропідіум-йодиду–PI (Sigma, США, кат. № 81845-25MG) на проточному цитометрі FACS Calibur Becton-Dickinson; визначали частку живих клітин (An<sup>-</sup>/PI<sup>-</sup>), апоптотичних клітин (An<sup>+</sup>/PI<sup>-</sup>), некротичних клітин (An<sup>-</sup>/PI<sup>+</sup>) і клітин в стані постапоптотичного некрозу (An<sup>+</sup>/PI<sup>+</sup>).

Після попередньої інкубації з НК клітини АКЕ вводили інтраперитонеально мишам лінії BALB/c і через 7 діб культивування *in vivo* оцінювали наступні показники росту пухлини:

*а*) абсолютну кількість клітин (АКК) визначали за формулою: АКК = Vol·Conc, де Vol — об'єм асцитичної рідини в ПП тварин (мл), Conc — концентрація пухлинних клітин, які підраховували в камері Горяєва (×10<sup>7</sup> кл/мл);

б) інтенсивність росту пухлини (ІРП) обчислювали за формулою: ІР = (АКК (дослід)/АКК (контроль))×100%, де АКК (дослід) — абсолютна кількість пухлинних клітин у перитонеальній порожнині тварин з АКЕ, яка була ініційована обробленими НК клітинами; АКК (контроль) — абсолютна кількість клітин в ПП тварин з АКЕ, яка була ініційована необробленими НК клітинами;

в) ступінь інгібіції росту пухлини (Сі) обчислювали за формулою: Сі = IP (контроль) – IP (дослід), де IP (контроль) — інтенсивність росту пухлини контрольної групи; IP (дослід) — інтенсивність росту пухлини дослідної групи. За 100% бралася інтенсивність росту нативних клітин АКЕ.

Статистична обробка даних, одержаних у процесі дослідження, проводилася з використанням електронних таблиць Microsoft Excel

2010 і програми Statistica 10.0 ('StatSoft', США). Кількісні дані було представлено у вигляді  $M \pm \delta$ , де M — середнє значення,  $\delta$  — стандартний відхил. Порівняння декількох незалежних вибірок проводилося методою Краскела–Уолліса. Відмінності вважали достовірними при p < 0,05. Попарне порівняння груп проводилося з використанням непараметричного тесту Манна–Уітні з виправленням за Бонферроні. Для множинного порівняння зв'язаних вибірок був використаний критерій Фрідмана з наступним застосуванням критерію Вілкоксона для попарного порівняння.

# 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Інкубація клітин АКЕ з НК упродовж 1, 2, 3 і 4 годин привела до поступового зменшення кількости клітин в усіх експериментальних групах відносно контрольних значень, але статистично значущої ріжниці між ними протягом усього часу спостереження встановлено не було (рис. 1, a). Подібна динаміка спостерігалася й стосовно кількости життєздатних клітин (рис. 1, b), однак після 3 годин інкубації було відзначено статистично значуще пониження цього показника в порівнянні з контрольною групою. Таким чином, вже на першому етапі атестації показано пониження життєздатности клітин АКЕ після тригодинної інкубації їх з НК.

За допомогою методи конфокальної мікроскопії показано, що клітини без інкубації з НК (контроль) мали інтенсивність флюоресценції у  $15,33 \pm 3,28$  умов.од. протягом всього терміну спостереження, що відповідає рівню електронних шумів детектора (рис. 2). Інтенсивність флюоресценції загального пулу клітин АКЕ після ін-



Рис. 1. Кількість клітин АКЕ (*a*) та їхня життєздатність (б) до і після інкубації з НК. Примітка: <sup>\*</sup> ріжниця є статистично значущою порівняно з аналогічними показниками клітин АКЕ без інкубації з НК (контроль) (p < 0.05).<sup>1</sup>



**Рис. 2.** Інтенсивність флюоресценції загальної популяції клітин АКЕ (прямокутні стовпці) та флюоресценція окремих клітин (маркер) після інкубації з НК протягом 1, 2, 3 і 4 годин.<sup>2</sup>

кубації з НК (1–4 годин) практично не змінювалася і не мала статистично значущої ріжниці з контрольними показниками (рис. 2).

При цьому, починаючи з 1-го часу інкубації, відзначено появу окремих клітин з надвисоким рівнем інтенсивности флюоресценції ( $89 \pm 5,72$  умов.од.), яка досягала максимальних значень після З годин інкубації ( $1662 \pm 33,89$  умов.од.) (рис. 2). На 4-у годину інкубації інтенсивність флюоресценції окремих клітин з надвисоким рівнем світіння статистично значущим чином не змінювалася, залишаючись на достатньо високому рівні ( $1445 \pm 11,70$  умов.од.).

Кількість клітин з надвисоким рівнем інтенсивности флюоресценції поступово зростала від 0,2% у першу годину до 1% від загальної кількости клітин на другу годину інкубації, залишаючись на цьому рівні протягом всього часу спостереження (рис. 3). При цьому інтенсивність такого роду флюоресценції клітин досягала максимуму на третю годину інкубації з НК.

Таким чином, встановлено, що серед загального пулу клітин АКЕ існують лише окремі клітини, з якими НК селективно зв'язуються з підвищеною здатністю, зумовлюючи їхню надвисоку флюоресценцію.

З'ясування, до якої саме популяції АКЕ за фенотиповими ознаками належать клітини з надвисоким рівнем флюоресценції, було здійснено шляхом одночасного оброблення клітин НК та моноклональними антитілами до CD44-структури (рис. 4). Обґрунтуванням цього підходу став раніше встановлений нами факт, що саме CD44<sup>+</sup>клітини мають підвищений в порівнянні з загальним пулом АКЕ проліферативний потенціял, оцінений за інтенсивністю росту пухлини *in vivo*, і відіграють найважливішу роль у туморогенезі [15].

#### ЕФЕКТИВНІСТЬ ПРОТИПУХЛИННОЇ ДІЇ ГІБРИДНИХ НАНОКОМПЛЕКСІВ 495



Рис. 3. Конфокальна мікроскопія клітин АКЕ після інкубації з НК протягом 1, 2, 3 і 4 годин (зліва — зб.40, праворуч — зб.10). *Примітка:* на фото праворуч наведено кількість клітин з надвисоким рівнем інтенсивности флюоресценції.<sup>3</sup>

Даними конфокальної мікроскопії підтверджено (табл. 1), що кількість CD44<sup>+</sup>-клітин, які мали зелену флюоресценцію, становила 7,00 ± 0,58% від загального пулу АКЕ. Однак встановлено, що ці клітини мали різний рівень інтенсивности флюоресценції. Так, 5,83 ± 0,63% CD44<sup>+</sup>-клітин мали інтенсивність флюоресценції у 300,25 ± 96 умов.од. В той час, лише  $1,17 \pm 0,10\%$  CD44<sup>+</sup>-клітин мали надвисокий рівень флюоресценції (1297,29 ± 46 умов.од.) і можуть бути віднесені до CD44<sup>high</sup>-клітин. Достеменно відомо, що саме вони є стовбуровими раковими клітинами та мають найбільший пухлиноіндукувальний потенціял [15].



**Рис. 4.** Подвійне забарвлення клітин АКЕ гібридними нанокомплексами та моноклональними антитілами до CD44-структури.<sup>4</sup>

**ТАБЛИЦЯ 1.** Показники інтенсивности флюоресценції клітин АКЕ після подвійного забарвлення їх.<sup>5</sup>

Кількість клітин від загального	Тип забарвлення			
пулу АКЕ, %	CD44	нк	CD44 + HK	
Рівень				
флюоресценції,	$7,00 \pm 0,58\%$	$1,20 \pm 0,13\%$	$1,20 \pm 0,13\%$	
умов.од.				
— з них із надвисоким рівнем флюоресценції, %	$\textbf{1,}\textbf{17}\pm\textbf{0,}\textbf{10}\%$	$\textbf{1,20} \pm \textbf{0,13}\%$	$\textbf{1,20} \pm \textbf{0,13\%}$	
— рівень флюоресценції, умов.од.	$\textbf{1297,29} \pm \textbf{46}$	$\textbf{1662} \pm \textbf{33,89}$	—	
— з них із середнім рівнем флюоресценції, %	$\textbf{5,83} \pm \textbf{0,63}\%$	—	_	
— рівень флюоресценції, умов.од.	$\textbf{300,} \textbf{25} \pm \textbf{96}$			

При подвійному забарвленні клітин АКЕ гібридними нанокомплексами та моноклональними антитілами до CD44-структури накопичення НК відзначено лише у  $1,20 \pm 0,13\%$  клітин загального пулу АКЕ. При цьому CD44<sup>+</sup>-клітини, які були здатні накопичувати НК, мали надвисокі показники флюоресценції цього маркера — на рівні  $1297,29 \pm 46$  умов.од. Це збігається з раніше одержаними даними щодо фенотипового складу пухлини, які свідчать, що у загальній популяції АКЕ кількість CD44-клітин з підвищеним рівнем флюоресценції, — CD44<sup>high</sup>, — є найменш чисельною та складає біля  $0,37 \pm 0,02\%$  [20].

Таким чином, можна стверджувати, що накопичення гібридних НК відбувається переважно у субпопуляції пухлинних клітин зі стовбуровим потенціялом (CD44<sup>high</sup>-клітини) і що саме вони є мішенню для реалізації антипроліферативних властивостей НК.

Одним з можливих шляхів протипухлинної дії наноматеріялів на основі ортованадатів є ґенерація активних форм кисню з подальшим ушкодженням функції мітохондрій та індукцією загибелі клітин шляхом апоптозу/некрозу [7]. Було визначено показники активности мітохондріяльного дихання клітин і типу їхньої загибелі після закінчення кожного терміну інкубації клітин з НК (1-4 години). За результатами дослідження вже після першої години інкубації клітин АКЕ з НК встановлено тенденцію до пониження рівня мітохондріяльного дихання (на 13% у порівнянні з контролем; рис. 5), що є відображенням функції НАДФ-Н-залежних оксидоредуктазних ферментів мітохондрій. Після 2 годин інкубації ріжниця з контролем була статистично значущою (на 27%). На третю годину спостереження оптична густина розчину формазану досягла мінімальних значень, залишаючись на цьому рівні і на четверту годину інкубації (рис. 5). Тобто максимальну інгібіцію мітохондріяльного дихання клітин АКЕ відзначено вже після тригодинної інкубації їх з НК.

Одержані результати уможливлюють припустити, що гальмування мітохондріяльного дихання через пошкодження ферментативної системи мітохондрій є ранньою ознакою прояву токсичної дії використаних в роботі НК щодо клітин АКЕ, що згодом може призводити до їхньої загибелі.

Мітохондрії вважаються основною ланкою, що інтеґрує різні сиґнали, які беруть участь у реалізації апоптоз — програмованої загибелі клітин [7, 21]. Одночасне фарбування за допомогою анексіна-V і РІ уможливлює визначити тип загибелі клітин. Анексін-V в



**Рис. 5.** Метаболічна активність клітин АКЕ до і після інкубації з НК. *Примітка:* <sup>\*</sup> ріжниця є статистично значущою порівняно з аналогічними показниками клітин АКЕ без інкубації з НК (контроль) (*p* < 0,05).<sup>6</sup>

присутності йонів  $Ca^{2+}$  і  $Mg^{2+}$  взаємодіє з фосфатидилсерином, який на ранніх стадіях апоптозу переходить з внутрішньої мембрани клітини на зовнішню. Клітинна мембрана живих клітин непроникна для PI. Однак при незворотньому пошкодженні клітини (некроз) PI проходить через клітинну мембрану та здатен до інтеркаляції з дефраґментованою ДНК. Подвійне фарбування анексіном-V і пропідій-йодидом свідчить про пізні стадії апоптозу.

Встановлено, що в контрольних зразках, незалежно від часу інкубації, кількість живих клітин (An<sup>-</sup>/PI<sup>-</sup>) становила  $90 \pm 2,3\%$ , раннього апоптозу (An<sup>+</sup>/PI<sup>-</sup>) —  $1,34 \pm 0.67\%$ , пізнього апоптозу (An<sup>+</sup>/PI<sup>+</sup>) —  $1,26 \pm 0,13\%$ , а некрозу (An<sup>-</sup>/PI<sup>+</sup>) —  $3,16 \pm 0,42\%$ .

Додавання НК до клітин АКЕ призвело до поступового пониження частки живих клітин (An<sup>-</sup>/PI<sup>-</sup>) протягом усього періоду спостереження (від 83,32 ± 5,45 після 1 часу до 70,10 ± 3,78% після 4 годин інкубації). При цьому кількість клітин, які знаходились у стані раннього апоптозу (An<sup>+</sup>/PI<sup>-</sup>), практично не змінювалася протягом 1–4 годин і вірогідно не відрізнялася від значень контролю.

Показано, що НК здатні вже через 1 годину інкубації викликати статистично значуще збільшення кількости пухлинних клітин у стані пізнього апоптозу ( $An^+/PI^+$ ) та некрозу ( $An^-/PI^+$ ) (рис. 6). Це узгоджується з даними Rehm M. та співавторів [22], що початкова фаза апоптозу, яка передбачає деполяризацію мітохондрій, є відносно швидким процесом. Час між деполяризацією мітохондрій та активацією низки каспаз, що є ознакою пізнього апоптозу, зазвичай становить близько 30 хвилин [22].

Пролонгація впливу НК зумовила різну динаміку: кількість клітин в стані пізнього апоптозу ( $An^+/PI^+$ ) поступово зменшувалася з 9,58 ± 7,54% (1 час інкубації) до 2,79 ± 0,32% на третю годину, за-



**Рис. 6.** Співвідношення апоптотичних/некротичних клітин, які були виявлені шляхом фарбування анексін-V/PI у клітинах АКЕ до (А) та після (Б) інкубації з НК протягом 1, 2, 3 і 4 годин.<sup>7</sup>

лишаючись на цьому рівні до 4-ї години ( $2,06 \pm 0,11\%$ ).

Навпаки, протягом всього терміну спостереження встановлено збільшення відсотка некротичних клітин (An<sup>-</sup>/PI<sup>+</sup>) у порівнянні з контролем (рис. 6). Цей показник досягав максимальних значень після трьох годин інкубації (19,29 ± 2,43%; рис. 6).

Отже, одержані дані уможливлюють висловити припущення, що НК належать до тих унікальних сполук, які одночасно можуть викликати кілька видів загибелі клітин. Сполуки, що діють подібним чином, відомі [23]. Автори пов'язують це з одночасним ушкодженням як внутрішньої, так і зовнішньої мітохондріяльної мембрани. При порушені внутрішньої мембрани мітохондрій змінюється мембранний потенціял, що є передумовою загибелі клітин шляхом некрозу. З іншого боку, при пошкодженні зовнішньої мітохондріяльної мембрани відбувається звільнення цитохрому С, що викликає апоптоз. Вищенаведені власні експериментальні дані стосовно порушення функції мітохондрій протягом усього часу спостереження свідчать про те, що подібним чином можуть діяти й застосовані гібридні НК.

Звертає на себе увагу той факт, що інкубація пухлинних клітин протягом трьох годин спричинила найбільшу загибель клітин шляхом некрозу, і це супроводжувалося максимальним пониженням метаболічної активности мітохондрій. Це має важливе значення для подальшого розвитку/інактивації пухлинного процесу. Вважається, що однією з причин неефективности протипухлинної імунної відповіді організму та формування імунологічної толерантности при злоякісних пухлинах є саме активація загибелі клітин шляхом апоптозу [24]. Відомо, що саме апоптотичний шлях загибелі клітин призводить до активації фагоцитозу без наслідків для організму у вигляді альтерації та запалення [25]. У разі загибелі пухлинних клітин шляхом некрозу відбувається вивільнення ДНК, РНК і пухлиноспецифічних білків, які є DAMPs (damage-associated molecular patterns) і розпізнаються імунною системою, ініціюючи специфічну для пухлини імунну відповідь [26]. Вивільнення DAMPs і загибелі клітин шляхом некрозу призводять до активації сиґнального шляху TLR4, що сприяє посиленню напрацювання транскрипційного фактора NF-kB, що зумовлює посилення продукування прозапальних цитокінів і розвиток імунозапального процесу [27].

Отже, залежно від способу загибелі клітин, в організмі пухлиноносія може розвиватися як імунозапальний, так і імуносупресивний стан. Це свідчить про необхідність перегляду лікувальних стратегій і націлювання їх на «перемикання» механізму загибелі пухлинних клітин з апоптотичного на некротичний. Вищенаведені дані свідчать про те, що ці НК здатні до вирішення саме цього завдання.

Це припущення отримало експериментальне підтвердження *in vivo* шляхом оцінки інтенсивности розвитку АКЕ з клітин, які попередньо були проінкубовані з НК протягом різного часу (1–4 години) (табл. 2). Статистично значуще пониження абсолютної кількости клітин, що сформувалися у ПП тварин, відзначено лише після двогодинної інкубації клітин АКЕ з нанокомплексами. Цей показник досягав мінімальних значень у групах з індукцією онкопатології клітинами, які були проінкубовані з НК не менш трьох годин. Це зумовило пониження інтенсивности росту пухлини *in vivo* під дією НК в усіх дослідних групах у порівнянні з контролем. Найбільш істотне пониження цього показника спостерігалося після 3 і 4 годин інкубації з НК (33,16 ± 4,67% і 31,95 ± 3,81 відповідно). Істотно, що показник ступеня інгібіції росту АКЕ, який є дзеркальним відображенням інтенсивности росту пухлини, мав найбільші показники після чотирогодинного оброблення НК, залишаючись на тому ж рівні, що і після трьох годин інкубації.

Таким чином, одержані дані свідчать про те, що тільки після тригодинної інкубації НК з клітинами АКЕ відмічено прояв ними значного протипухлинного ефекту. Успішна реалізація такої здатности створених гібридних НК передбачає реалізацію багатоступінчастого каскадного процесу, а саме, їх проникнення, накопичення

ТАБЛИЦЯ 2.	Показники	інтенсивности	росту	культури	АКЕ	після	оброб-
лення НК. <sup>8</sup>							

Група	Об'ем асциту, мл	Концентрація пухлинних клітин в мл, ×10 <sup>7</sup>	Абс. кількість клітин в ПП, ×10 <sup>7</sup>	Інтенсивність росту пухлини, %	Ступінь інгібіції росту пухлини, %
АКЕ (контроль)	$\textbf{5,84} \pm \textbf{0,77}$	$\textbf{9,54} \pm \textbf{1,55}$	$\textbf{55,09} \pm \textbf{7,56}$	100	
АКЕ + НК 1 година	$\textbf{4,5} \pm \textbf{0,64}^{4,5}$	$\boldsymbol{11,\!10\pm0,\!84^{4,5}}$	$\textbf{49,5} \pm \textbf{3,74}^{4,5}$	$89,85 \pm 6,87^{4,5}$	$18,15 \pm 2,56^{4,5}$
АКЕ + НК 2 години	$\textbf{3,8} \pm \textbf{0,72}^1$	$10,75{\pm}0,94^{4,5}$	$\textbf{40,66} \pm \textbf{5,41}^{4,5}$	$73,81 \pm 8,23^{4,5}$	$\textbf{22,}\textbf{14}\pm\textbf{3,}\textbf{67}^{4,5}$
АКЕ + НК 3 години	$\textbf{2,9} \pm \textbf{0,43}^{1,2}$	$6,37\pm0,72^{1,2,3}$	$18,27 \pm 1,23^{1,2,3}$	$33,16 \pm 4,67^{2,3}$	$66,84 \pm 4,50^{2,3}$
АКЕ + НК 4 години	$\textbf{3,1} \pm \textbf{0,27}^{1,2}$	$\textbf{5,68} \pm \textbf{0,64}^{1,2,3}$	$\boldsymbol{17,\!6\pm1,\!58^{\scriptscriptstyle 1,2,3}}$	$\textbf{31,95} \pm \textbf{3,81}^{2,3}$	$68,05\pm5,78^{2,3}$

Примітка: ріжниця є статистично значущою порівняно з показниками: 1 — клітин АКЕ без попередньої інкубації з НК (контроль), 2 — клітин АКЕ, інкубованих з НК 1 годину, 3 — клітин АКЕ, інкубованих з НК 2 години, 4 — клітин АКЕ, інкубованих з НК 3 години, 4 — клітин АКЕ, інкубованих з НК 3 години, 5 — клітин АКЕ, інкубованих з НК 3 години, 5 — клітин АКЕ, інкубованих з НК 4 години (p < 0,05).

всередині клітин, порушення функції мітохондрій з подальшою індукцією апоптотичних і некротичних змін. Абсолютно не виключене існування «альтернативних» механізмів реалізації протипухлинної дії НК. Як було встановлено у попередніх наших дослідженнях, оброблення клітин АКЕ гібридними НК приводило до формування пулу клітин пухлини з пониженим ступенем експресії генів плюріпотентности, в першу чергу, NANOG, що є ключовим у визначенні самопідтримки СРК [13]. В цілому, одержані результати доповнюють уявлення про механізми реалізації протипухлинної терапії гібридними НК на основі ортованадатів рідкісноземельних елементів і ті чинники, які можуть впливати на них.

#### 4. ВИСНОВКИ

1. Встановлено залежність прояву протипухлинного ефекту нанокомплексів на основі наночастинок ортованадатів рідкісноземельних елементів GdYVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> і холестерину від часу їхньої попередньої взаємодії з клітинами пухлини.

2. Максимальну реалізацію протипухлинного впливу гібридних НК виявлено після трьох годин інкубації їх з клітинами АКЕ, що передбачає проникнення, накопичення всередині клітин, ушкодження функції мітохондрій з подальшою індукцією апоптотичних і некротичних змін. Встановлений факт загибелі клітин пухлини під дією НК переважно шляхом некрозу має важливе значення для подальшої інактивації пухлинного процесу.

3. Подвійне забарвлення клітин АКЕ гібридними нанокомплексами та моноклональними антитілами до CD44-структури уможливило встановити переважне накопичення НК у CD44<sup>high</sup>-субпопуляції, яка має найбільший туморогенний потенціял. Це підтверджує, що реалізація антипроліферативних властивостей гібридних НК може здійснюватися шляхом інгібіції функції стовбурових пухлинних клітин.

4. В експериментальних умовах *in vivo* обґрунтовано можливість використання гібридних нанокомплексів з метою ідентифікації стовбурових ракових клітин і пригнічення росту пухлини, що уможливлює віднести дані нанокомпозити до перспективних препаратів діягностики та лікування злоякісних новоутворень.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА-REFERENCES

- 1. K. Greish, *Methods Mol. Biol.*, **624**: 25 (2010); https://doi.org/10.1007/978-1-60761-609-23.
- C. Rozzo, D. Sanna, E. Garribba, M. Serra, A. Cantara, G. Palmieri, and M. Pisano, J. Inorg. Biochem., 174: 14 (2017); https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2017.05.010.
- 3. A. M. Kordowiak, A. Klein, A. Goc, and W. Dabroś, Pol. J. Pathol., 58, No. 1: 51

(2007).

- 4. P. Holko, J. Ligeza, J. Kisielewska et al., Pol. J. Pathol., 59: 3 (2008).
- J. J. Rodriguez-Mercado, R. A. Mateos-Nava, and M. A. Altamirano-Lozano, *Toxicol. In Vitro*, 25: 1996 (2011); https://doi.org/10.1016/S0378-4274(01)00432-5.
- M. S. Molinuevo, D. A. Barrio, A. M. Cortizo, and S. B. Etcheverry, *Cancer Chemother. Pharmacol.*, 53, No. 2: 163 (2004); https://doi.org/10.1007/s00280-003-0708-7.
- 7. J. Korbecki, I. Baranowska-Bosiacka, I. Gutowska, and D. Chlubek, *Acta Biochim. Pol.*, **59**, No. 2: 195 (2012).
- A. N. Goltsev, N. N. Babenko, Y. A. Gaevskaya, N. A. Bondarovich, M. V. Ostankov, O. V. Chelombytko, T. G. Dubrava, V. K. Klochkov, N. S. Kavok, and Yu. V. Malyukin, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, 11, No. 4: 729 (2013) (in Russian); A. H. Гольцев, H. H. Бабенко, Ю. А. Гаевская, H. A. Бондарович, М. В. Останков, О. В. Челомбитько, Т. Г. Дубрава, В. К. Клочков, H. C. Кавок, Ю. В. Малюкин, *Наносистеми, наноматерiали, нанотехнології*, 11, № 4: 729 (2013); https://www.imp.kiev.ua/nanosys/en/articles/2013/4/nano\_vol11\_iss4\_p07 29p0739 2013 abstract.html.

 A. Wilk, D. Szypulska-Koziarska, and B. Wiszniewska, *Postepy Hig. Med. Dosw.*, 71: 850 (2017); https://doi.org/10.5604/01.3001.0010.4783.

- A. M. Goltsev, N. M. Babenko, Y. O. Gaevska, T. G. Dubrava, M. V. Ostankov, M. O. Bondarovich, O. V. Chelombytko, Yu. V. Malyukin, V. K. Klochkov, and N. S. Kavok, *Integrativna Antropologiâ*, No. 1: 77 (2017) (in Ukrainian); A. M. Гольцев, H. M. Бабенко, Ю. О. Гаєвська, Т. Г. Дубрава, М. В. Останков, M. О. Бондарович, О. В. Челомбитько, Ю. В. Малюкин, В. К. Клочков, H. C. Кавок, *Інтегративна антропологія*, No. 1: 77 (2017).
- V. K. Klochkov, Method for Producing Water Dispersion of Cholesterol (Patent 10801 U IPC (2015.01), A61K 9/10 (2006.01), A61K 47/02 (2006.01), C07J 9/00. (Bulletin No. 5) (2015)) (in Ukrainian); В. К. Клочков, Спосіб отримання водної дисперсії холестерину (Патент на винахід 10801 Україна МПК (2015.01), A61K 9/10 (2006.01), A61K 47/02 (2006.01), C07J 9/00. (Бюл. № 5) (2015)).
- 12. A. Al-Jarallah and B. L. Trigatti, *Biochim. Biophys. Acta*, **1801**, No. 12: 1239 (2010); https://doi.org/10.1016/j.bbalip.2010.08.006.
- A. N. Goltsev, N. N. Babenko, Y. A. Gaevskaya, O. V. Chelombytko, N. A. Bondarovich, T. G. Dubrava, M. V. Ostankov, A. Yu. Dimitrov, V. K. Klochkov, N. S. Kavok, and Yu. V. Malyukin, *Genes and Cells*, **10**, No. 2: 54 (2015) (in Russian); A. H. Гольцев, H. H. Бабенко, Ю. А. Гаевская, O. B. Челомбитько, H. A. Бондарович, Т. Г. Дубрава, М. В. Останков, A. Ю. Димитров, B. К. Клочков, H. C. Кавок, Ю. В. Малюкин, *Гены и клетки*, **10**, № 2: 54 (2015).
- A. N. Goltsev, Yu. V. Malyukin, T. G. Dubrava, N. N. Babenko, Y. A. Gaevskaya, O. V. Chelombytko, N. A. Bondarovich, L. V. Ostankova, A. Yu. Dimitrov, V. K. Klochkov, and N. S. Kavok, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 47, Nos. 2–3: 156 (2016); https://doi.org/10.1002/mawe.2016004571.
- A. N. Goltsev, N. N. Babenko, Y. A. Gaevskaya, N. A. Bondarovich, T. G. Dubrava, M. V. Ostankov, O. V. Chelombitko, Y. V. Malyukin, V. K. Klochkov, and N. S. Kavok, *Nanoscale Res. Lett.*, **12**, No. 1: 415 (2017);
#### ЕФЕКТИВНІСТЬ ПРОТИПУХЛИННОЇ ДІЇ ГІБРИДНИХ НАНОКОМПЛЕКСІВ 503

https://doi.org/10.1186/s11671-017-2175-9.

- 16. V. Klochkov, N. Kavok, G. Grygorova, O. Sedyh, and Y. Malyukin, Mater. Sci. Eng. Biol. Appl., 33, No. 5: 2708 (2013); https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.02.046.
- 17. J. D. Trono, K. Mizuno, N. Yusa, T. Matsukawa, K. Yokoyama, and M. Uesaka, J. Radiat. Res., 52, No. 1: 103 (2010); https://doi.org/10.1269/jrr.10068.
- 18. LSM 510 and LSM 510 META. Laser Scanning Microscopes: Operating Manual. Release 3.2.
- 19. V. K. Klochkov, Nanostrukturnoye Materialovedenie, No. 2: 3 (2009) (in Ukrainian); В. К. Клочков, Наноструктурное материаловедение, № 2: 3 (2009).
- 20. A. M. Goltsev, M. O. Bondarovych, N. M. Babenko et al., Cell Tissue Bank., 20, No. 3: 411 (2019); https://doi.org/10.1007/s10561-019-09780-9.
- 21. I. R. Indran, G. Tufo, S. Pervaiz, and C. Brenner, Biochim. Biophys. Acta, 1807, No. 6: 735 (2011); https://doi.org/10.1016/j.bbabio.2011.03.010.
- 22. M. Rehm, H. Dussmann, R. U. Janicke, J. M. Tavare, D. Kogel, and J. H. Prehn, J. Biol. Chem., 277, No. 27: 24506 (2002).
- 23. S. Arakawa, I. Nakanomyo, Y. Kudo-Sakamoto, H. Akazawa, I. Komuro, and S. Shimizu, Biochem, Biophys. Res. Commun., 467, No. 4: 1006 (2015); https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2015.10.022.
- 24. S. Fulda, Front. Oncol., 3: 29 (2013); https://doi.org/10.3389/fonc.2013.00029.
- 25.S. Nagata and M. Tanaka, Nat. Rev. Immunol., 17, No. 5: 333 (2017); https://doi.org/10.1038/nri.2016.153.
- 26. N. J. Sathianathen, S. Krishna, J. K. Anderson, C. J. Weight, S. Gupta, B. R. Konety, and T. S. Griffith, *Immunotargets Ther.*, 6: 83 (2017); https://doi.org/10.2147/ITT.S134850.
- 27.J.-L. Luo, H. Kamata, and M. Karin, J. Clin. Invest., 115, No. 10: 2625 (2005); https://doi.org/10.1172/JCI26322.

 ${}^{1}Institute\ for\ Problems\ of\ Cryobiology\ and\ Cryomedicine,\ N.A.S.\ of\ Ukraine,$ 23, Pereyaslavs'ka Str.,

UA-61016 Kharkiv, Ukraine

<sup>2</sup>Institute for Scintillation Materials, N.A.S. of Ukraine,

60, Nauky Ave.,

UA-61001 Kharkiv, Ukraine

<sup>1</sup> Fig. 1. The number of EAC cells (a) and their viability ( $\delta$ ) before and after incubation with NCs. Note: \* the difference is statistically significant compared to similar indicators of EAC cells without incubation with NCs (control) (p < 0.05).

<sup>2</sup> Fig. 2. Fluorescence intensity of the general population of EAC cells (rectangular columns) and fluorescence of individual cells (marker) after incubation with NCs for 1, 2, 3 and 4 hours.

<sup>3</sup> Fig. 3. Confocal microscopy of EAC cells after incubation with NCs for 1, 2, 3 and 4 hours (on the left, magnification is 40; on the right, magnification is 10). Note: the photo on the right shows the number of cells with ultra-high level of fluorescence intensity. <sup>4</sup> Fig. 4. Double colouring of EAC cells with both hybrid NCs and monoclonal antibodies to CD44

<sup>6</sup> Fig. 5. Metabolic activity of EAC cells before and after incubation with NCs. Note: \* the difference is statistically significant compared to similar indicators of EAC cells without incubation with NCs (control) (p < 0.05).

<sup>7</sup> Fig. 6. The ratio of apoptotic/necrotic cells, which were detected by staining Annexin V/PI in EAC cells before (A) and after (B) incubation with NCs for 1, 2, 3 and 4 hours.

<sup>8</sup> TABLE 2. Indicators of the intensity of EAC culture growth after processing with NCs.

structure. <sup>5</sup> TABLE 1. Indicators of the intensity of fluorescence of EAC cells after their double coloration.

PACS numbers: 61.46.Bc, 75.20.-g, 75.60.-d, 83.80.Gv, 87.19.xj, 87.64.Ee, 87.85.Qr

## Оптимізація за питомою площею поверхні наноархітектури магнеточутливих нанокомпозитів типу суперпарамагнетне ядро—багаторівнева оболонка для застосування в онкології

## М. В. Абрамов<sup>1</sup>, С. П. Туранська<sup>1</sup>, П. П. Горбик<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України, вул. Генерала Наумова, 17, 03164 Київ, Україна <sup>2</sup>Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», просп. Перемоги, 37, 03056 Київ, Україна

Метою роботи є оптимізація за питомою площею поверхні наноархітектури магніточутливих нанокомпозитів (НК) типу суперпарамагнетне ядробагаторівнева оболонка для застосування в онкології. Запропоновано й апробовано розрахункову методику та здійснено її перевірку експериментальними дослідженнями. Для досліджень використано ансамблі наночастинок Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, нанокомпозитів Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ЦП та Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ЦП/Ol.Na/ПЕГ, де ЦП протипухлинний хеміотерапевтичний препарат цисплатин на основі цис-діамінодихлорплатини, Ол.Na — олеат натрію, ПЕГ — поліетиленгліколь, та наповнені вказаними наноструктурами магнетні рідини (MP) на основі води або фізіологічного розчину (ФР). Проаналізовано умови реалізації та вирази для знаходження максимальної питомої площі поверхні ансамблів НК з одно- та двошаровими оболонками. Наукові та методичні підходи роботи є застосовними до НК на основі суперпарамагнетних ядер, що містять у структурі оболонки інші хеміотерапевтичні препарати, наприклад доксорубіцин і гемцитабін, для розрахунків питомої площі поверхні шарів за довільних значень їх кількости та густини. Результати роботи є актуальними також для використання в розробках нових магнетокерованих адсорбційних матеріялів технічного, технологічного, екологічного та медично-біологічного призначення, медичних тест-систем, тераностичних засобів.

The aim of the work is specific surface area optimization of nanoarchitecture of magnetosensitive nanocomposites (NC) of superparamagnetic coremultilevel shell type for application in oncology. The calculation technique is proposed and tested, and its examination is carried out by experimental stud-

505

ies. Ensembles of  $Fe_3O_4$  nanoparticles,  $Fe_3O_4$ @CP and  $Fe_3O_4$ @CP/Ol.Na/PEG nanocomposites are used for investigations, where CP is an antitumor chemotherapeutical drug cisplatin based on cis-diamminedichloroplatinum, Ol.Na—sodium oleate, PEG—polyethylene glycol, as well as magnetic fluids (MF) filled with the said nanostructures based on water or physiological solution (PS). Realization conditions and formulas for determination of maximal specific surface area of ensembles of NC with single- and bilayer shells are analysed. Scientific and methodological approaches of the work are applicable to NC based on superparamagnetic cores containing other chemotherapeutical drugs in the shell structure, for example, doxorubicin and gemcitabine, for calculations of specific surface area of the layers with arbitrary values of their number and density. The results of the work are also actual for application in development of new magnetically operated adsorption materials of technical, technological, ecological, and medical-biological destination, medical test-systems, and theranostic remedies.

Ключові слова: нанокомпозити, суперпарамагнетне ядро, багаторівнева оболонка, питома площа поверхні, оптимізація наноархітектури, застосування в онкології.

**Key words** nanocomposites, superparamagnetic core, multilevel shell, specific surface area, optimization of nanoarchitecture, application in oncology.

(Отримано 11 вересня 2020 р.)

#### 1. ВСТУП

В минулому десятилітті в галузі нанотехнологій пріоритетного розвитку набула концепція хемічного конструювання магнеточутливих нанокомпозитів (НК) типу ядро-оболонка з багаторівневою ієрархічною шаруватою наноархітектурою оболонки, здатних для виконання функцій наноклінік [1] та медично-біологічних нанороботів [2–5]: розпізнавання мікробіологічних об'єктів у біологічних середовищах; цільової доставки лікарських препаратів до клітинта органів-мішеней і депонування; комплексної локальної хеміо-, імуно-, нейтронзахоплювальної, гіпертермічної, фотодинамічної терапії та магнеторезонансної томографічної діягностики в режимі реального часу; детоксикації організму шляхом адсорбції решток клітинного розкладу, вірусних частинок, йонів важких металів тощо та видалення їх за допомогою магнетного поля [6–12].

Практичні можливості вказаної концепції доведено спільною розробкою Інституту хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України та Інституту експериментальної патології, онкології і радіобіології ім. Р. Є. Кавецького НАН України нового вітчизняного онкологічного лікарського засобу «Фероплат», який не має аналогів у світі, являє собою коньюґат наночастинок магнетної рідини (МР) на основі фізіологічного розчину (ФР) і однодоменного магнетиту (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) з цисплатином (ЦП), є стандартизованим засобом для підвищення ефективности хеміотерапії, призначений для доставки цитостатика безпосередньо до пухлинної тканини, що забезпечує максимальне надходження його у клітини та сприяє підвищенню терапевтичного ефекту. Ідея фероплату полягає в стратегії подолання резистентности злоякісних пухлин до цисплатину шляхом фармакологічної корекції обміну ендогенного заліза, що забезпечується застосуванням залізовмісного нанокомпозиту та цисплатину [13, 14].

Одним із найважливіших результатів досліджень магнеточутливих НК для протипухлинної терапії було, на наш погляд, виявлення синергізму сумісної дії залізовмісного носія, хеміотерапевтичного препарату й антитіла, ефективність якої на 20-100% перевершувала дію відповідних лікарських засобів в індивідуальному використанні у тих же дозах [15-17]. Виявлений синергійний цитотоксичний/цитостатичний ефект пояснено високою біологічною активністю комплексу Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> з хеміотерапевтичним лікарським препаратом та антитілом внаслідок розпізнавання рецепторів пухлинних клітин антитілом, мішеньспрямованою доставкою цитостатика та фармакологічною корекцією процесів обміну ендогенного заліза з пухлиною [13, 14]. Одержані дані розвивають фізикохемічні основи [18-22] розробки нових типів векторних систем протипухлинних препаратів на основі МР і можуть бути використані для оптимізації, стандартизації та контролю параметрів у процесі їх практичного впровадження.

Результати окреслених досліджень також є актуальними для використання в розробках нових магнетокерованих сорбційних матеріялів технічного, технологічного, екологічного та медичнобіологічного призначення, медичних тест-систем, новітніх тераностичних засобів [23–28] тощо.

Із наведеного зрозуміло, що побудова оптимальної багатошарової ієрархічної оболонкової наноархітектури поліфункціональних магнеточутливих НК є достатньо складним і актуальним завданням із наукової та практичної точок зору. Це стосується, в першу чергу, забезпечення максимальної питомої поверхні оболонкової структури, наприклад для створення терапевтичної дози лікарського препарату в осередку захворювання за мінімізації вмісту носія, модифікаторів, стабілізаторів тощо.

Як відомо, питома площа поверхні магнетної наночастинки (НЧ), використаної у якості ядра НК, зменшується зі збільшенням її діяметра. Для застосування в протипухлинній терапії у якості ядра НК (магнетного носія) найчастіше використовують наночастинки Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [18, 19]. Однак, як видно зі схеми хемічного конструювання багаторівневих НК [21], для синтези їх може використовуватися значна кількість модифікаторів поверхні ядра, наприклад таких, як SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, гідроксиапатит, Карбон, димеркаптосукцинова кислота, діетилентриамінпентаоцтова кислота, олеат натрію, поліетиленгліколь тощо, густина яких ( $\rho_{\text{модифікатора}}$ ) є меншою за густину ядра ( $\rho_{\text{ядра}}$ ). За умови  $\rho_{\text{модифікатора}} < \rho_{\text{ядра}}$  можна досягти збільшення питомої площі поверхні НК та, тим самим, збільшити корисне «навантаження» носія лікарським препаратом, однак за відповідного зменшення питомої намагнетованости наситу.

Тому оптимізація за питомою площею поверхні наноархітектури магнеточутливих НК типу суперпарамагнетне ядро-багаторівнева оболонка для застосування в онкології є актуальним завданням з наукової, практичної та методологічної точок зору і становить мету цієї роботи.

Зазначимо, що оптимізація оболонкової структури допомагає забезпечити необхідну місткість функціональної речовини в її шарах, підтримувати на оптимальному рівні магнетні властивості та поліпшити умови транспорту НК в біологічній рідині за впливу зовнішнього магнетного поля, оптимізувати седиментаційну стійкість і реологічні властивості МР, що містять багаторівневі НК та, в цілому, удосконалити векторні системи протипухлинних препаратів на їхній основі.

#### 2. МЕТОДИ ТА МАТЕРІЯЛИ

Для дослідження та перевірки розрахункових результатів згідно з моделем НК із багатошаровою оболонкою (рис. 1 [20-22]) синтезовано основні компоненти фероплату: ансамблі НЧ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, НК  ${\rm Fe_3O_4}@{\rm Ц}\Pi$ та  ${\rm Fe_3O_4}@{\rm Ц}\Pi/{\rm On.Na}/\Pi{\rm E}\Gamma$ , де  ${\rm Ц}\Pi$ — цисплатин, протипрепарат на основі циспухлинний хеміотерапевтичний діамінодихлорплатини (цис-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] — сіль Пейроне), Ол.Na — олеат натрію, ПЕГ — поліетиленгліколь, та наповнені нанокомпозитами МР на основі води або ФР. Зазначимо, що Ол.Na/ПЕГ в структурі НК виконує роль комбінованого шару стабілізатора та забезпечує стійкість МР на основі ФР, магнетиту та цисплатину (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ЦП/Ол.Na/ПЕГ +  $\Phi$ P) і перешкоджає адсорбційним взаємочинам компонентів МР з білками [29], що є важливим при медичних застосуваннях МР. Наважки олеату натрію для стабілізації поверхні НЧ у складі МР розраховували з врахуванням концентрації гідроксильних груп на поверхні магнетиту [5].

Рентґенофазову аналізу наноструктур виконували за допомогою дифрактометра ДРОН-4-07 (випромінення  $CuK_{\alpha}$  з ніклевим фільтром у відбитому пучку, знімання за Бреґґом–Брентано). Розмір кристалітів визначали за шириною відповідної найбільш інтенсивної лінії згідно з рівнянням Шеррера.

Для вивчення морфології та розподілу НЧ за розмірами використовували їхні дисперсії у воді. Розмір і форму НЧ визначали методами електронної мікроскопії (просвітлювальний електронний мікроскоп (ПЕМ) Transmission Electron Microscope JEM-2100F (Японія).

Петлі гістерези магнетного моменту зразків вимірювали за допомогою лабораторного вібраційного магнетометра фонерівського типу за кімнатної температури. Опис установки та методику мірянь викладено в [30]. Знемагнетовані НЧ для запобігання взаємодії були розподілені в матриці парафіну з об'ємною концентрацією  $\cong 0,05$ . Для порівняння використовували матеріяли з відомим значенням питомої намагнетованости наситу ( $\sigma_s$ ): тестований зразок ніклю та НЧ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (98%) виробництва фірми 'Nanostructured & Amorphous Materials Inc.' (США). Похибка міряння  $\sigma_s$  по відношенню до еталонного зразка не перевищувала 2,5%.

Питому поверхню ( $S_{sp}$ ) зразків визначали методою термодесорбції Нітроґену за допомогою приладу KELVIN 1042 фірми 'COSTECH Instruments'. Розмір НЧ оцінювали за формулою  $D_{BET} = 6/(\rho S_{BET})$ , де  $\rho$  — густина матеріялу НК,  $S_{BET}$  — значення питомої площі поверхні, розрахованої з використанням теорії полімолекулярної адсорбції Брунауера, Еммета і Теллера (BET).

Дослідження стану поверхні нанодисперсних зразків здійснювали методами ІЧ-спектроскопії (Фур'є-спектрометер 'Perkin Elmer', модель 1720Х).

## 3. ОПТИМІЗАЦІЯ ОБОЛОНКОВОЇ СТРУКТУРИ НАНОКОМПОЗИТІВ ЗА ПИТОМОЮ ПЛОЩЕЮ ПОВЕРХНІ

### 3.1. Модель НК типу ядро-багатошарова оболонка

Модель НК типу ядро-багатошарова оболонка наведено на рис. 1, де позначено:  $d = d_s + 2h_1$  — діяметер сферичного ядра нанокомпозиту — НЧ магнетика (М),  $d_s$  — діяметер області НЧ магнетика з намагнетованістю наситу, характерною для об'ємного матеріялу,  $h_1$  товщина приповерхневого «знемагнетованого» шару магнетика,  $h_2$ ,  $h_3$ ,  $h_4$  — товщини послідовних шарів оболонки НК, які виконують функції модифікаторів, корисних «вантажів», стабілізаторів, згідно з вибраним порядком розміщення в структурі багаторівневої оболонки [21, 22].

Згідно з наведеним моделем в цій роботі шар  $h_1 = 0,83$  нм [31] складає товщину приповерхневого «знемагнетованого» шару однодоменного Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> — ядра НК. Шар  $h_2$  є першим шаром оболонки, складає товщину адсорбційно іммобілізованого шару ЦП [21] і є корисним «навантаженням» у структурі НК Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ЦП. Тобто в даному випадку шар модифікатора поверхні ядра НК відсутній, лікарський препарат ЦП розміщується на поверхні носія Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Шар  $h_3$  є другим шаром оболонки, складає товщину шару комбінованого стабілізатора Ол.Na/ПЕГ [22] в структурі НК Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ЦП/Ол.Na/ПЕГ.



**Рис. 1.** Модель частинки НК з багатошаровою оболонкою. Позначення:  $d = d_s + 2h_1$  — діяметер сферичної НЧ магнетика,  $d_s$  — діяметер області НЧ магнетика з намагнетованістю наситу, характерною для об'ємного матеріялу,  $h_1$  — товщина приповерхневого «знемагнетованого» шару магнетика,  $h_2$ ,  $h_3$ ,  $h_4$  — товщини послідовних шарів оболонки НК, які виконують функції модифікаторів, корисних «вантажів», стабілізаторів, відповідно до розміщення в структурі багаторівневої оболонки.<sup>11</sup>

### 3.2. Питома поверхня НК з одношаровою оболонкою

Питому площу поверхні сферичної частинки типу «ядроодношарова оболонка» представимо у вигляді

$$S_{sp} = \frac{6\pi D^2}{\pi \rho_{12} D^3} = \frac{6}{\rho_{12} D} = \frac{6}{\left[\alpha_{12}(\rho_1 - \rho_2) + \rho_2\right] D} = \frac{6}{\rho_2(\alpha_{12}\beta_{12} + 1)D}, \quad (1)$$

де  $D = d + 2h_2$ ,  $\rho_{12}$  — діяметер і густина частинки ядро-оболонка відповідно;  $\alpha_{12} = d^3/(d + 2h_2)^3$ ; d,  $\rho_1$  — діяметер і густина ядра відповідно;  $h_2$ ,  $\rho_2$  — товщина і густина оболонки відповідно;  $\beta_{12} = (\rho_1 - \rho_2)/\rho_2$ .

На рисунку 2 наведено розраховані за формулою (1) для d = 10,8нм і  $\rho_1 = 5,18$  г/см<sup>3</sup> залежності  $S_{sp}(h_2)$  при  $\rho_2 = 0,3, 0,5, 1,0, 1,7, 2,6, 5,2, 10,4$  і 19,0 г/см<sup>3</sup> (криві 2–9 відповідно), а також ламана (1), що з'єднує максимуми розрахованих кривих.

Видно, що максимальні значення питомої поверхні частинок НК типу «ядро-одношарова оболонка» при постійних значеннях густини та діяметра ядра, а також густини одношарової оболонки  $\rho_2 = 0.3, 0.5, 1.0, 1.7, 2.6$  г/см<sup>3</sup> нелінійно залежать від її товщини  $h_2$ .



Рис. 2. Залежність  $S_{sp}(h_2)$  при d = 10,8 нм,  $\rho_1 = 5,18$  г/см<sup>3</sup> і  $\rho_2 = 0,3, 0,5, 1,0, 1,7, 2,6, 5,2, 10,4$  і 19,0 г/см<sup>3</sup> (криві 2–9 відповідно). Ламана (1) з'єднує максимуми кривих  $S_{sp}(h_2)$  [20, 21].<sup>2</sup>

## 3.3. Критична товщина одношарової оболонки НК

Проаналізуємо умови реалізації максимальної питомої площі поверхні частинки типу «ядро-одношарова оболонка».

Прирівнюючи нулю похідну  $S_{sp}$  по змінній  $h_2$ , знайдемо значення критичної товщини оболонки ( $h_{2cr}$ ), за якої має місце максимум  $S_{sp}$ частинки діяметром  $D = d + 2h_{cr}$  за умови, що d,  $\rho_1$ ,  $\rho_2 \in$  постійними величинами:

$$h_{2cr} = \frac{d}{2} \Big[ \Big( 2\beta_{12} \Big)^{1/3} - 1 \Big], \tag{2}$$

де  $\beta_{12} = (\rho_1 - \rho_2)/\rho_2$ . Очевидно, що  $(2\beta_{12})^{1/3} - 1 > 0$ . Звідси  $\rho_2 < (2/3)\rho_1$ . Діяметер оптимізованого (з максимальною  $S_{sp}$ ) НК з одношаровою оболонкою —

$$D^{d@h_{2cr}} = d + 2h_{2cr} = \left(2\beta_{12}\right)^{1/3} d.$$
(3)

Підставивши (2) в (1), знайдемо максимальну питому поверхню частинки ядро-оболонка діяметром  $D = d + 2h_{2cr}$  :

$$S_{sp}^{\max}(D) = \frac{4}{\left(2\beta_{12}\right)^{1/3}\rho_2} \frac{1}{d}.$$
 (4)

# 3.4. Максимальна питома площа поверхні ансамблю частинок НК типу «ядро-одношарова оболонка»

Знайдемо максимальну питому площу поверхні ансамблю частинок ядро-оболонка у випадку одношарової оболонки. Задамо логнормальний розподіл ядер ансамблю:

$$p(d) = \frac{1}{d\sigma_{\ln d}\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\left(\ln d - M\left[\ln d\right]\right)^2}{2\sigma_{\ln d}^2}\right],$$
 (5)

де p(d),  $\sigma_{\ln d}$ ,  $M[\ln d]$  — густина ймовірности, середньоквадратичний відхил і математичне очікування  $\ln d$  частинки відповідно.

Застосуємо критерій (2), тобто оточимо ядра ансамблю сферичними оболонками товщиною  $h_{cr}$ . Тоді діяметер *i*-ї частинки буде становити

$$D_{i}^{d@h_{2cr}} = d_{i} + 2h_{2cr} = d_{i} + 2\frac{d_{i}}{2} \left[ \left( 2\beta_{12} \right)^{1/3} - 1 \right] = \left( 2\beta_{12} \right)^{1/3} d_{i}.$$
(6)

Враховуючи, що  $\sigma_{\ln d} = \sigma_{\ln d \circledast h_{2cr}}$ , розподіл оптимізованого ансамблю одношарових НК  $D^{d \circledast h_{2cr}}$  запишеться як

$$p(D^{d_{(0)}h_{2}_{cr}}) = (2\beta_{12})^{-1/3} p(d), \qquad (7)$$

а питома поверхня ансамблю оптимізованих НК з одношаровими оболонками та логнормально розподіленими діяметрами ядер буде становити

$$S_{sp}^{\max}(D^{d@h_{2 or}}) = \frac{4}{\left(2\beta_{12}\right)^{1/3}\rho_2} \sum_{i=1}^k n_i(d)d_i^2 / \sum_{i=1}^k n_i(d)d_i^3, \qquad (8)$$

де  $n_i(d)$  — відносні інтервальні частоти діяметрів ядер.

Залежність максимальної питомої площі поверхні ансамблю частинок НК типу ядро-одношарова оболонка із логнормально (2,34, 0,28) розподіленими діяметрами ядер магнетиту ( $\rho_1 = 5,18 \text{ г/см}^3$ ) від значення  $\rho_2$  зображено на рис. З. Видно, що для істотного збільшення питомої поверхні НК з одношаровою оболонкою треба використовувати у якості модифікатора поверхні ядра речовину з як можна меншою густиною.

В досліджених тут НК Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ЦП роль 1-го шару оболонки виконує лікарський препарат цисплатин із густиною  $\rho_2 \cong 1 \ r/cm^3$ [20].

З рисунку 3 слідує, що 
$$S_{sp}^{\max}(D) = rac{4}{\left(2eta_{12}
ight)^{1/3}
ho_2}rac{1}{d}$$
 шару ЦП в струк-

турі НК за такої густини може становити  $\cong 150 \text{ м}^2/\text{г}$ , в той час коли



**Рис. 3.** Залежність максимальної питомої площі поверхні ансамблів частинок ядро-оболонка з логнормально (2,34, 0,28) розподіленими діяметрами ядер густиною  $\rho_1 = 5,18$  г/см<sup>3</sup>, покритих одношаровою оболонкою критичної товщини (7), від значення густини оболонки ( $\rho_2$ ). А — експериментально досліджена область.<sup>3</sup>

значення  $S_{sp}$  експериментально виготовлених за методиками [21, 22] зразків НК Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ЦП були на рівні 119,6 м<sup>2</sup>/г. Причини таких розбіжностей обговорюються в розділі 3.6.3.

# 3.5. Максимальна питома площа поверхні ансамблю НК з двошаровою оболонкою

Для знаходження максимальної питомої площі поверхні ансамблю НК з двошаровою оболонкою застосуємо критерій (2), тобто до кожної НЧ оптимізованого ансамблю ядро-оболонка з одношаровою оболонкою з товщиною  $h_2 = h_{2cr}$  (рис. 1) додамо 2-й шар товщиною  $h_3 = h_{3cr}$ :

$$h_{3cr} = rac{D^{d@h_{2cr}}}{2} \Big[ \left( 2\beta_{123} 
ight)^{1/3} - 1 \Big], \; ext{дe} \; eta_{123} = rac{
ho_{12} - 
ho_3}{
ho_3} \,.$$

Тоді

$$D^{d@h_{2cr}/h_{3cr}} = \left(2\beta_{12}\right)^{1/3} \left(2\beta_{123}\right)^{1/3} d.$$
(9)

Враховуючи, що  $\sigma_{\ln d} = \sigma_{d@h_{2cr}/h_{3cr}}$ , розподіл  $D^{d@h_{2cr}/h_{3cr}}$  запишеться як

$$p(D^{d@h_{2cr}/h_{3cr}}) = (2\beta_{12})^{-1/3} (2\beta_{123})^{-1/3} p(d).$$
(10)

Питома поверхня оптимізованого ансамблю НК з двошаровою оболонкою становитиме

$$S_{sp}^{\max}(D^{d@h_{2cr}/h_{3cr}}) = \frac{12(2\beta_{123})^{2/3}}{(2\beta_{12})^{1/3}(3\rho_{2}-\rho_{3})\rho_{3}}\sum_{i=1}^{k}n_{i}(d)d_{i}^{2} / \sum_{i=1}^{k}n_{i}(d)d_{i}^{3}.$$
 (11)

В досліджених нами НК Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ЦП/Ол.Na/ПЕГ роль 2-го шару оболонки виконує комплексний стабілізатор Ол.Na/ПЕГ, густина якого  $\rho_3 \cong 1 \text{ г/сm}^3$  [20]. Залежність максимальної питомої площі поверхні ансамблів частинок ядро-оболонка з логнормально (2,34, 0,28) розподіленими діяметрами ядер ( $\rho_1 = 5,18 \text{ г/сm}^3$ ), покритих першим шаром критичної товщини густиною  $\rho_2 = 1 \text{ г/сm}^3$  і другим шаром критичної товщини, від значення його густини в інтервалі  $\rho_3 = 0,5-1,0 \text{ г/сm}^3$  зображено на рис. 4. Видно, що за вибраних складових НК з двошаровою оболонкою його  $S_{sp}^{max}(D) = \frac{4}{(2\beta_{12})^{1/3}\rho_2} \frac{1}{d}$  ста-

новить  $\cong 100 \text{ м}^2/\text{г}$ , а для збереження питомої поверхні 2-го шару НК на рівні  $110-130 \text{ м}^2/\text{г}$  треба використовувати речовину для її побудо-



**Рис. 4.** Залежність максимальної питомої площі поверхні ансамблів частинок НК типу ядро-двошарова оболонка з логнормально (2,34, 0,28) розподіленими діяметрами ядер ( $\rho_1 = 5,18 \text{ г/см}^3$ ), покритих першим шаром критичної товщини густиною  $\rho_2 = 1 \text{ г/см}^3$  і другим шаром критичної товщини, від значення густини другого шару  $\rho_3$ .<sup>4</sup>

ви з густиною у 0,7-0,3 г/см<sup>3</sup>.

### 3.6. Експериментальні результати та їх порівняння з розрахунками

З метою перевірки висновків за аналізою розрахунків було проведено експериментальне дослідження питомої площі поверхні та питомої намагнетованости наситу ансамблів НК Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ЦП.

### 3.6.1. Синтеза та властивості нанодисперсного магнетиту

Синтезу нанодисперсного магнетиту виконано за методикою [5, 30] співосадженням солей Феруму за реакцією:  $Fe^{+2} + 2Fe^{+3} + 8NH_4OH \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O + 8NH_4^{-1}$ .

На рисунку 5 наведено рент'енівські дифрактограми синтезованих НЧ  $Fe_3O_4$  (*a*), зразка порівняння НЧ  $Fe_3O_4$  (98%) виробництва фірми 'Nanostructured & Amorphous Materials Inc.' (США) ( $\delta$ ), а також значення  $D_{XRD}$  середнього діяметра НЧ  $Fe_3O_4$ , розрахованого за формулою Шеррера.

Синтезовані НЧ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в ансамблі характеризувалися розмірами у 3–23 нм та однодоменним станом. У цій роботі використовували ансамбль НЧ магнетиту з середнім розміром у 11 нм. Питома поверхня синтезованого ансамблю магнетиту становила  $S_{sp} = 105 \text{ m}^2/\text{г}$ . Магнетит характеризувався коерцитивною силою  $H_c = 55,0$  E, питомою намагнетованістю наситу  $\sigma_s = 56,2$  Гс·см<sup>3</sup>/г, відносною залишковою намагнетованістю  $M_r/M_s = 0,2$  та може бути використаний як магнеточутливий носій для адресної доставки лікарських засобів і



**Рис. 5.** Дифрактограми синтезованих зразків НЧ  $Fe_3O_4$  (*a*) та зразка порівняння НЧ  $Fe_3O_4$  (98%) виробництва фірми 'Nanostructured & Amorphous Materials Inc.' (США) (*б*).  $D_{XRD}$  — значення середнього діяметра НЧ  $Fe_3O_4$ , розраховане за формулою Шеррера.<sup>5</sup>

біологічно активних сполук.

На рисунку 6 наведено ПЕМ-зображення зразка ансамблю НЧ  $Fe_3O_4$ , синтезованого за методикою [21] при 20°С.

На рисунку 7 і в табл. 1 наведено гістограму відносних частот діяметрів p(D) та статистичні параметри ансамблю НЧ  $Fe_3O_4$  за даними ПЕМ відповідно.

НЧ  $Fe_3O_4$  згідно із статистичною обробкою ПЕМ-зображення (рис. 7) розподілені за діяметрами приблизно логнормально (3) LN(2,34, 0,28). Середній діяметер НЧ  $Fe_3O_4$  ансамблю при значних



Рис. 6. ПЕМ-зображення ансамблю НЧ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.<sup>6</sup>



Рис. 7. Гістограма відносних частот діяметрів НЧ  $Fe_3O_4$  за даними ПЕМ.<sup>7</sup>

<d>, нм</d>	$\sigma_d$ , HM	$< \ln d >$	$\sigma_{\mathrm{ln}d}$
10,78	2,93	2,34	0,28

ТАБЛИЦЯ 1. Статистичні параметри ансамблю НЧ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> за даними ПЕМ.<sup>8</sup>

 $\Pi pumim\kappa a: \langle d \rangle$ ,  $\langle \ln d \rangle$ ,  $\sigma_d$ ,  $\sigma_{\ln d}$  — середнє значення діяметра, середнє значення логаритму діяметра, стандартний відхил діяметра, стандартний відхил логаритму діяметра відповідно.

вибірках (N > 240) наближається до значення математичного очікування діяметра  $M[d] = \exp\{M[\ln d] + \sigma_{\ln d}^2/2\} = 10,8$  нм.

# 3.6.2. Статистичні параметри ансамблю НЧ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> за даними магнетної ґранулометрії

Для дослідження синтезованих ансамблів НЧ і НК методою магнетної ґранулометрії [20–22, 31] нами були виготовлені відповідні зразки МР.

Основний внесок у намагнетованість магнетної рідини вносить суперпарамагнетизм ядер і парамагнетизм оболонок НК частинок. З урахуванням розподілу НК частинок за об'ємами p(V) криву магнетування МР можна представити у вигляді [32]:

$$M(H) = \varphi_{\rho} \int_{0}^{\infty} p(v) v^{-1} \left[ M_{s} v_{c} L(x) + \chi v_{s} H \right] dv, \qquad (12)$$

де  $\phi_{\rho}$  — об'ємна доля магнетика в MP, визначена за її густиною, v — об'єм НК частинки,  $M_s$  — намагнетованість наситу ядра,  $v_c$  — об'єм ядра,  $L(x) = \operatorname{cth} x - x^{-1}$  — Лянжевенова функція ( $x = \frac{M_s v_c H}{k_B T}$ ),  $\chi$  —

магнетна сприйнятливість оболонки,  $v_s$  — об'єм оболонки.

У порівнянні з суперпарамагнетизмом ядер у полях H = 0-10 кЕ у більшості випадків парамагнетизмом оболонок можна нехтувати.

Об'ємну долю магнетика  $\phi_{\rho}$  в MP у випадку рівности густин оболонки й основи MP можна розрахувати за рівнянням [33, 34]  $\phi_{\rho} = (\rho_{MP} - \rho_{H_2O})/(\rho_{Fe_3O_4} - \rho_{H_2O}]$ , де  $\rho_{MP}$ ,  $\rho_{H_2O}$ ,  $\rho_{Fe_3O_4}$  — густини MP, її основи та наповнювача відповідно. У більш складних випадках густина MP визначається, наприклад, гідростатичною методою:

$$\rho_{\mathrm{MP}} = \rho_{\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}} \left( \boldsymbol{P}_{m}^{\mathrm{\Pi}} - \boldsymbol{P}_{m}^{\mathrm{MP}} \right) / \left( \boldsymbol{P}_{m}^{\mathrm{\Pi}} - \boldsymbol{P}_{m}^{\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}} \right),$$

де  $\rho_{\rm H_2O}$ ,  $P_m^{\Pi}$ ,  $P_m^{\rm MP}$ ,  $P_m^{\rm H_2O}$  — густина води, ваги допоміжного тіла в повітрі, магнетній рідині та воді відповідно.

На рисунку 8 зображено петлю гістерези МР ( $H_c \cong 3$  E) і криву в

Лянжевеновому наближенні, розраховану за рівнянням (12) для розподілу діяметрів ядер  $Fe_3O_4$  LN(2,34, 0,28) і  $\phi_{\rho} \approx 0,005$ .

На рисунку 9 зображено гістограму відносних частот логнорма-



**Рис. 8.** Петля гістерези МР і крива в Лянжевеновому наближенні, розрахована за рівнянням (16) для розподілу діяметрів ядер Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> LN(2,34, 0,28) і  $\phi_{\rho} \approx 0,005.^{9}$ 



**Рис. 9.** Гістограма відносних частот логнормального розподілу діяметрів HЧ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> LN(2,34, 0,28).<sup>10</sup>

**ТАБЛИЦЯ 2.** Статистичні параметри ансамблю НЧ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> за даними магнетної ґранулометрії.<sup>11</sup>

<d>, нм</d>	$\sigma_d$ , нм	$< \ln d >$	$\sigma_{\mathrm{ln}d}$
10,8	3,08	2,34	0,29

 $\Pi pumim\kappa a: \langle d \rangle$ ,  $\langle \ln d \rangle$  — середнє значення діяметра та логаритму діяметра НЧ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> відповідно, одержані з даних ПЕМ;  $\sigma_d$ ,  $\sigma_{\ln d}$  — стандартний відхил діяметра та логаритму діяметра відповідно.

льно розподілених діяметрів НЧ  $Fe_3O_4$  з параметрами LN(2,34, 0,28), а в табл. 2 наведено статистичні параметри ансамблю НЧ  $Fe_3O_4$  за даними магнетної ґранулометрії відповідно.

Порівнюючи дані таблиць 1 і 2 бачимо: статистичні параметри ансамблю НЧ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> за даними ПЕМ задовільно узгоджуються з відповідними статистичними параметрами цього ансамблю за даними магнетної ґранулометрії.

## 3.6.3. Експериментальні та розрахункові значення питомої площі поверхні та питомої намагнетованости наситу ансамблю НК Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ЦП

Вважаємо, що ядра  $Fe_3O_4$  розподілені за діяметрами логнормально: LN(2,34, 0,28), товщина шару ЦП ( $h_2$  згідно з моделем; рис. 1) є величиною постійною та незалежною від діяметра ядер.

Середні значення питомих площі поверхні та намагнетованости наситу ансамблю НК Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ЦП розраховували за формулами:

$$S_{sp}^{(e)} = \frac{S_s}{M^{IIII} + M^{Fe_3O_4}} = \frac{6\sum_{i=1}^{k} n_i (d_i + 2h_2)^2}{(\rho_{Fe_3O_4} - \rho_{IIII})\sum_{i=1}^{k} n_i d_i^{-3} + \rho_{IIII}\sum_{i=1}^{k} n_i (d_i + 2h_2)^3}, (13)$$

i

$$\sigma_{s}^{(e)} = \frac{\rho_{\mathrm{Fe_{3}O_{4}}}\sigma_{s}^{b}V_{0}}{M^{\mathrm{IUI}} + M^{\mathrm{Fe_{3}O_{4}}}} = \sigma_{s}^{b} \frac{\sum_{i=1}^{k}n_{i}(d_{i}-2h_{1})^{3}}{\sum_{i=1}^{k}n_{i}d_{i}^{3} + \frac{\rho_{\mathrm{IUI}}}{\rho_{\mathrm{Fe_{3}O_{4}}}} \left(\sum_{i=1}^{k}n_{i}(d_{i}+2h_{2})^{3} - \sum_{i=1}^{k}n_{i}d_{i}^{3}\right)}, (14)$$

де  $V_0$ ,  $M^{\Pi\Pi}$ ,  $M^{\text{Fe}_3O_4}$ ,  $S_s$ ,  $n_i$ , k,  $\sigma_s^b$  — сумарний за ансамблем об'єм областей ядер з намагнетованістю наситу, характерною для об'ємного матеріялу, маса ЦП, маса Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, площа поверхні ансамблю НК Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ЦП, відносні частоти діяметрів НЧ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (рис. 9), кількість інтервалів варіяційного ряду діяметрів, питома намагнетованість наситу об'ємного Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> відповідно.

В роботах [21, 22] використовували технологію формування НК Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ЦП (рис. 3, область А), в яких товщина шару ЦП була постійною та не залежала від розмірів НЧ в ансамблі Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. На рисунку 10 наведено залежності питомих площ поверхні (крива 1) і питомих намагнетованостей наситу (крива 2) ансамблів НК частинок Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ЦП від товщини шару ЦП (*h*<sub>2</sub>) за умов логнормального LN(2,34, 0,28) розподілу ядер  $Fe_3O_4$  та постійної (в межах ансамблю) товщини шару ЦП, розраховані за формулами (13) і (14) відповідно. Символами (прямокутники) позначено експериментальні значення; номер символу відповідає певному дослідженому ансамблю. Видно, що розрахункові й експериментальні значення відповідних величин на графіках добре узгоджуються, залежність питомих площ поверхні ансамблів НК частинок Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ЦП (рис. 10, крива 1) від товщини шару ЦП досягає максимуму при  $h_2 = 3$  нм, в той час коли значення питомих намагнетованостей наситу монотонно зменшуються при зростанні  $h_2$ .

Слід зазначити, що за товщини шару ЦП  $h_2 > 7$  нм значення пи-



Рис. 10. Залежності (штриховані криві) питомих площ поверхні (1) та питомих намагнетованостей наситу (2) ансамблів НК частинок  $Fe_3O_4@$ ЦП від товщини шару ЦП ( $h_2$ ) за умов логнормального LN(2,34, 0,28) розподілу ядер  $Fe_3O_4$  та постійної (в межах ансамблю) товщини шару ЦП, розраховані за формулами (13) і (14) відповідно. Прямокутніми символами позначено експериментальні значення відповідних величин; номер символів відповідає певному ансамблю.<sup>12</sup>

томих намагнетованостей наситу ансамблів частинок НК  $Fe_3O_4@$ ЦП є достатньо малими, що ускладнює використання їх методою магнетокерованої доставки. Однак такі НК можуть бути високоефективними за коньюґації з антитілом [13, 15, 35] і є перспективними для практичного використання у складі МР для адресної доставки ЦП на клітинному та пухлинному рівнях, оскільки містять значну кількість хеміотерапевтичного препарату й АТ, що розпізнає специфічні клітини.

Отже, за постійної товщини шару ЦП на НЧ ансамблю  $Fe_3O_4$  ( $\beta_{12} = = 4$ ) максимальна питома площа поверхні НК  $Fe_3O_4$ @ЦП за умови логнормального LN(2,34, 0,28) розподілу ядер  $Fe_3O_4$  для товщини шару ЦП  $\cong$  3 нм становить 119,6 м<sup>2</sup>/г (рис. 10, крива *1*; експериментально досліджена область, рис. 3).

За товщини шару ЦП, пропорційної діяметру ядра, на тім же ансамблі ядер  $Fe_3O_4$  можна одержати питому площу поверхні  $\cong 150$ м<sup>2</sup>/г (рис. 3). Застосовуючи критерій (2), знайдемо, що товщина ЦП ( $h_{CP}$ ) для кожної частинки ансамблю має складати половину діяметра її ядра ( $d_c$ ):

$$h_{\rm CP} = h_{cr_i} \frac{d_{c_i}}{2} \left( \sqrt[3]{2\beta_{12} - 1} \right) = \frac{d_{c_i}}{2}.$$
 (15)

На рисунку 11 наведено гістограми ансамблів НЧ  $Fe_3O_4(a)$ , частинок НК  $Fe_3O_4@$ ЦП з товщиною шару ЦП у 3 нм ( $\delta$ ) і НК частинок  $Fe_3O_4@$ ЦП з товщиною шару ЦП у 7 нм (a), їхні питомі площі поверхні та статистичні параметри. Гістограми ансамблів НК частинок  $Fe_3O_4@$ ЦП за логнормального LN(2,34, 0,28) розподілу ядер  $Fe_3O_4$  та товщини шару ЦП  $h_{CP_i} = 0.5d_{C_i}$  наведено на рис. 11, z.

Зазначимо, що товщину шару ЦП, пропорційну діяметру НЧ, можна одержати, змінивши традиційну [21, 22] методику нанесення оболонки на частинки  $Fe_3O_4$ . Одним з варіянтів реалізації нової методики може бути фракціонування ансамблю НЧ з подальшим нанесенням оболонки на частинки відповідних фракцій, причому час формування шару ЦП має бути пропорційним середньому розміру НЧ у фракції.

Зазначимо також, що матеріяли даної роботи розглянуто на прикладі ансамблів НЧ  $Fe_3O_4$ , НК  $Fe_3O_4@U\Pi$ ,  $Fe_3O_4@U\Pi/On.Na/ПЕГ$  та їхньої МР. Однак, як свідчать експерименти, використані підходи до постановки досліджень і висновки є цілком застосовними до НК та МР, що містять інші хеміотерапевтичні препарати на основі органічних сполук, наприклад доксорубіцин [8, 20] і гемцитабін [26, 35].

Крім того, запропоновану методику розрахунків питомої площі поверхні можна застосувати для розрахунків питомої площі поверхні шарів за довільної кількости їх у структурі оболонки НК на основі суперпарамагнетних ядер.



Рис. 11. Гістограми ансамблів НЧ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (*a*), частинок НК Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ЦП з товщиною шару ЦП  $h_{CP_i} = 3 \text{ нм}$  (*b*) або  $h_{CP_i} = 7 \text{ нм}$  (*b*), їхні питомі площі поверхні та статистичні параметри. Гістограма ансамблю НК частинок Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ЦП при товщині шару ЦП  $h_{CP_i} = 0,5d_{CP_i}$  (*c*). Ядра Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> розподілені логнормально LN(2,34, 0,28).<sup>13</sup>

## 4. ВИСНОВКИ

Для оптимізації питомої площі поверхні шарів оболонки багаторівневих магнеточутливих НК суперпарамагнетне ядро-оболонка для застосування в онкології запропоновано й апробовано розрахункову методику та здійснено її перевірку експериментальними дослідженнями. Для досліджень використано ансамблі наночастинок  $Fe_3O_4$ , нанокомпозитів  $Fe_3O_4@$ ЦП і  $Fe_3O_4@$ ЦП/Ол.Na/ПЕГ та наповнені вказаними наноструктурами МР на основі води або ФР. Проаналізовано умови реалізації та вирази для знаходження максимальної питомої площі поверхні ансамблів НК з одно- та двошаровими оболонками. Наукові та методичні підходи роботи є застосовними до НК на основі суперпарамагнетних ядер, що містять у структурі оболонки інші хеміотерапевтичні препарати, наприклад доксорубіцин і гемцитабін, для розрахунків питомої площі поверхні шарів за довільних значень їхніх кількости та густини. Результати роботи можуть бути використані в розробках нових магнетокерованих адсорбційних матеріялів технічного, технологічного, екологічного та медично-біологічного призначення, медичних тест-систем, тераностичних засобів тощо.

### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

- L. Levy, Y. Sahoo, K. Kyoung-Soo, J. E. Bergey, and P. Prasad, *Chem. Mater.*, 14: 3715 (2002); https://doi.org/10.1021/cm0203013.
- Nanomaterials and Supramolecular Structures. Physics, Chemistry, and Applications (Eds. A. P. Shpak and P. P. Gorbyk) (Netherlands: Springer: 2009); DOI 10.1007/978-90-481-2309-4.
- П. П. Горбик, В. В. Туров, Наноматериалы и нанокомпозиты в медицине, биологии, экологии (Ред. А. П. Шпак, В. Ф. Чехун) (Киев: Наукова думка: 2011).
- П. П. Горбик, А. Л. Петрановська, М. П. Турелик, С. П. Туранська,
   О. А. Васильєва, В. Ф. Чехун, Н. Ю. Лук'янова, А. П. Шпак, О. М. Кордубан, Нанокапсула з функціями наноробота: Патент України № 99211. А61К 9/51, 47/02, 39/44, 45/06, 35/00 (Опубл. 25.07.2012, бюл. № 14).
- 5. П. П. Горбик, *Наносистеми*, *наноматеріали*, *нанотехнології*, **11**, № 2: 323 (2013); 2013, vol 11, issue 2, p.0323-0436 Abstract (imp.kiev.ua).
- P. P. Gorbyk, L. B. Lerman, A. L. Petranovska, and S. P. Turanska, Advances in Semiconductor Research: Physics of Nanosystems, Spintronics and Technological Applications (Eds. D. P. Adorno and S. Pokutnyi) (New York: Nova Science Publishers: 2014), p. 161.
- P. P. Gorbyk, L. B. Lerman, A. L. Petranovska, S. P. Turanska, and Ie. V. Pylypchuk, *Fabrication and Self-Assembly of Nanobiomaterials*, *Applications of Nanobiomaterials* (Ed. A. Grumezescu) (Elsevier: 2016), p. 289.
- M. V. Abramov, A. P. Kusyak, O. M. Kaminskiy, S. P. Turanska,
   A. L. Petranovska, N. V. Kusyak, and P. P. Gorbyk, *Horizons in World Physics* (Ed. A. Reimer) (New York: Nova Science Publishers: 2017), p. 1.
- П. П. Горбик, А. Л. Петрановская, М. П. Турелик, Н. В. Абрамов,
   С. П. Туранская, Е. В. Пилипчук, В. Ф. Чехун, Н. Ю. Лукьянова, А. П. Шпак,
   А. М. Кордубан, Химия, физика и технология поверхности, 2, № 4: 433 (2011).
- П. Горбик, С. Покутний, Современные проблемы физики и химии поверхности: Магниточувствительные нанокомпозиты с функциями нанороботов и атомоподобные наноструктуры (Palmarium Academic Publishing: 2013).
- 11. С. В. Горобець, О. Ю. Горобець, П. П. Горбик, І. В. Уварова, Функціональні біо- та наноматеріали медичного призначення (Київ: Кондор: 2018).
- 12. І. В. Уварова, П. П. Горбик, С. В. Горобець, О. А. Іващенко, Н. В. Ульянченко, *Наноматеріали медичного призначення* (Ред. В. В. Скороход) (Київ: Наукова думка: 2014).
- В. Ф. Чехун, Н. Ю. Лук'янова, П. П. Горбик, І. М. Тодор, А. Л. Петрановська, Н. В. Бошицька, І. В. Божко, Протипухлинний феромагнітний нанокомпозит: Патент України № 112490. А61К 33/26, Н01F 1/44, В82У 5/00 (Опубл. 12.09.2016, бюл. № 17).

- Н. Ю. Лук'янова, Експериментальне обґрунтування ефективності використання феромагнітного нанокомпозиту у подоланні резистентності пухлинних клітин до цисплатину (Автореф. дис. ... докт. біол. наук) (Київ: ІЕПОР ім. Р. Є. Кавецького НАН України: 2015).
- 15. P. P. Gorbyk and V. F. Chekhun, Functional Materials, 19, No. 2: 145 (2012).
- М. В. Абрамов, А. П. Кусяк, О. М. Камінський, С. П. Туранська, А. Л. Петрановська, Н. В. Кусяк, В. В. Туров, П. П. Горбик, Поверхность, № 9(24): 165 (2017).
- М. В. Абрамов, А. Л. Петрановська, Е. В. Пилипчук, С. П. Туранська, Н. М. Опанащук, Н. В. Кусяк, С. В. Горобець, П. П. Горбик, Поверхность, № 10(25): 244 (2018); doi: 10.15407/Surface.2018.10.245.
- П. П. Горбик, М. В. Абрамов, І. В. Дубровін, С. М. Махно, С. П. Туранська, *Успехи физики металлов*, 18, № 1: 59 (2017); <u>https://doi.org/10.15407/ufm.18.01.059</u>.
- 19. П. П. Горбик, С. М. Махно, І. В. Дубровін, М. В. Абрамов, В. М. Міщенко, Р. В. Мазуренко, А. Л. Петрановська, Є. В. Пилипчук, С. Л. Прокопенко, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **15**, № 1: 47 (2017); https://doi.org/10.15407/nnn.15.01.0047.
- N. V. Abramov, S. P. Turanska, A. P. Kusyak, A. L. Petranovska, and P. P. Gorbyk, J. Nanostruct. Chem., 6, No. 3: 223 (2016); https://doi.org/10.1007/s40097-016-0196-z.
- 21. М. В. Абрамов, С. П. Туранська, П. П. Горбик, Металлофиз. новейшие технол., 40, № 4: 423 (2018); DOI:10.15407/mfint.40.04.0423.
- 22. М. В. Абрамов, С. П. Туранська, П. П. Горбик, Металлофиз. новейшие технол., 40, № 10: 1283 (2018); DOI: 10.15407/mfint.40.04.1283.
- О. М. Камінський, Н. В. Кусяк, А. Л. Петрановська, М. В. Абрамов,
   С. П. Туранська, П. П. Горбик, В. Ф. Чехун, *Металлофиз. новейшие технол.*,
   35, № 3: 389 (2013).
- П. П. Горбик, А. Л. Петрановська, О. М. Камінський, Н. В. Кусяк,
   С. П. Туранська, О. А. Васильєва, М. В. Абрамов, Магнітокерований сорбент для очищення біологічних рідин від комплексів цис-дихлордіамінплатини: Патент України на корисну модель № 87071 (Опубл. 27.01.2014).
- 25. Ie. V. Pylypchuk, D. Kolodynska, and P. P. Gorbyk, *Sep. Sci. Technol.*, **53**, No. 7: 1006 (2018); https://doi.org/10.1080/01496395.2017.1330830.
- 26. П. П. Горбик, Хімія, фізика та технологія поверхні, **11**, № 1: 128 (2020); doi: 10.15407/hftp11.01.128.
- 27. A. Kusyak, N. Kusyak, L. Storozhuk, A. Petranovska, P. Gorbyk, N. Korniichuk, and I. Yanovych, *Applied Nanoscience* (2020); https://doi.org/10.1007/s13204-020-01417-8.
- S. L. Prokopenko, R. V. Mazurenko, G. M. Gunja, N. V. Abramov, S. M. Makhno, and P. P. Gorbyk, *J. Magn. Magn. Mater.*, **494**: 165824 (2020); https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165824.
- 29. S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, P. Veverka, G. Goglio, A. Demourgues, J. Portier, E. Pollert, and E. Duguet, *Prog. Sol. St. Chem.*, **34**: 237 (2006); https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2005.11.010.
- Н. В. Борисенко, В. М. Богатырев, И. В. Дубровин, Н. В. Абрамов, М. В. Гаевая, П. П. Горбик, Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур (Ред. А. П. Шпак, П. П. Горбик) (Киев: Наукова думка: 2007), т. 1, с. 394.
- 31. A. L. Petranovska, N. V. Abramov, S. P. Turanska, P. P. Gorbyk,

524

A. N. Kaminskiy, and N. V. Kusyak, *J. Nanostruct. Chem.*, **5**, No. 3: 275 (2015); https://doi.org/10.1007/s40097-015-0159-9.

- 32. D. X. Chen, N. Sun, and H. C. Gu, *J. Appl. Phys.*, **106**: 063906-1 (2009); https://doi.org/10.1063/1.3211307.
- 33. В. Е. Фертман, Магнитные жидкости (Минск: Высшая школа: 1988).
- 34. Н. В. Абрамов, Поверхность, № 6(21): 241 (2014).
- 35. M. V. Abramov, A. L. Petranovska, N. V. Kusyak, A. P. Kusyak, N. M. Opanashchuk, S. P. Turanska, P. P. Gorbyk, N. Yu. Luk'yanova, and V. F. Chekhun, *Functional Materials*, 27, No. 2: 1 (2020); https://doi.org/10.15407/fm27.02.283.

### REFERENCES

- 1. L. Levy, Y. Sahoo, K. Kyoung-Soo, J. E. Bergey, and P. Prasad, *Chem. Mater.*, 14: 3715 (2002); https://doi.org/10.1021/cm0203013.
- Nanomaterials and Supramolecular Structures. Physics, Chemistry, and Applications (Eds. A. P. Shpak and P. P. Gorbyk) (Netherlands: Springer: 2009); DOI 10.1007/978-90-481-2309-4.
- 3. P. P. Gorbyk and V. V. Turov, *Nanomaterialy i Nanokompozity v Meditsinye*, *Biologii, Ekologii* [Nanomaterials and Nanocomposites in Medicine, Biology, Ecology] (Eds. A. P. Shpak and V. F. Chekhun) (Kiev: Naukova Dumka: 2011) (in Russian).
- P. P. Gorbyk, A. L. Petranovska, M. P. Turelyk, S. P. Turanska, O. A. Vasylieva, V. F. Chekhun, N. Yu. Luk'yanova, A. P. Shpak, and O. M. Korduban, *Nanokapsula z Funktsiyamy Nanorobota* [Nanocapsule with Nanorobot Functions]: Patent 99211 UA. A61K 9/51, 47/02, 39/44, 45/06, 35/00 (Published July 25, 2012) (in Ukrainian).
- 5. P. P. Gorbyk, *Nanosistemi*, *Nanomateriali*, *Nanotehnologii*, **11**, No. 2: 323 (2013) (in Ukrainian); 2013, vol 11, issue 2, p.0323-0436 Abstract (imp.kiev.ua).
- 6. P. P. Gorbyk, L. B. Lerman, A. L. Petranovska, and S. P. Turanska, *Advances in Semiconductor Research: Physics of Nanosystems, Spintronics and Technological Applications* (Eds. D. P. Adorno and S. Pokutnyi) (New York: Nova Science Publishers: 2014), p. 161.
- 7. P. P. Gorbyk, L. B. Lerman, A. L. Petranovska, S. P. Turanska, and Ie. V. Pylypchuk, *Fabrication and Self-Assembly of Nanobiomaterials*, *Applications* of *Nanobiomaterials* (Ed. A. Grumezescu) (Elsevier: 2016), p. 289.
- M. V. Abramov, A. P. Kusyak, O. M. Kaminskiy, S. P. Turanska,
   A. L. Petranovska, N. V. Kusyak, and P. P. Gorbyk, *Horizons in World Physics* (Ed. A. Reimer) (New York: Nova Science Publishers: 2017), p. 1.
- P. P. Gorbyk, A. L. Petranovska, M. P. Turelyk, N. V. Abramov,
   S. P. Turanska, Ie. V. Pylypchuk, V. F. Chekhun, N. Yu. Luk'yanova,
   A. P. Shpak, and A. M. Korduban, *Khimiya*, *Fizika i Tekhnologiya Poverkhnosti*,
   No. 4: 433 (2011) (in Russian).
- 10. P. Gorbyk and S. Pokutnyi, *Sovremennyye Problemy Fiziki i Khimii Poverkhnosti: Magnitochuvstvitelnyye Nanokompozity s Funktsiyami Nanorobotov i Atomopodobnyye Nanostruktury* [Contemporary Problems of Surface Physics and Chemistry: Magnetosensitive Nanocomposites with Nanorobot Functions and Atom-Like Nanostructures] (Palmarium Academic Publishing: 2013) (in

Russian).

- 11. S. V. Gorobets', O. Yu. Gorobets', P. P. Gorbyk, and I. V. Uvarova, *Funktsionalni Bio- ta Nanomaterialy Medychnogo Pryznachennya* [Functional Bio- and Nanomaterials of Medical Purpose] (Kyiv: Kondor: 2018) (in Ukrainian).
- I. V. Uvarova, P. P. Gorbyk, S. V. Gorobets', O. A. Ivashchenko, and N. V. Ulianchenko, *Nanomaterialy Medychnogo Pryznachennia* [Nanomaterials of Medical Purpose] (Ed. V. V. Skorokhod) (Kyiv: Naukova Dumka: 2014) (in Ukrainian).
- V. F. Chekhun, N. Yu. Luk'yanova, P. P. Gorbyk, I. M. Todor, A. L. Petranovska, N. V. Boshytska, and I. V. Bozhko, *Protypukhlynnyy Feromagnitnyy Nanokompozyt* [Antitumor Ferromagnetic Nanocomposite]: Patent 112490 UA. A61K 33/26, H01F 1/44, B82¥ 5/00 (Published September 12, 2016) (in Ukrainian).
- N. Yu. Luk'yanova, Ehksperymentalne Obgruntuvannya Ehfektyvnosti Vykorystannya Feromagnitnogo Nanokompozytu u Podolanni Rezystentnosti Pukhlynnykh Klityn do Tsysplatynu [Experimental Substantiation of Efficacy of Application of Ferromagnetic Nanocomposite for Overcoming of Resistance of Tumor Cells to Cisplatin] (Thesis of Disser. ... for Dr. Biol. Sci.) (Kyiv: R. Ye. Kavets'kyy IEPOR, N.A.S.U.: 2015) (in Ukrainian).
- 15. P. P. Gorbyk and V. F. Chekhun, Functional Materials, 19, No. 2: 145 (2012).
- M. V. Abramov, A. P. Kusyak, O. M. Kaminskyi, S. P. Turanska,
   A. L. Petranovska, N. V. Kusyak, V. V. Turov, and P. P. Gorbyk, *Poverkhnost'*,
   No. 9(24): 165 (2017) (in Ukrainian).
- M. V. Abramov, A. L. Petranovska, Ie. V. Pylypchuk, S. P. Turanska, N. M. Opanashchuk, N. V. Kusyak, S. V. Gorobets', and P. P. Gorbyk, *Poverkhnost'*, No. 10(25): 244 (2018) (in Ukrainian); doi: 10.15407/Surface.2018.10.245.
- P. P. Gorbyk, M. V. Abramov, I. V. Dubrovin, S. M. Makhno, and S. P. Turanska, Usp. Fiz. Met., 18, No. 1: 59 (2017) (in Ukrainian); https://doi.org/10.15407/ufm.18.01.059.
- P. P. Gorbyk, S. M. Makhno, I. V. Dubrovin, N. V. Abramov, V. M. Mishchenko, R. V. Mazurenko, A. L. Petranovska, E. V. Pilipchuk, and S. L. Prokopenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, 15, No. 1: 47 (2017) (in Ukrainian); https://doi.org/10.15407/nnn.15.01.0047.
- N. V. Abramov, S. P. Turanska, A. P. Kusyak, A. L. Petranovska, and P. P. Gorbyk, *J. Nanostruct. Chem.*, 6, No. 3: 223 (2016); https://doi.org/10.1007/s40097-016-0196-z.
- 21. M. V. Abramov, S. P. Turanska, and P. P. Gorbyk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 4: 423 (2018) (in Ukrainian); DOI: 10.15407/mfint.40.04.0423.
- M. V. Abramov, S. P. Turanska, and P. P. Gorbyk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 40, No. 10: 1283 (2018) (in Ukrainian); DOI: 10.15407/mfint.40.04.1283.
- O. M. Kaminskyi, N. V. Kusyak, A. L. Petranovska, M. V. Abramov, S. P. Turanska, P. P. Gorbyk, and V. F. Chekhun, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 35, No. 3: 389 (2013) (in Ukrainian).
- 24. P. P. Gorbyk, A. L. Petranovska, O. M. Kaminskyi, N. V. Kusyak, S. P. Turanska, O. A. Vasylieva, and M. V. Abramov, *Magnitokerovanyy Sorbent dlya Ochyshchennya Biologichnykh Ridyn vid Kompleksiv Tsys-Dykhlordiaminplatyny* [Magnetocarried Sorbent for Purification of Biological Liquids from Cis-Dichlorodiammineplatinum Complexes]: Patent for Useful Model 87071 UA (Published January 27, 2014) (in Ukrainian).

526

ОПТИМІЗАЦІЯ ЗА ПЛОЩЕЮ ПОВЕРХНІ НАНОАРХІТЕКТУРИ НАНОКОМПОЗИТІВ 527

- 25. Ie. V. Pylypchuk, D. Kolodynska, and P. P. Gorbyk, *Sep. Sci. Technol.*, **53**, No. 7: 1006 (2018); https://doi.org/10.1080/01496395.2017.1330830.
- 26. P. P. Gorbyk, *Khimiya*, *Fizyka ta Tekhnologiya Poverkhni*, **11**, No. 1: 128 (2020) (in Ukrainian); doi: 10.15407/hftp11.01.128.
- 27. A. Kusyak, N. Kusyak, L. Storozhuk, A. Petranovska, P. Gorbyk, N. Korniichuk, and I. Yanovych, *Applied Nanoscience* (2020); https://doi.org/10.1007/s13204-020-01417-8.
- S. L. Prokopenko, R. V. Mazurenko, G. M. Gunja, N. V. Abramov, S. M. Makhno, and P. P. Gorbyk, *J. Magn. Magn. Mater.*, **494**: 165824 (2020); https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165824.
- S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, P. Veverka, G. Goglio, A. Demourgues, J. Portier, E. Pollert, and E. Duguet, *Prog. Sol. St. Chem.*, 34: 237 (2006); https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2005.11.010.
- N. V. Borisenko, V. M. Bogatyrev, I. V. Dubrovin, N. V. Abramov, M. V. Gayevaya, and P. P. Gorbyk, *Fiziko-Khimiya Nanomaterialov i Supramolekulyarnykh Struktur* [Physics and Chemistry of Nanomaterials and Supramolecular Structures] (Eds. A. P. Shpak and P. P. Gorbyk) (Kiev: Naukova Dumka: 2007), vol. 1, p. 394 (in Russian).
- A. L. Petranovska, N. V. Abramov, S. P. Turanska, P. P. Gorbyk,
   A. N. Kaminskiy, and N. V. Kusyak, *J. Nanostruct. Chem.*, 5, No. 3: 275 (2015); https://doi.org/10.1007/s40097-015-0159-9.
- 32. D. X. Chen, N. Sun, and H. C. Gu, J. Appl. Phys., **106**: 063906-1 (2009); https://doi.org/10.1063/1.3211307.
- 33. V. E. Fertman, *Magnitnyye Zhidkosti* [Magnetic Fluids] (Minsk: Vysshaya Shkola: 1988) (in Russian).
- 34. N. V. Abramov, Poverkhnost', No. 6(21): 241 (2014) (in Russian).
- M. V. Abramov, A. L. Petranovska, N. V. Kusyak, A. P. Kusyak, N. M. Opanashchuk, S. P. Turanska, P. P. Gorbyk, N. Yu. Luk'yanova, and V. F. Chekhun, *Functional Materials*, 27, No. 2: 1 (2020); https://doi.org/10.15407/fm27.02.283.

<sup>1</sup>O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, N.A.S. of Ukraine,

17, General Naumov Str.,

UA-03164 Kyiv, Ukraine

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute', 37, Peremohy Ave.,

UA-03056 Kyiv, Ukraine

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Fig. 1. Model of NC particle with multilayer shell. As marked,  $d = d_s + 2h_1$ —diameter of spherical NP of magnetic substance,  $d_s$ —diameter of NP area of magnetic substance with the saturation magnetization typical for a bulk material,  $h_1$ —thickness of surface 'demagnetized' layer of magnetic substance,  $h_2$ ,  $h_3$ ,  $h_4$ —thicknesses of successive layers of NC shell, which fulfil the functions of modifiers, useful 'loads', stabilizers, in accordance with arrangement in multilevel shell structure.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Fig. 2. Dependence  $S_{sp}(h_2)$  at d = 10.8 nm,  $\rho_1 = 5.18$  g/cm<sup>3</sup> and  $\rho_2 = 0.3$ , 0.5, 1.0, 1.7, 2.6, 5.2, 10.4, and 19.0 g/cm<sup>3</sup> (curves 2–9), respectively. Broken line (1) joins the maximums of curves  $S_{sp}(h_2)$  [20, 21].

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Fig 3. Dependence of the maximal specific surface area of ensembles of core-shell particles with lognormally (2.34, 0.28) distributed diameters of cores with density  $\rho_1 = 5.18 \text{ g/cm}^3$  covered with single-layer shell of critical thickness (Eq. (7)) on the value of shell density ( $\rho_2$ ). A—experimentally studied area.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>  $\hat{Fig. 4}$ . Dependence of the maximal specific surface area of ensembles of NC particles of corebilayer shell type with lognormally (2.34, 0.28) distributed diameters of cores ( $\rho_1 = 5.18 \text{ g/cm}^3$ )

covered with first layer of critical thickness with density  $\rho_2 = 1 \text{ g/cm}^3$  and second layer of critical thickness on the value of second layer density  $\rho_3$ .

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Fig. 5. Diffractograms of the synthesized samples of  $Fe_3O_4$  NP (*a*) and the comparison sample:  $Fe_3O_4$  NP (98%) manufactured by 'Nanostructured & Amorphous Materials Inc.', USA (6).  $D_{XRD}$ is the value of average diameter of  $Fe_3O_4$  NP calculated by means of the Scherrer formula. <sup>6</sup> Fig. 6. TEM image of ensemble of  $Fe_3O_4$  nanoparticles.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Fig. 7. Histogram of relative frequencies of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NP diameters from the TEM data.

 $<sup>^8</sup>$  TABLE 1. Statistical parameters of ensemble of Fe $_3O_4$  nanoparticles from the TEM data.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> Fig. 8. Hysteresis loop for MF and the curve within the Langevin's approximation calculated by means of the Eq. (16) with distribution of diameters of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> cores LN(2.34, 0.28) and  $\phi_{\rho} \approx$  $\approx 0.005$ . <sup>10</sup> Fig. 9. Histogram of relative frequencies of lognormal distribution of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NP diameters

LN(2.34, 0.28).

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> TABLE 2. Statistical parameters of ensemble of  $Fe_3O_4$  nanoparticles from the data of magnetic

granulometry. <sup>12</sup>Fig. 10. Dependences (stroked curves) of specific surface areas (1) and specific saturation mag-netizations (2) of ensembles of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CP NC particles on thickness of CP layer  $(h_2)$  under the conditions of lognormal LN(2.34, 0.28) distribution of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> cores and, within the limits of ensemble, constant thickness of CP layer calculated by means of formulas (13) and (14), respectively. Rectangular symbols mark experimental values of corresponding quantities; the number of symbols corresponds to certain ensemble. <sup>13</sup>Fig. 11. Histograms of  $Fe_3O_4$  NP ensembles (a),  $Fe_3O_4$ @CP NC particles with the thickness of CP

layer  $h_{\rm CP_i} = 3$  nm (6) or  $h_{\rm CP_i} = 7$  nm (8), their specific surface areas, and statistical parameters. Histogram of ensemble of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CP NC particles with the thickness of CP layer  $h_{\rm CP} = 0.5 d_{\rm CP}$  (z).  $\mathrm{Fe_{3}O_{4}}$  cores are distributed lognormally LN(2.34, 0.28).

© 2020 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 61.46.Np, 68.37.Hk, 73.63.Fg, 82.45.Fk, 82.45.Yz, 82.47.Rs, 82.80.Fk

## Self-Organized Anatase-Nanotubes' Array

A. I. Schurenko<sup>1</sup>, V. I. Styopkin<sup>1</sup>, D. O. Grynko<sup>2</sup>, and A. M. Dobrovolskiy<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Physics, N.A.S. of Ukraine, 46, Nauky Ave., UA-03028 Kyiv, Ukraine <sup>2</sup>V. Ye. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, N.A.S. of Ukraine, 45, Nauky Ave., UA-03028 Kyiv, Ukraine

The possibility of creating highly-ordered arrays of anatase nanotubes by means of anodizing and subsequent annealing under normal conditions is demonstrated. Annealing eliminates residues of organic impurities in the bulk of the structure after anodizing and subsequent purification too. The used electrolyte allows growing nanotubes with controlled geometric parameters within their internal diameter from 10 to 100 nm for exposure times from 10 to 40 min, and with lengths from 5 to 30  $\mu$ m for times from 20 min to 9 hours. The possibility of using such structures as an electrode of electrochemical sensor systems of the DNA is shown.

Продемонстровано можливість створення високовпорядкованих масивів нанотрубок анатазу шляхом анодування та наступного відпалу в нормальних умовах. Відпал уможливлює також позбутися залишків органічних домішок в об'ємі структури після анодування та наступного очищення. Застосований розчин уможливлює вирощувати нанотрубки з керованими геометричними параметрами в межах їхнього внутрішнього діяметра від 10 до 100 нм для часів експозиції від 10 до 40 хв. і довжини від 5 до 30 мкм за час від 20 хв. до 9 годин. Показано можливість використання таких структур у якості електроди ДНК-сенсорних електрохемічних систем.

**Key words:** nanotubes array, anatase, anodization, electrochemical sensor system, DNA.

Ключові слова: масиви нанотрубок, анатаз, анодування, електрохемічні сенсорні системи, ДНК.

(Received 7 April, 2020)

529

## **1. INTRODUCTION**

Titanium dioxide itself can be considered a material of the last century. This material finds its application in an increasing number of areas and aspects of the human being. It is already used in the construction industry and in medicine, both in the form of modifying coatings and individual nanoparticles. The structured layers of titanium dioxide are of particular interest. They attract attention due to their interesting physical and electrochemical properties, high biocompatibility and the ability to create self-assembled structures over a large surface area [1, 2]. Such structures can be used in photocatalysis systems [2–5], hydrogen generation [6, 7], solar panels [8–10], sensor systems [5, 11], when creating self-cleaning surfaces and biocompatible materials, including the targeted delivery of drugs to the prosthetic site [12, 13]. It should be noted separately that the situation of application of such layers for increasing the contact surface area in the electrode-liquid systems used in electroanalysis [14].

Due to such a wide range of applications of ordered nanotubes arrays, the interest in their synthesis has not subsided for several decades. The method of their creation by the anodization of a titanium electrode in solutions of electrolytes containing fluorine is widely known, relatively simple and easily scalable [15]. It is also important fact that this method allows to control within certain limits the parameters of the obtained structures—the length of the tubes and their diameters. From a scientific point of view, there is a partial understanding of the process of creating a separate nanotube during titanium anodization, but questions remain about the ordered growth of the array as a whole [16].

In electrochemical devices working with control solutions, the surface area of the electrode plays a significant role in determining the sensitivity of the method as a whole. Therefore, different methods of surface structuring at the macro and micro levels are important for improving their characteristics.

The purpose of our work is to create ordered arrays of anatase nanotubes with controlled geometry and to verify the possibility of their use in electrochemical systems for diagnostics of certain types of DNA molecules.

### 2. EXPERIMENTAL

The anodization of titanium foil was done in the simplest reactor with two electrodes. The pH level was not monitored. As a working electrode, we used a titanium foil with a thickness of 110  $\mu$ m with a titanium content of 99.93%. The sample size was 10×20 mm. The anodizing occurred in a Teflon reservoir with dimensions 25×40×35 mm. The so-

lution containing ethylene glycol,  $NH_4F$ , and distilled  $H_2O$  was used as the electrolyte. A constant voltage was used in the range of 30 to 80 V, and the anodizing time was varied from 10 min to 9 hours. The progress of the nanotube growth process was monitored by a well-known current-time characteristic (Fig. 1). One can see from the graph that the formation of the initial oxidation layer occurs in less than 10 minutes, and then, we can influence the geometric parameters of the obtained pores and nanotubes by changing the anodizing time from 10 minutes to the required time.

The phase state of the created layer and its purity was monitored using Raman spectroscopy and the morphology was evaluated by scanning electron microscopy (SEM). Layer of nanotubes created by the anodizing can be separated from the foil for obtaining either a membrane of  $TiO_2$  or powders of fragments of an array of nanotubes, after mechanical milling of the obtained membranes. In Figure 2, one can see an



Fig. 1. Typical current-time characteristic of a titanium foil anodizing process. I—stage of oxidation layer formation on a titanium; II—stage of forming the pores and the nanotubes; III—stage of the process coming to stationary state.



Fig. 2. SEM image of the powder of  $TiO_2$  nanotubes' fragments.

532 A. I. SCHURENKO, V. I. STYOPKIN, D. O. GRYNKO, and A. M. DOBROVOLSKIY

example of the obtained powder.

## **3. RESULTS**

The selected electrolyte has a reduced activity for dissolving of the  $\text{TiO}_2$  layer as compared to previously used aqueous solutions with fluorine content. The latter allows controlling more precisely the process of formation of arrays of nanotubes due to their slower formation. In the selected electrolyte, the inner diameter of the tube exhibits a virtually linear dependence of the exposure time in the range of 10 to 100 nm for exposure times of 10 to 40 minutes. Also close to linear, there is the dependence of the length of the grown nanotubes on the anodizing time. The length of the nanotubes synthesized over a period of 20 min



Fig. 3. SEM images of  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays obtained for normal orientation of surface to electron beam (*a*) and for tilt at 60° from normal position; anodizing conditions: 60 V, 30 minutes.



Fig. 4. The typical SEM image of the titanium surface after removal of the first anodizing layer (a), and the image of the  $TiO_2$  array surface obtained by repeated anodizing (b).

to 9 hours varied from 5 to 30  $\mu$ m.

Examples of SEM images of the resulted arrays are shown in Fig. 3. The images show that the tubes grow with very high quality and pass through the entire thickness of the layer for all experimental conditions. However, the packing density per unit of the layer surface remains virtually unchanged for all conditions. We can state that only the thickness of the tube wall changes. Although the first anodization demonstrates good self-organization of the array, local disturbances of the order are also noticeable.

At the same time, in Fig. 3, b, one can see the surface of titanium under the created layer of nanotubes. It is noticeable that the cavities on the surface of the titanium are very well arranged and are as tight as possible to each other, despite the sparse location of the cavities on the surface of the film. This gives reason to try obtaining highly ordered arrays by double anodizing.

In Figure 4 the SEM images of the array of Ti cavities and  $TiO_2$  nanotubes obtained by double anodizing are given. For that purpose, the initially grown first layer of nanotubes is removed from the base and a new layer is grown on the resulted nanorelief of the Ti surface under similar conditions.

One can see from the obtained results that repeated anodizing allows creating highly ordered arrays of nanotubes. However, the resulted arrays consist mainly of amorphous titanium dioxide. This is evidenced by their Raman spectra shown in Fig. 5.

The spectrum of the sample before its annealing shows only characteristic bands of amorphous Titania and does not contain lines of crystallized titanium dioxide. There are also peaks in the spectrum that we



Fig. 5. Raman spectra of the nanotubes arrays before (upper curve) and after (lower curve) the annealing.

associate with the presence of organic contaminants in the sample remaining after anodizing and the subsequent washing of the samples. After annealing in air at a temperature of  $430^{\circ}$ C for two hours, the spectrum changes dramatically. The peaks on the right side disappear and the amorphous dioxide band is restructured into anatase-specific spectrum. (The spectrum is obtained by means of a DFS-52 spectrometer.)

The titanium foil structured by the nanotubes (TiNAN) was used as the electrode of the electrochemical sensor system. The obtained results were compared with those of conventional thermally oxidized ti-



Fig. 6. Current–voltage characteristics of TiNAN electrode (3) and  $\text{TiO}_X$  electrode (2) in comparison to stainless NiCr steel electrode (1) in the 250 mM potassium dihydrophosphate electrolyte.



Fig. 7. Current-voltage characteristics of TiNAN electrode before (1) and after (2) immobilization with mod-Ph thiolated oligonucleotide in the 1 mkM mod-Ph and 250 mM potassium dihydrophosphate electrolyte.

tanium (TiO<sub>X</sub>) and stainless NiCr steel alloy. Current–voltage curves of titanium oxide-based electrodes in the 250 mM potassium dihydrophosphate electrolyte (presented on Fig. 6) are similar to characteristic of stainless steel electrode. The main distinctive feature of current-voltage curves is electrodes capacity value, which can be calculated proportionally to the area of current–voltage loop. Electrodes capacity value is arranged with the decreasing series: TiNAN > TiO<sub>X</sub> > NiCr.

Immobilization with mod-Ph thiolated oligonucleotide [17, 18] was investigated. The ability to qualitatively distinguish the structure of hybridized molecular layers was demonstrated with P1 oligonucleotide, which is complementary to mod-Ph. As a medium for immobilization of thiolated oligonucleotides on the surface of the semiconductor electrodes solution 250 mm  $\rm KH_2PO_4$  (pH 4) was used. And for hybridization of P1 oligonucleotide buffer, solution 0.5×SSC (pH 7.4) was used.

Titanium oxide is a well-known *n*-type semiconductor with a high density of negatively charged surface states. In contrast to models [17, 18] related to a gold electrode, we expected to observe the binding of the thiol group of mod-Ph artificial DNA with negatively charged centres on the surface of titanium oxides. Some differences in the current-voltage characteristics (Fig. 7) explained by molecular shell formation and cannot be caused by bulk conductivity variation of electrolyte due to small variation of its concentration. Current-voltage characteristics and complex impedance after the hybridization mod-Ph with P1 oligonucleotides of TiNAN and TiO<sub>x</sub>-based electrodes were demonstrated in Figs. 8, 9.

Capacity of electrode can be calculated as an effective parallel capacity of impedance measurements data and generally can be related to the structure of electrode–electrolyte interface and Helmholtz layer. Capacity of titanium and NiCr electrodes in relation to frequency is represented in Fig. 10. The capacity of the NiCr electrode does not varies significantly in the frequency range 1 Hz–100 kHz. Since its capacity does not change after processing in oligonucleotides solutions, we can conclude that the molecular shell was not formed.

Capacity of  $\text{TiO}_X$  electrode is approximately the same as capacity of NiCr electrode at lower frequencies. Thermal oxide  $\text{TiO}_2$  thickness was estimated from capacity value of 4 nm. Relation of decreasing of  $\text{TiO}_X$  electrode capacity to frequency can be explained by reduction of polarizability of the Helmholtz layer when oxide  $\text{TiO}_2$  thickness is the same as arranged ion layer thickness. Capacity of TiNAN electrode is few times higher than  $\text{TiO}_X$  capacity because of large value of its nanostructured surface. But the value of capacities difference of  $\text{TiO}_X$  and TiNAN is much smaller than anticipated, considering nanostructured surface values (Figs. 3, 4).

Formation of oligonucleotide shell on the surface of TiNAN elec-

trode gives rise of capacity in contrary to  $\text{TiO}_X$ , which may be explained by the time lag of proton extraction—enrichment in the nanotubes of TiNAN and molecular layer polarization reduction with frequency raise.



Fig. 8. Current-voltage characteristics of TiNAN electrode (1, 2) and TiO<sub>X</sub> one (3, 4) before (1, 3) and after (2, 4) hybridization of mod-Ph and P1 oligonucleotides in the 10nM P1 0.5 SSC solution. Noticeable differences in the current-voltage characteristics (Fig. 8) and impedance curves (Fig. 9) of both titanium oxide-based electrodes before and after hybridization of mod-Ph and P1 oligonucleotides caused by formation of oligonucleotides molecular shells on the surface of electrodes and may be applied to sensor task.



Fig. 9. Impedance Z of electrochemical system with TiNAN (1, 2) and TiO<sub>X</sub> (3, 4) electrodes with oligonucleotides shell in the 0.5 SSC electrolyte at frequency range of 1 Hz–100 kHz: 1, 3—before hybridization, and 2, 4—after hybridization of mod-Ph and P1 in the 10nM P1 0.5 SSC solution. (ImZ—imaginary value of Z, and ReZ—real value.)



Fig. 10. Capacity of electrodes before (1, 3, 5) and after realization of the treatment for the immobilization of mod-Ph and hybridization mod-Ph with P1 in the 10 nM P1 and 0.5 SSC solution for electrodes: 1, 2—NiCr; 3, 4—TiO<sub>x</sub>; 5, 6—TiNAN.

The results of mod-Ph-P1 hybridization studies using titanium oxide electrodes in Figs. 8–10 indicate that nanostructured titanium can be considered a promising high-performance electrochemical electrode sensor material.

The significance of above presented self-organized anatase nanotubes array as well as self-organized semi-conductive nanocrystals array [19– 22] is a shared nanosize system with size effect response onto a molecular level structure variations such as charge, mass, conductivity, capacitance, morphology, density near to the solid-molecular interface. Variations of molecular layer polarizability, charge, added mass, conductivity, capacitance, morphology, density are the mean mesoscopic manifestation of selective recognizing of biologically important markers due to DNA hybridization or similar specific surface reactions. These mesoscopic variations of the state of monomolecular layer effecting on the proximal thin surface layer of semiconductor with well-predicted and strong impacts on its conductivity, energy states, optical or mechanical properties. The thickness of this surface layer is 30-100 nm.

Fabrication of semiconductor in the form of well-branched morphology with typical semiconductor layer thickness 50–200 nm producing sensitive system, which is capable to generate maximum response signal. In our previous work, brush-type nanocrystals topology [21, 22, 23] of CdS nanosize self-organized nanocrystals on the surface of pyrolytic carbon micro-wire at the first-second hierarchical levels and thiolated oligonucleotide mod-Ph and oligonucleotide P1 at the third level were used. The synthesized semi-conductive nanostructured electrodes with the functionalized shell of mod-Ph may allow to detect qualitatively and quantitatively the selective sorption of synthetic DNAs P1 at a concentration of 10 nM in an actual biologically solutions by conductivity and impedancemetry methods.

The fabrication of nanodevices by controlling the growth of nanocrystals or the formation of nanotubes in bottom-up approach in combination with the traditional CMOS technology is a rather effective and inexpensive technology for the production of universal matrix sensor devices in which the first and second hierarchical levels of the sensor are implemented. Selective recognition of biologically important markers can be organized at the third hierarchical level by formation of molecular biological shells of DNA markers on the surface of the sensitive elements of this matrix-type sensor device.

## **4. CONCLUSIONS**

The obtained results demonstrate the possibility of synthesis of highly ordered arrays of anatase nanotubes by single and double anodization with their subsequent annealing in air under normal conditions. The resulted arrays demonstrate high purity from residual contamination and good homogeneity of the polymorphic state. Such arrays can be applied for medical purposes and sensor electrochemical systems.

The used method allows practically linear control of geometrical parameters of the nanotubes within their internal diameter from 10 to 100 nm for exposure times from 10 to 40 min and length from 5 to 30  $\mu$ m for the time from 20 min to 9 hours.

The results of mod-Ph-P1 hybridization studies using impedance measurements with titanium oxide electrodes indicate that nanostructured titanium can be considered a promising high-performance electrochemical electrode sensor material. It's shown the possibility of using the obtained  $\text{TiO}_X$  structures in electrochemical systems with specific DNAs at the boundary of the electrodes with the electrolyte. The formation of molecular shells on the surface of anatase nanotubes and their selective binding to synthetic DNA P1 by conductivity and impedancemetry methods in the frequency range 100 kHz-1 Hz was investigated. The qualitative difference between the structures of charged and polarized organic molecular layers at the boundary of selforganized anatase nanotubes with SSC electrolytes was demonstrated.

### REFERENCES

- X. Wang, Z. Li, J. Shi, and Y. Yu, *Chemical Reviews*, 114, No. 19: 9346 (2014); https://doi.org/10.1021/cr400633s.
- 2. Y. Ye, Y. Feng, H. Bruning, D. Yntema, and H. H. M. Rijnaarts, *Applied Catalysis B: Environmental*, **220**: 171 (2018);
http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.040.

- N. Liu, I. Paramasivam, M. Yang, and P. Schmuki, J. Solid State Electr., 16: 3499 (2012).
- 4. H. Song, K. Cheng, and H. Guo, Catalysis Communication, 97: 23 (2017).
- 5. Q. Zhou, Z. Fang, J. Li, and M. Wang, *Microporous and Mesoporous Materials*, 202: 22 (2015).
- 6. S. Hejazi, N. T. Nguyen, A. Mazare, and P. Schmuki, *Catal. Today*, 281, Part 1: 189 (2017).
- M. Ge, Q. Li, C. Cao, Adv. Sci., 4: 1600152 (2017); https://doi.org/10.1002/advs.201600152.
- 8. F. Mohammadpour, M. Moradi, and G. Cha, Chemelectrochem, 2: 204 (2015).
- 9. X. Gao, J. Li, J. Baker, and Y. Hou, Chem. Commun., 50: 6368 (2014).
- 10. A. Pourandarjani and F. Nasirpouri, Thin Solid Films, 640: 1 (2017).
- 11. M. Terracciano, V. Galstyan, I. Rea, and M. Casalino, *Appl. Surf. Sci.*, **419**: 235 (2017).
- 12. M. Kulkarni, A. Mazare, and E. Gongadze, 26: 062002 (2015).
- 13. A. Pawlik, M. Jarosz, K. Syrek, and G. D. Sulka, *Colloid and Surface B: Biointerfaces*, **152**: 95 (2017).
- 14. A. Walcarius, Anal Bioanal Chem., 396: 261 (2010).
- A. I. Schurenko, V. I. Stiopkin, D. A. Galaktionov, O. V. Danko,
   P. I. Lytvin, and D. O. Grynko, Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies, and Applications. Vol. 183. Springer Proceedings in Physics (Eds. O. Fesenko and L. Yatsenko), p. 179 (2016); doi 10.1007/978-3-319-30737-4 15.pp.
- 16. Yu Fu and Anchun Mo, Nanoscale Research Letters, 13: 187 (2018); doi 10.1186/s11671-018-2597-z.
- 17. M. Matsishin, A. Rachkov, A. Errachid, S. Dzyadevych, and A. P. Soldatkin, Sensors and Actuators B-Chemical, 222: 1152 (2016).
- M. J. Matsishin, Iu. V. Ushenin, A. E. Rachkov, and A. P. Solatkin, Nanoscale Research Letters, 11: 19 (2016); doi 10.1186/s11671-016-1226-y.
- 19. A. B. Bogoslovska, O. M. Khalimovskyy, and D. O. Grynko, Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics, 22: 479 (2019).
- 20. A. Bogoslovska, D. Grynko, E. Bortchagovsky, and O. Gudymenko, Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics, 22: 231 (2019).
- P. S. Smertenko, D. A. Grynko, N. M. Osipyonok, O. P. Dimitriev, and A. A. Pud, *Phys. Stat. Solidi A*, **210**, No. 9: 1851 (2013); doi: 10.1002/pssa.201228805.
- D. A. Grynko, O. M. Fedoryak, P. S. Smertenko, O. P. Dimitriev, N. A. Ogurtsov, and A. A. Pud, Nanoscale Research Letters, 11, No. 1: 265 (2016); doi: 10.1186/s11671-016-1469-7.
- D. Grynko, A. Rachkov, and A. Soldatkin, Abstracts of NANSYS-2019 Conf. (3-5 December 2019, Kyiv, Ukraine) (Kyiv: N.A.S.U.: 2019), p. 200.

© 2020 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 05.65.+b, 82.37.Np, 82.39.Fk, 82.65.+r, 87.14.ej, 87.15.A-, 87.15.R-

## Notes to the Centenary of Michaelis-Menten's Scheme

#### L. N. Christophorov

Bogolyubov Institute for Theoretical Physics, N.A.S. of Ukraine, 14<sup>b</sup>, Metrologichna Str., UA-03143 Kyiv, Ukraine

The Michaelis-Menten's (MM) scheme serves as a basis for enzymatic kinetics rather long since. Early attempts to search for internal mechanisms of regulation of enzyme activity rooted in the conformational lability and for corresponding deviations from the classical kinetics were practically ignored for a prolonged period. Nowadays, however, there is no lack of theoretical papers devoted to various MM-like schemes. This is mainly conditioned by implementation of the single-molecule (SM) methods into enzymology, and by similarities to heterogeneous (nano)catalysis with its direct analogue to the MM scheme called Langmuir-Hinshelwood's model. It is expedient to assess the interim achievements on this way. With this purpose, the most basic example, namely, reactions of monomeric enzymes with an only binding site, is considered. In this generic case, it is especially clear, which new possibilities arise due to conformational fluctuations of the enzyme and how transparent is their physical nature. The minimal MM-like schemes, which exhaust all the characteristic regulation phenomena caused by the presence of conformational channels (non-monotonic dependence of the velocity on the rate of substrate release, cooperativity, and substrate inhibition), are described. An alternative approach based on our previously proposed concept of molecular self-organization to the enzyme functioning along the lines of nonequilibrium phase transitions is outlined.

Схема Міхаеліса-Ментен (ММ) достатньо давно служить основою для ферментативної кінетики. Ранні спроби пошуку внутрішніх механізмів реґуляції активности ферментів, що кореняться в їхній конформаційній лабільності, та відповідних відхилень від класичної кінетики були практично ігноровані протягом тривалого періоду. Однак сьогодні не бракує теоретичних робіт, присвячених різноманітним ММ-подібним схемам. Це, здебільшого, зумовлено впровадженням в ензимологію метод досліджень на рівні поодиноких молекул, а також подібностями до гетерогенної (нано)каталізи, де модель Ленґмюра-Гіншелвуда є прямим аналогом ММсхеми. Доцільно оцінити проміжні здобутки в цьому напрямі. З цією метою розглядається найосновніший приклад — реакції мономерних ферментів з єдиним місцем зв'язування. У цьому наріжному випадку особливо ясно, які нові можливості виникають внаслідок конформаційних флюктуацій ферменту і наскільки прозорою є їхня фізична природа. Описано мінімальні ММ-подібні схеми, які вичерпують всі характерні явища реґуляції, спричинені наявністю конформаційних каналів (немонотонна залежність швидкости від швидкости вивільнення субстрату, кооперативність та субстратне інгібування). Окреслено альтернативний підхід до функціонування ферментів в термінах нерівноважних фазових переходів, заснований на запропонованій нами раніше концепції молекулярної самоорганізації.

**Key words:** enzymatic reactions, Michaelis-Menten's schemes, monomeric enzymes, conformational regulation, reaction velocity.

Ключові слова: ферментативні реакції, схеми Міхаеліса-Ментен, мономерні ферменти, конформаційна реґуляція, швидкість реакції.

(Received 3 December, 2019)

## **1. INTRODUCTION**

Enzymes are very complex biomacromolecules. Nevertheless, the methods of standard chemical kinetics based on the mass action law still dominate the description of enzymatic reactions. This approach is rooted in the historic work [1], with its centenary been widely celebrated [2]. The kinetic scheme proposed in [1] remains a starting point for studying any enzyme and proves its ubiquity in many other fields, including nanocatalysis [3, 4]. After the advent of single molecule (SM) enzymology [5], the number of works on the validity of the Michaelis–Menten's (MM) scheme and its generalizations is permanently growing. It seems expedient to look closer at the results of this activity and to foresee its further development. The general trend can be traced with the pivotal example, precisely, reactions of a monomeric enzyme with an only binding site. Also, an alternative approach to the mechanisms of enzyme functioning is proposed.

## 2. THE CLASSIC MM SCHEME AND ITS SM VERSION

The kinetic MM scheme implies conversion of substrate S to product P by enzyme E through the stage of reversible substrate binding with formation of the enzyme-substrate complex ES, and subsequent catalytic stage of releasing the product and free enzyme capable of performing the next identical turnover. In its original form, it reads

$$E + S \xrightarrow[b]{a} ES \xrightarrow{r} E + P \tag{1}$$

with the corresponding kinetic equation

$$d[ES] / dt = -(b+r)[ES] + a[E]$$
(2)

added with the condition of conservation of the total enzyme concentration:  $[E_T] = [E] + [ES]$ . Here, a, b and r are rate constants of reactions at the stage of binding, unbinding and product release, respectively. As a rule, substrate concentration [S] is supposed to be maintained constant, so the rate constant a is proportional to [S],  $a = k_1[S]$ , and kinetics becomes linear. The prime characteristic of an enzymatic reaction is the velocity of product formation, v = dP / dt = r[ES]. In the stationary case, Eq. (2) immediately yields

$$v = r[E_t][S] / ([S] + K_M), \qquad (3)$$

where  $K_M = (b+r) / k_1$  is Michaelis constant. The hyperbolic dependence v([S]) (3) is the main result of scheme (1) and primary test for studying any enzymatic reaction. For many years, its universality was not called into question. In mid-1960's, however, the problem of regulation of such reactions, in the first place, by means of modification of the v([S]) dependence to a more pronounced one than that in Eq. (3), came to the fore. At those times, it was already known about 'cooperativity' of binding oxygen by haemoglobin, with its 'sigmoid' (i.e., trigger-like) saturation curve, as distinct from hyperbolic for myoglobin. Haemoglobin differs from the latter in its oligomeric structure (consists of four sub-units, each with its own binding site). Consequently, the first kinetic models of cooperativity contained several active centres, too. In addition, however, it seemed obligatory to introduce different conformational states of sub-units [6]. And that has turned out to be a decisive step, since (as it was firstly noted in one-paged paper [7]) cooperativity could be imitated even by a monomeric enzyme with a single binding site, if only to suggest (i) the presence of two conformations,  $E_1$  and  $E_2$ , of free enzyme, differing in affinity to the substrate, and (ii) a *slow* conformational transition between  $E_2$  and  $E_1$ . For a prolonged period, this idea was beyond the mainstream, and the MM-scheme position with respect to monomeric enzymes remained firm until the first single enzyme experiments.

The latter make it possible to obtain stochastic 'trajectories' of durations of the enzyme residence in particular reaction states. Statistical processing of such trajectories yields, in particular, the probability distribution function f(t) of the 'first passage time', *i.e.*, the time from the beginning of substrate binding to the product release. Then, modelling scheme (1) is based on equations for probabilities  $P_E(t)$ ,  $P_{ES}(t)$  instead of concentrations [E], [ES]:

$$dP_{E} / dt = -aP_{E} + bP_{ES}, \ dP_{ES} / dt = aP_{E} - (b+r)P_{ES}$$
 (4)

with initial conditions  $P_E(0) = 1$ ,  $P_{ES}(0) = 0$ . It should be stressed that the first equation of set (4), as distinct from Eq. (2), *does not* contain (because of the very sense of f(t)) the term  $rP_{ES}$  of the enzyme return to its free state, so that the condition  $P_E(t) + P_{ES}(t) = 1$  holds for t = 0 only.<sup>1</sup> Obviously,  $f(t) = rP_{ES}(t)$ , and easy solving set (4) and calculating the mean first passage time  $\langle t \rangle = \int_0^\infty tf(t)dt$  yield

$$1/\langle t \rangle = ra/(a+b+r).$$
<sup>(5)</sup>

Comparing Eq. (5) with Eq. (3) and remembering that  $a = k_1[S]$ , one can see their identity, that is,  $v / [E_T] = 1 / \langle t \rangle$  (so called single molecule Michaelis–Menten's equation [8]).

Although its validity has been proved experimentally for a particular enzyme [9], even the first data of SM spectroscopy of enzymatic reactions showed considerable deviations of the dwell time distributions and corresponding correlation functions from exponential ones [5]. That was not consistent with the classic MM scheme. Yet, despite a much higher level of experiment, to explain these data, the same linear kinetics is still applied to various versions of the MM scheme split into several conformational channels. Currently, this is the main trend of numerous papers ([8–14], to cite a few), often overloaded with bulky linear algebra or unnecessary, too sophisticated (sometimes, even contradictory) substantiations of kinetic equations. Meanwhile, all principal effects of deviations from MM's behaviour can be illustrated with minimal two-channel schemes (Fig. 1). Actually, there are three such effects.

## 2. EFFECTS OF CONFORMATIONAL SPLITTING

Scheme in Fig. 1, *a* proposed in [15] illustrates a counter-intuitive effect of a non-monotonic dependence of the reaction velocity on rate constant *b* of 'unproductive' substrate unbinding, provided that catalytic rate constants *R* and *r* in the channels are markedly different. Here, the possibility of the enzyme return from less active state  $ES_2$  to initial state *E* with a chance to proceed via more active state  $ES_1$  may not slow down but accelerate the catalysis (see Fig. 2, *a*). It is easy to derive a relationship between [*S*] and difference (R-r) necessary for the effect (first noted 100 years after introduction of the MM scheme).

Scheme in Fig. 1, b was proposed in [16] as a simplified version of Rabin's scheme [7] of cooperativity of a monomeric enzyme. The effect

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> This is often ignored in current literature, leading to confusions in derivations.

requires the presence of two conformational states of the free enzyme, with one of them  $(E_1)$  being more stable while the other  $(E_2)$  having better affinity (A > a). If the conformational transition  $E_2 \rightarrow E_1$  is slow, then, with [S] increasing, the enzyme stays longer in more active state  $E_2$ , having no time to relax to  $E_1$  before the next substrate arrives. It is the physical reason that initiates cooperativity (flexion of curve v([S]), as distinct from MM's hyperbola), so smartly captured by Rabin. True, in models with discrete conformation, this flexion shows up rather poorly (see an example in Fig. 2, b) due to algebraic structure of the dependence v([S]), which implies a ratio of two polynomials of rather low power.

Scheme in Fig. 1, c, apart from the possibilities of the two previous schemes, also includes the substrate inhibition effect. The latter shows up, if catalytic rates R and r are markedly different. At certain values of the scheme parameters, the role of the less active channel can grow with [S] increasing. This suppresses the cooperativity effect (see Fig. 2, c for an example).

All further extensions of such schemes (like increasing the number of channels or intermediate states) do not reveal any new effects of conformational regulation and only complicate the analysis by introducing too many parameters which could never be determined experimentally. Resuming this still dominant trend, we note the following.

The MM-like schemes with discrete conformation channels analysed within linear equations with constant coefficients can be helpful in qualitative elucidation of conformational regulation, at least as long as they are kept simple. Indeed, deriving the reaction velocity from stationary solutions of Eq. (2)-like equations is trivial. Not much harder is finding the mean first passage time  $\langle t \rangle$  in SM-versions where  $1 / \langle t \rangle$  plays the reaction velocity role. In these cases, it is sufficient to solve the corresponding non-stationary problem like (4) in Laplace transforms only<sup>2</sup>, since all the moments  $\langle t^m \rangle$  can be found simply as  $\langle t^m \rangle = (-1)^m d\tilde{f}(s) / ds |_{s=0}$ . As the SM MM equation  $v / [E_T] = 1 / \langle t \rangle$  remains valid in the pres-

As the SM MM equation  $v / [E_T] = 1 / \langle t \rangle$  remains valid in the presence of different conformational channels, the SM versions do not reveal any principally new regulation mechanisms except the mentioned above, derived in ensemble versions. Overall, the whole trend seems methodologically exhausted, since attempts to refresh it by the SM approach would be most likely reduced to re-discovering the already known effects in more complicated and even contradictory ways, as it currently takes place.

In addition, the discrete schemes have inherent limitations not consistent with real protein reaction kinetics: the rate 'constants' are in

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Of course, the initial population distribution  $P_{E_i}(0)$  should be imposed correctly, *i.e.*, proportionally to stationary restoring fluxes  $r_i \lfloor ES_i^{st} \rfloor$  to these sub-states within the channels.



Fig. 1. Generic schemes for the effects caused by introducing different conformational channels into the classical MM scheme (see the text).



Fig. 2. (a) Non-monotonic v(b) in the scheme in Fig. 1, a. a = 10. Curve 1: R = r = 3; curve 2: R = 10, r = 1. (b) Weak cooperativity in the scheme in Fig. 1, b with the return after the catalytic stage to sub-state  $E_2$ . The flexion of v([S]) is negligible unless one looks at the concave in the inset for extremely small [S]. Here,  $\alpha = 1$ ,  $k_1 = a/[S] = 0.1$ ,  $k_2 = A/[S] = 1$ , b = 10, R = 100. (c) Substrate inhibition in the scheme in Fig. 1, c.  $\alpha = 10$ ,  $\beta = 1$   $k_1 = A/[S] = 10$ ,  $k_2 = A/[S] = 1$ , b = 10, B = 1, r = 1, R = 10.

fact rarely constant and can influence each other, the kinetics is often essentially non-exponential, *etc*. The approach presented in the next section avoids these limitations and provides a new insight into formation of functional regimes of enzymatic reactions.

## **3. SELF-ORGANIZING REGIMES**

Actually, they follow from quite natural considerations on substrateconformational interactions [17–19]. Let us suppose that the enzyme structure changes caused by substrate binding/unbinding are characterized by generalized structural coordinate x with its dynamics being much slower than that of the changes in reaction states. Let structural potentials  $V_0(x)$ ,  $V_1(x)$  correspond to states E, ES, respectively. The strength of substrate-conformational interaction can be characterized, for example, by shift  $x_m$  of the potential minimum position, like  $V_0(x) = (\gamma/2)x^2$  and  $V_1(x) = (\gamma/2)(x - x_m)^2$  for harmonic potentials. Obviously, the rate constants of Scheme (1) become dependent on x. In turn, dynamics of the latter is determined by dichotomous switching of force  $F_t$  between its values  $-V'_0(x)$ ,  $-V'_1(x)$ . The master equation for probabilities  $\rho_{0,1}(t \mid x)$  of realization of these values has the form of a balance equation with x-dependent rates, thereby ensuring the feedback and nonlinearity in the system.

Formulated in such a way, the stochastic problem added with a thermal white noise can be reduced to a Fokker–Planck equation for structural distribution function P(x,t) with effective potential  $V^{eff}(x)$ , and the shape of the latter is determined by x-dependent rates. For them, the following assumption frequently used in kinetics of biochemical reactions can be adopted:  $a = k_1[S]$ ,  $k_1/b = \exp(-\Delta G/(k_BT))$ , where  $\Delta G$  is the free energy lowering (increase in affinity) due to structural fit to the substrate. The quantity  $-\Delta G/(k_BT)$  can be taken as a generalized structural coordinate. Then, x-dependent Michaelis' constant  $K_M(x) = b(x) / k_1 + r(x) / k_1$ , which enters the  $V^{eff}$ -defining equation

$$dV^{eff} / dx = dV_0 / dx + (dV_1 / dx - dV_0 / dx)[S] / ([S] + K_M(x)), (6)$$

is simply  $K_M(x) \approx \exp(-x)$ , if  $r(x) \ll b(x)$ . Analysis shows [20] that, with [S] growing from 0 to  $\infty$ , the effective potential, changing from  $V_0(x)$  to  $V_1(x)$ , under sufficient strength of substrate-conformational interaction (here, if  $x_m$  exceeds its critical value  $x_m = 4$ ), acquires a twowell shape in a certain interval of [S]. This corresponds to bistability of the steady-state reaction regimes (in particular, to markedly different values of  $b(x_s^{(1,2)})$ , where  $x_s^{(1,2)}$  are positions of  $V^{eff}(x)$ 's minima in the bistability window). The surface  $x_s(x_m, [S])$  provides an example of a fold-type catastrophe with the projection of the fold onto plane  $(x_m, [S])$  having the form of a wedge with a critical point at its cusp (Fig. 3). The whole picture is typical for a nonequilibrium phase transition of the 1<sup>st</sup> kind and that of the 2<sup>nd</sup> kind in the critical point.

Calculations of the steady-state *ES*-complex population  $N_1^{\text{st}}([S])$ show considerably more pronounced sigmoidicity than that within the discrete schemes (see Fig. 4, *a*). If catalytic rate r(x) is weakly dependent on *x*, then, curve v([S]) has the same pronouncedly 'cooperative' shape. On the other hand, specifying r(x) as, for example, a Markustype rate,  $r(x) = r_0 \exp\left[-(\varepsilon_r - x)^2 / (4\varepsilon_r)\right]$ , where  $\varepsilon_r = E_r / (k_B T)$ , and  $E_r$  is the reorganization energy at the product release stage, one can arrive at the possibility of substrate inhibition (see Fig. 4, *b* for an example).

Actually, the expounded considerations represent an application of our molecular self-organization concept (see [20] and references there-



Fig. 3. Left: The surface  $x_s$  with a fold that corresponds to the bistability area. The rod, originating from point  $(x_m, [S]) = (5.3, 0.073)$  within the wedge, penetrates the fold at three points, where the middle  $x_s$  corresponds to the unstable state. Right: Projection of the fold on plane  $(x_m, [S])$  (a wedge with a cusp), representing the system phase diagram. At fixed  $x_m > 4$  and with [S] growing, one enters and then leaves the bistability area. The middle line is an analogue of the phase coexistence curve for the 1<sup>st</sup> kind phase transition. It ends in the critical point  $(x_m^*, [S^*]) = (4, e^{-2})$  [20].



Fig. 4. Left: (1-4) Dependence of the enzyme–substrate complex population on substrate concentration for different values of parameter  $x_m = 4$  (1), 5 (2), 6 (3), 7 (4). To the accuracy of factor r, it coincides with that of reaction velocity v([S]). (5) The same for the case of  $x_m = 7$  and x-dependent r(x) with  $\varepsilon_r = 3$ ,  $r_0 / k_1 = 0.003$ ). Right: Dependence of the reaction velocity on substrate concentration for different values of parameters of catalytic rate constant r(x).  $r_0 / k_1 = 0.006$ . (1)  $\varepsilon_r = 3$ ,  $x_m = 2$ ; (2)  $\varepsilon_r = 5$ ,  $x_m = 7$ ; (3)  $\varepsilon_r = 3$ ,  $x_m = 7$ .

in) to the MM scheme. To the best of our knowledge, this concept is the first attempt of implementing synergetic phenomena at the level of molecules.

Characteristic manifestations of the corresponding nonequilibrium phase transitions in terms typical for SM experiments are described analytically and confirmed by computer simulations [21].

## 4. CONCLUDING REMARKS

Within the discrete linear schemes, their SM versions do not lead to any principally new mechanisms and effects of conformational regulation, as compared to those within the ensemble versions. In a more adequate and natural way, such effects emerge due to the feedback between continuous conformational fluctuations and enzymatic reaction stages. Then, the enzyme functional regimes result from analogues of nonequilibrium phase transitions at the molecule level.

#### ACKNOWLEDGEMENT

The present work is partially supported by the Program of Fundamental Research of the Department of Physics and Astronomy of the National Academy of Sciences of Ukraine (project No. 0117U0002497).

## REFERENCES

- 1. L. Michaelis and M. L. Menten, *Biochem. Zeitschrift*, **49**: 333 (1913); http://dx.doi.org/10.1016/j.febslet.2013.07.015.
- 2. A century of Michaelis-Menten Kinetics (Eds. A. Cornish-Bowden and C. P. Whitham), FEBS Lett., 587: 2711 (2013); http://dx.doi.org/10.1016/j.febslet.2013.07.035.
- 3. R. Ye, X. Mao, X. Sun, and P. Chen, ACS Catal., 9: 1985 (2019); https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04926.
- F. Wong, A. Dutta, D. Chowdhury, and J. Gunawardena, *Proc. Natl. Acad. Sci.* USA, 115: 9738 (2018); https://doi.org/10.1073/pnas.1808053115.
- 5. H. P. Lu, L. Xun, and X. S. Xie, *Science*, **282**: 1877 (1998); https://doi.org/10.1126/science.282.5395.1877.
- 6. J. Monod, J. Wyman, and J.-P. Changeaux, J. Mol. Biol., 12: 88 (1965); https://doi.org/10.1016/s0022-2836(65)80285-6.
- 7. B. R. Rabin, *Biochem. J.*, **102**: 22c (1967); https://doi.org/10.1042/bj1020022c.
- S. C. Kou, B. J. Cherayil, W. Min, B. P. English, and X. S. Xie, *J. Phys. Chem.* B, 109: 19068 (2005); https://doi.org/10.1021/jp051490q.
- B. P. English, W. Min, A. M. van Oijen, K. T. Lee, G. Luo, H. Sun,
   B. J. Cherayil, S. C. Kou, and X. S. Xie, *Nat. Chem. Biol.*, 2: 87 (2006); https://doi.org/10.1038/nchembio759.
- 10. D. E. Piephoff, J. Wu, and J. Cao, J. Phys. Chem. Lett., 8: 3619 (2017); https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.7b01210.
- 11. A. Kumar, H. Maity, and A. Dua, J. Phys. Chem. B, 119: 8490 (2015); https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.5b03752.

- 12. D. Singh and S. Chaudhury, J. Chem. Phys., 146: 145103 (2017); https://doi.org/10.1063/1.4979945.
- 13. D. Singh and S. Chaudhury, *Chem. Phys.*, **523**: 150 (2019); https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2019.04.012.
- 14. A. M. Berezhkovskii, A. Szabo, T. Rotbart, M. Urbakh, and A. B. Kolomeisky, *J. Phys. Chem. B*, **121**: 3437 (2017); https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.6b09055.
- 15. L. N. Christophorov, *Rep. Natl. Acad. Sci. Ukraine (Dopovidi)*, 1: 40 (2019); https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.01.040.
- 16. L. N. Christophorov and V. N. Kharkyanen, *Chem. Phys.*, **319**: 330 (2005); https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2005.06.029.
- 17. L. N. Christophorov, *Phys. Lett. A*, **205**: 14 (1995); https://doi.org/10.1016/0375-9601(95)00462-c.
- L. N. Christophorov, J. Biol. Phys., 22: 197 (1996); https://doi.org/10.1007/bf00401873.
- 19. L. N. Christophorov, A. R. Holzwarth, V. N. Kharkyanen, and F. van Mourik, *Chem. Phys.*, **256**: 45 (2000); https://doi.org/10.1016/s0301-0104(00)00089-6.
- 20. L. N. Christophorov, *AIP Advances*, 8: 125326 (2018); https://doi.org/10.1063/1.5055354.
- 21. L. N. Christophorov, V. N. Kharkyanen, and N. M. Berezetskaya, *Chem. Phys. Lett.*, **583**: 170 (2013); https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.08.005.

550

PACS numbers: 68.05.-n, 68.08.-p, 68.15.+e, 68.18.Fg, 68.35.Np, 68.47.Pe, 68.65.Ac

# Concentration Polarization During Langmuir–Blodgett Films' Deposition

M. P. Bondarenko<sup>1</sup>, V. I. Kovalchuk<sup>1</sup>, Yu. B. Borkovska<sup>1</sup>, E. K. Zholkovskiy<sup>1</sup>, and D. Vollhardt<sup>2</sup>

 <sup>1</sup>F. D. Ovcharenko Institute of Biocolloidal Chemistry, N.A.S. of Ukraine, 42, Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine
 <sup>2</sup>Max-Planck-Institute of Colloids and Interfaces, D-14424 Potsdam/Golm, Germany

New functional interfaces with controlled heterogeneity having a lateral resolution in the nanometre range are of great importance for many promising applications. One of the easiest ways to produce such patterned interfaces is the deposition of insoluble amphiphilic monolayers on the substrate surface, according to the well-known approach developed by Langmuir and Blodgett. Under some specific conditions, deposited monolayers can form not homogeneous layers, but well-controlled structured films. Such structured films are a result of monolayer interaction with the substrate surface and instabilities developed within the receding menisci. In particular, regular stripe patterns can be obtained by deposition of charged fatty acid monolayers, which are formed due to contact line auto-oscillations during the deposition process. In the previous studies, symmetrical systems were considered, where the monolayer is deposited onto substrate surface already covered by the previously deposited similar monolayer. In this article, we consider asymmetrical configurations, where the monolayer is deposited onto a bare substrate surface. As shown, the similar mechanism of structure formation is realized also in this case, but for significantly larger deposition rates.

Нові функціональні інтерфейси з контрольованою неоднорідністю, що мають бічну роздільчу здатність у нанометровому діяпазоні, мають велике значення для багатьох перспективних застосувань. Одним з найпростіших способів одержання таких візерункових інтерфейсів є нанесення нерозчинних амфіфільних моношарів на поверхню підкладинки, згідно з добре відомим підходом, розробленим Ленґмюром і Блоджетт. За певних умов нанесені моношари можуть утворювати не однорідні шари, а добре контрольовані структуровані плівки. Такі структуровані плівки є результатом одношарової взаємодії з поверхнею підкладинки та нестабільности, що розвивається в межах відступаючих менісків. Зокрема, реґулярні смугові

551

малюнки можна одержати шляхом осадження заряджених моношарів жирних кислот, які утворюються внаслідок автоколивань контактної лінії в процесі осадження. У попередніх дослідженнях розглядалися симетричні системи, де моношар наноситься на поверхню підкладинки, вже покриту попередньо нанесеним подібним моношаром. У цій статті ми розглядаємо асиметричні конфіґурації, коли моношар наноситься на голу поверхню підкладинки. Показано, що подібний механізм формування структури реалізовано і в цьому випадку, але для значно більших швидкостей осадження.

**Key words:** Langmuir-Blodgett films, charged amphiphilic monolayers, nanostructured coatings, concentration polarization, patterned films, meniscus instability, lateral resolution.

Ключові слова: плівки Ленґмюра–Блоджетт, заряджені амфіфільні моношари, наноструктуровані покриття, концентраційна поляризація, візерункові плівки, нестійкість меніска, бічна роздільча здатність.

(Received 6 December, 2019)

# **1. INTRODUCTION**

Monolayer and multilayer coatings obtained by the transfer of films of insoluble ionic surfactants or polymers by the Langmuir-Blodgett method are widely used: from optical lens coating, to nanostructured coatings for various applications [1, 2]. It was shown recently that the Langmuir-Blodgett method is a convenient way for the fast and cheap production of regular nanostructured coatings with a lateral resolution in the nanometer length scale over macroscopic surfaces [3, 4].

During the fabrication of such films by deposition of charged monolayers, the ions transfer processes between the bulk solution and the three-phase contact line region play an important role [5-9]. In particular, insufficient rate of such ions transfer sets a limit for the maximum possible rate, at which a stable homogeneous film is deposited on the substrate surface [2, 8, 9].

In Refs. [8, 9], we performed a detailed simulation of the process of a film transfer to the surface of a substrate covered with a previously transferred monolayer. The presence of an already deposited monolayer at the substrate surface allowed assuming the charges of both meniscus surfaces to be the same, and the potential distribution to be symmetrical relative to the meniscus middle plane. This reduced the number of independent parameters and, thus, facilitated qualitative analysis of the results. Nevertheless, even for multilayer coatings, it is important to find the conditions for obtaining a homogeneous first layer, since defects (heterogeneity) of the first layer can affect the formation of subsequent layers, causing heterogeneities of the deposited film as a whole. In the case of the first monolayer deposition, it is

necessary to deal with the meniscus, where the liquid-gas interface and liquid-solid interface have substantially different charges. Based on the above, here, we focus on the redistribution of ions in the meniscus with different surfaces during the transfer of a Langmuir monolayer (Langmuir wetting process).

## 2. MATHEMATICAL MODEL

The considered here system is schematically shown in Fig. 1, *a*. The amphiphilic monolayer film preformed on the aqueous subphase (electrolyte solution) is transferred to a clean hydrophilic substrate surface that moves uniformly out of the solution with a speed  $v_0$ . If the transfer ratio is close to unity, the monolayer at the subphase surface moves towards the contact line with an approximately same speed. At the contact line, the molecules forming the film attach by their hydrophilic groups to the hydrophilic substrate surface. The liquid meniscus forms a contact angle  $\theta$  with the substrate surface ('zipper angle' [10]), which decreases with the increasing speed.

The insoluble ionogenic surfactant molecules interacting with water can dissociate on the surface-active ions remaining at the solution surface and the counterions forming a diffuse layer near the surface. The partially dissociated ionogenic groups of the surfactant form a charged film on the solution surface with a surface charge density  $\sigma$ . The magnitude of this charge is determined by the specific dissociationrecombination reactions, which depend on the ionic composition of the



Fig. 1. Scheme of the monolayer transfer by the Langmuir-Blodgett method: Fig. 1, a (left)—the monolayer is deposited over the bare substrate surface (asymmetrical configuration); Fig. 1, b (right)—the monolayer is deposited over the previous monolayer (symmetrical configuration).

electrolyte solution close to the surface.

We assume here that the substrate surface remains not charged being in contact with the solution, *i.e.*, only one meniscus surface is charged. This situation is different from the previously considered case [8, 9] of symmetrically charged meniscus surfaces shown in Fig. 1, *b*, where the substrate surface is covered by a similar amphiphilic monolayer film with the same surface charge density.

Let us consider in more detail the mechanism of charge formation on the example of a film of arachidic acid on the surface of a mixed electrolyte solution of  $CdCl_2$  and HCl. The solution contacting with the film contains hydrogen cations  $H^+$ , cadmium cations  $Cd^{2+}$ , and chlorine anions  $Cl^-$ . Hydrogen ions can bind to free carboxylic groups of arachidic acid anions  $A^-$ , forming neutral molecules of undissociated acid HA. The corresponding equilibrium reaction equation is

$$X_{\rm HA} = K_{\rm H} X_{A^-} C_{\rm H^+}^{\rm s} \,. \tag{1}$$

Here,  $X_{A^-}$  and  $X_{HA}$  are the surface densities of dissociated and nondissociated ionogenic groups, respectively,  $C_{H^+}^s$  is the concentration of hydrogen ions in the solution immediately adjacent to the film,  $K_H$  is the binding constant of hydrogen ions, which further below is assumed to be equal to 65.4 m<sup>3</sup>/mole [11].

Two possible assumptions about the stoichiometry of complexes formed by bivalent (e.g., cadmium) cations with fatty acid molecules can be made according to the literature [6, 11]. In the first type of complexes, one cadmium ion can bind with one ionogenic group at the surface, forming a positively charged complex, according to the equation

$$X_{\rm CdA^+} = K_{\rm Cd1} X_{A^-} C_{\rm Cd^{2+}}^S, \qquad (2)$$

where  $X_{\rm CdA^+}$  is the surface density of the positively charged complexes,  $C_{\rm Cd^{2+}}^{\rm S}$  is the local concentration of cadmium ions in the solution immediately near the film,  $K_{\rm Cd1} = 0.0155 \, {\rm m}^3/{\rm mole}$  is the corresponding reaction constant. In the second case, one cadmium ion can bind to two dissociated groups, forming a neutral complex

$$X_{\text{Cd}A_{2}} = K_{\text{Cd}2} \left( X_{A^{-}} \right)^{2} C_{\text{Cd}^{2+}}^{S} , \qquad (3)$$

where  $X_{\text{CdA}_2}$  is the surface density of the neutral complexes, and the corresponding reaction constant is  $K_{\text{Cd2}} = 25000 \text{ m}^5/\text{mole}^2$ . We will consider here the both possibilities separately. One can also assume

that charged complexes (Eq. (2)) and uncharged ones (Eq. (3)) are formed simultaneously. However, the results under this assumption differ insignificantly from those accounting only for the positively charged complexes, and they are not considered here. We assume that the chemical reactions at the monolayer surface are sufficiently fast, so that Eqs. (1)-(3) are applicable also under dynamic conditions.

In our model, we assumed also that in the process of film deposition, the total number of the surfactant groups (both the free ones and those included in complexes of different nature),  $X_a = 8.3 \cdot 10^{-6} \text{ mole/m}^2$ , does not change [11], that is,

$$X_{a} = X_{A^{-}} + X_{HA} + 2X_{CdA_{2}} + X_{CdA^{+}}.$$
 (4)

Since some of the surfactant ionogenic groups are in a charged state, the surface has a charge whose density  $\sigma$  is equal to

$$\sigma = F\left(X_{\mathrm{Cd}A^+} - X_{A^-}\right),\tag{5}$$

where F=96486.7 C/mole is the Faraday constant. Due to the interaction with the charged film, the actual concentrations of ions near the surface are different from their concentrations in the bulk solution  $C_{\rm Cd^{2+}}$ ,  $C_{\rm H^+}$  and  $C_{\rm Cl^-}$ , where the electroneutrality condition holds

$$C_{\rm Cl^-} = C_{\rm H^+} + 2C_{\rm Cd^{2+}} \,. \tag{6}$$

During the film deposition process, the distributions of ions deviate from their distributions under equilibrium conditions, and the ion flows occur in the system. However, if the contact angle  $\theta$  is small, the local thickness of the meniscus near the contact line is much smaller than its height. Therefore, at real deposition rates, the local equilibrium in each meniscus cross-section establishes much faster than along it. This allows us to model each segment of the meniscus as a locally flat and being in a state of local quasi-equilibrium [12]. This quasiequilibrium can be characterized by the concentrations  $C_{{}_{\mathrm{Cd}^{2+}}}$  ,  $C_{{}_{\mathrm{H}^+}}$  and  $C_{_{\rm Cl^-}}$  of the ions in an imaginary (virtual) electroneutral solution that might be in equilibrium with the given point of the real solution. Thus, the virtual ion concentrations remain constant in each meniscus crosssection, although they vary along the thin solution film formed between the substrate surface and the surfactant monolayer (Fig. 1). In this case, the actual ion concentrations are determined from the quasiequilibrium relationships [12]

$$\hat{C}_i = C_i \exp\left(-z_i F \phi/(RT)\right), \tag{7}$$

where  $z_i$  is the ion charge,  $\varphi$  is the quasi-equilibrium electric potential, R = 8.31434 J/(K·mole) is the universal gas constant, and T is the absolute temperature, assumed here to be 298.15 K for the purpose of modelling. In the equilibrium state (before the substrate begins to move), the virtual concentrations of all ions in the meniscus are equal to the specified concentration of ions in the bulk solution. For the model calculations, we chose the bulk concentration of cadmium  $C_{\text{Cd}^{2+}} = 0.25$ mM/dm<sup>3</sup> and hydrogen  $C_{\text{H}^+} = 0.0025 \text{ mM/dm}^3$  that corresponds to pH = 5.6. This is close to the experimental conditions, for which the stripe patterns formation was observed in [13].

The distribution of quasi-equilibrium potential  $\phi$  in each meniscus cross-section is described by the Poisson–Boltzmann equation

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{F}{\varepsilon\varepsilon_0} \left( 2C_{\mathrm{Cd}^{2+}} e^{-\frac{2F\phi}{RT}} + C_{\mathrm{H^+}} e^{-\frac{F\phi}{RT}} - C_{\mathrm{CI^-}} e^{\frac{F\phi}{RT}} \right).$$
(8)

The surface charge density, Eq. (5), determines the derivative of the potential at the boundary of the meniscus with the surfactant film

$$\left. \frac{d\phi}{dx} \right|_{x=2h} = \frac{\sigma}{\varepsilon \varepsilon_0}, \qquad (9)$$

where x is the coordinate across the meniscus, h is the local halfthickness of the meniscus ( $0 \le x \le 2h$ , Fig. 1). Equation (9) is a boundary condition for Eq. (8). The second boundary condition should be written for the clean substrate surface, which is not charged:

$$\left. \frac{d\phi}{dx} \right|_{x=0} = 0 \,. \tag{10}$$

During the deposition process, the surfactant monolayer and the substrate surface move with approximately same speed towards the contact line, producing a hydrodynamic flow in the solution. The deposited film is dry, *i.e.*, water is practically not removed from the solution by the moving substrate. Therefore, in a steady deposition process, a counter-flow of the solution should occur in the middle part of the meniscus between the substrate and solution surface. In lubrication approximation, such hydrodynamic flow can be described by the equation

$$v = v_0 \left[ 1 + \frac{3x(x-2h)}{2h^2} \right]. \tag{11}$$

According to this equation, the fluid velocity is equal to  $v_0$  at the sub-

strate surface (x = 0) and at the solution surface (x = 2h). In addition, the average volume flow through the meniscus cross-section is zero.

This hydrodynamic flow produces a convective transfer of the ions, which are non-uniformly distributed within the diffusion layer at the meniscus surface. Because of non-uniformity of the ions' distributions, the purely convective transfer of the ions cannot provide the continuity of the ion fluxes within the solution near the contact line under steady-state conditions. Therefore, diffusion and electromigration components of the ion fluxes appear in the solution to ensure the required continuity of the total fluxes for all ions. This is accompanied by appearance of gradients of quasi-equilibrium concentrations in the system, as discussed above.

Thus, the equations for the total ion fluxes through each meniscus cross-section can be written as

$$J_{CI^{-}} = C_{CI^{-}} \int_{0}^{2h} v(x) e^{\frac{F\phi}{RT}} dx - D_{CI^{-}} \frac{dC_{CI^{-}}}{dy} \int_{0}^{2h} e^{\frac{F\phi}{RT}} dx + \frac{FD_{CI^{-}}C_{CI^{-}}}{RT} \frac{d\psi}{dy} \int_{0}^{2h} e^{\frac{F\phi}{RT}} dx, \quad (12)$$

$$J_{H^{+}} =$$

$$= v_{0} X_{HA} + C_{H^{+}} \int_{0}^{2h} v(x) e^{-\frac{F\phi}{RT}} dx - D_{H^{+}} \frac{dC_{H^{+}}}{dy} \int_{0}^{2h} e^{-\frac{F\phi}{RT}} dx - \frac{FD_{H^{+}}C_{H^{+}}}{RT} \frac{d\psi}{dy} \int_{0}^{2h} e^{-\frac{F\phi}{RT}} dx,$$

$$J_{Cd^{2+}} = v_0 \left( X_{CdA^+} + X_{CdA_2} \right) + C_{Cd^{2+}} \int_0^{2h} v(x) e^{-\frac{2F\phi}{RT}} dx - \\ -D_{Cd^{2+}} \frac{dC_{Cd^{2+}}}{dy} \int_0^{2h} e^{-\frac{2F\phi}{RT}} dx - \frac{2FD_{Cd^{2+}}C_{Cd^{2+}}}{RT} \frac{d\psi}{dy} \int_0^{2h} e^{-\frac{2F\phi}{RT}} dx,$$
(14)

where  $\psi$  is the difference between the actual electric potential and the quasi-equilibrium potential  $\phi$ . The diffusion coefficients in Eqs. (12)–(14) are assumed to be as follow:  $D_{\rm Cl^-} = 2.04 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $D_{\rm H^+} = 9.34 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $D_{\rm Cd^{2+}} = 0.72 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ .

In a stationary deposition process, the total ion fluxes should be constant in each meniscus cross-section. Their values are determined by the film composition at the contact line ( $h \rightarrow 0$ ):  $J_{\text{Cl}^-} = 0$ ,  $J_{\text{H}^+} = v_0 X_{\text{HA}}$ , and  $J_{\text{Cd}^{2+}} = v_0 \left( X_{\text{CdA}^+} + X_{\text{CdA}_2} \right)$ . At the opposite side of the meniscus (where it turns in the bulk solution), we assume the concentrations of ions to be equal to those in the bulk solution. We assume that, far from the contact line, the mixing in the solution is sufficient to ensure the

uniformity of concentrations.

## **3. RESULTS AND DISCUSSION**

It is important that the surfactant film is deposited on the substrate surface in an electroneutral state. This condition is fulfilled due to adsorption of counterions ( $C_{\rm Cd^{2+}}$  and  $C_{\rm H^+}$ ) at the negatively charged surfactant groups in a close vicinity of the contact line (where the surface potential increases) [11, 12]. This means that the deposited film continuously removes the counterions from the solution, what leads to a decrease of their concentrations around the contact line and formation of concentration profiles in this region. This process is usually called concentration polarization. The higher is the substrate velocity (or the lower is the contact angle), the more pronounced is the concentration polarization in the meniscus, as discussed below.

Figures 2 and 3 show the stationary ion concentration profiles calculated for different deposition rates (*i.e.*, different  $v_0$ ). The cadmium ions profiles are shown in Fig. 2, whereas those of hydrogen ions are presented in Fig. 3 (Figs. 2, *a* and 3, *a* are for the case of charged cadmium complexes, Eq. (2); and Figs. 2, *b* and 3, *b* are for neutral cadmium complexes, Eq. (3)). The results for asymmetrically charged meniscus surfaces are compared with those for symmetrically charged surfaces. The ion concentrations are presented as a function of the meniscus half-thickness *h*, which is proportional to the vertical coordinate *y*. For small contact angles  $\theta$ , the ions fluxes are proportional to  $v_0 / \theta$ , therefore, the ion concentration profiles were calculated for different ratios  $v_0 / \theta$ . For  $v_0 = 0$ , the ion concentrations are constant through-



Fig. 2. Quasi-equilibrium concentrations of cadmium ions as a function of the local half-thickness h at different ratios:  $v_0/\theta = 0.005$  m/sec (curves 1, 2), 0.01 m/sec (curves 3, 4), and 0.015 m/sec (curves 5, 6). The results for asymmetrically and symmetrically charged meniscus surfaces are shown by single lines (curves 1, 3, 5) and by double lines (curves 2, 4, 6), respectively. Fig. 2, a—a charged complex of one cadmium ion with one surfactant group; Fig. 2, b—a neutral complex of one cadmium ion with two surfactant groups.



Fig. 3. Quasi-equilibrium concentrations of hydrogen ions as a function of the local half-thickness h at different ratios:  $v_0/\theta = 0.005$  m/sec (curves 1, 2), 0.01 m/sec (curves 3, 4), and 0.015 m/sec (curves 5, 6). The results for asymmetrically and symmetrically charged meniscus surfaces are shown by single lines (curves 1, 3, 5) and by double lines (curves 2, 4, 6), respectively. Fig. 3, a—a charged complex of one cadmium ion with one surfactant group; Fig. 3, b—a neutral complex of one cadmium ion with two surfactant groups.

out the meniscus and are equal to those in the bulk solution. When the substrate moves, the concentrations decrease towards the contact line, while they remained fixed at the outer boundary of the meniscus.

For a stationary film deposition, it is necessary to ensure that the number of cations supplied from the bulk solution to the contact line corresponds to the number of negatively charged ionogenic surfactant groups, which should be neutralized before their transfer to the substrate surface. The purely convective ion transport is not sufficient for this. Indeed, since the average fluid flow through the meniscus crosssection is zero, the convective flux of each ion type appears due to deviations of the local concentrations from the average concentrations. However, the flux of the cations advected towards the contact line near the interface is partially compensated by the cations advected back from the contact line in the middle part of the meniscus. Therefore, the averaged convective flux of the cations in each meniscus cross-section is smaller than the flux of negatively charged ionogenic surfactant groups at the surface. Anions, unlike cations, are not included in the complexes of the film (and are not adsorbed on the substrate surface). However, their concentration is higher in the middle part of the meniscus. Thus, the cross-section averaged convective flux of anions is directed away from the contact line.

There is a significant difference between the cases of symmetrically and asymmetrically charged meniscus surfaces. In the cases of symmetrically charged surfaces, the maximums of the cations concentrations coincide with the maximums of the fluid velocity at the surfaces, and the minimums of the cations concentrations coincide with the velocity maximum of the back fluid flow in the middle part of the meniscus cross-section. For anions, we have just opposite situation, as their concentration increases with the distance to negatively charged surfaces. For asymmetrically charged meniscus surfaces, the minimums of the cations concentrations and the maximum of the anions concentration are located near the substrate surface, which is uncharged and moves towards the contact line. Therefore, the convective ions fluxes (given by the integrals from the products  $C_i v$  in Eqs. (12)–(14)) are much smaller for asymmetrically charged meniscus surfaces than for symmetrically charged surfaces. It is clear that the convective ions fluxes for symmetrical configuration will be the upper boundary, whereas those for asymmetrical configuration will be the bottom boundary for any other configuration, where the charge of the substrate surface is intermediate between zero and the charge of the surfactant monolayer.

As discussed above, the purely convective transport of the cations is not sufficient to compensate completely the negative charge of ionogenic surfactant groups in the deposited monolayer under stationary conditions. This leads to a decrease of their quasi-equilibrium concentrations near the contact line (Figs. 2 and 3). On the other hand, the convective flux of anions is directed away from the contact line; therefore, their quasi-equilibrium concentration also decreases near the contact line. The change in local ions concentrations leads to appearance of additional diffusion fluxes, which supply the cations that are necessary to form electroneutral deposited film and compensate for the anions removed by the convective flux from the contact line region. Additionally, the gradient of the electric potential along the substrate and monolayer surfaces becomes different from that in static situation. This gradient is necessary to maintain local electroneutrality for each meniscus crosssection. Thus, the concentration polarization leads to appearance of additional diffusion and electromigration ion fluxes, which contribute to the total ion fluxes (Eqs. (12)–(14)). Upon reaching certain changes in concentrations and electric potential, a steady-state regime is set in the system, when all components of the ions fluxes are balanced. As the transferred film does not carry a charge, the total electric current consisting of partial currents of ions is zero for each meniscus cross-section

$$I = F(J_{H^+} + 2J_{Cd^{2+}} - J_{Cl^-}) = 0.$$
(15)

The decrease of the quasi-equilibrium concentrations of the cations at the contact line  $(h \rightarrow 0)$  is determined by the film deposition rate, as it is seen in Fig. 4. For the same deposition rate, the decrease of the ion concentrations is less significant for asymmetrically charged meniscus surfaces than for symmetrically charged surfaces.

The results presented in Fig. 4 show that the counterion concentra-



**Fig. 4.** Quasi-equilibrium concentrations of cadmium (curves 1, 2) and hydrogen (curves 3, 4) ions at the contact line as a function of the transfer rate. The results for asymmetrically and symmetrically charged meniscus surfaces are shown by single lines (curves 1, 3) and by double lines (curves 2, 4), respectively. Fig. 4, a—a charged complex of one cadmium ion with one surfactant group; Fig. 4, b—a neutral complex of one cadmium ion with two surfactant groups.

tions at the contact line fall down by several orders of magnitude. Remarkably, the concentration of cadmium ions decreases faster than for hydrogen ions. With decreasing counterions concentrations, the contact angle also decreases [2, 12]. This complicates the transport of counterions towards the contact line, because the ratio  $v_0/\theta$  increases. That means a positive feedback in the system. For certain critical transfer rate, the adhesion of the surfactant film to the substrate surface becomes not sufficient to expel water from the contact line, and the water film is entrained by the deposited surfactant film. A strong dependence of the critical transfer rate on the pH and the bivalent counterion concentration in the subphase confirms this mechanism [2, 12].

The ratio of cadmium and hydrogen ions in the deposited film depends not only on the ratio of their concentrations in the bulk solutions but also on the transfer rate. For certain conditions, the composition of the deposited film can change from the preferably cadmium form to hydrogen form. If the concentration of hydrogen ions becomes very small, then, accumulation of hydroxyl ions becomes possible near the contact line because of the fast removal of hydrogen ions with the deposited film. This leads to an increase of the local charge density at the surfactant film and to violation of the adhesion conditions of the film to the substrate surface. In this case, the meniscus becomes unstable, and further stationary film deposition becomes impossible. The experimental data presented in [13] show that the meniscus oscillations are observed during the deposition of arachidic acid monolayers at a specific ratio of cadmium and hydrogen ions in the subphase, which are close to those in the present study. The experiments also show that under this conditions the deposited films have not a uniform composition but are composed of alternating stripes of cadmium arachidate and arachidic acid. This effect can be used for obtaining patterned substrates with the lateral resolution in the nanometer scale length.

Figures 4, *a*, *b* show that for asymmetrically charged meniscus surfaces the critical transfer rate should be approximately two times larger than for symmetrically charged surfaces. It is also seen that, in the case of the formation of neutral complex of one cadmium ion with two surfactant groups, the concentration dependence on the velocity is slightly lower (and the maximum velocity is slightly higher) than for charged complex of one cadmium ion with one surfactant group. It is likely depends on the specific reaction constants.

In Figure 5, the variation of the surface potential with the distance between the meniscus surfaces is shown for different transfer rates. Far from the contact line, the distance between the meniscus surfaces is much larger than the length of the Debye screening, and the electrical double layer formed near the charged surface is not perturbed by the second surface. However, when the thickness of the meniscus decreases and becomes comparable to the screening length, the surface potential increases (and the surface charge decreases). The potential increases slower in the case of asymmetrically charged surfaces. With decreasing meniscus thickness, the potentials at two meniscus surfaces become closer to each other and become nearly identical, when the distance between the surfaces is much smaller than the screening dis-



**Fig. 5.** Dimensionless surface potential as a function of the local halfthickness *h* at different ratios:  $v_0/\theta = 0.005$  m/sec (curves 1, 2, 3), 0.01 m/sec (curves 4, 5, 6), and 0.015 m/sec (curves 7, 8, 9). The results for asymmetrical films are shown by single black lines (curves 1, 4, 7) for the monolayer surface and by single grey lines (curves 2, 5, 8) for the substrate surface, respectively; the results for symmetrical films are shown by double lines (curves 3, 6, 9). Fig. 5, *a*—a charged complex of one cadmium ion with one surfactant group; Fig. 5, *b*—a neutral complex of one cadmium ion with two surfactant groups.



**Fig. 6.** Surface charge density (in  $C/m^2$ ) as a function of the local halfthickness h for  $v_0 = 0$ . The results for asymmetrically and symmetrically charged meniscus surfaces are shown by single lines (curves 1, 3) and by double lines (curves 2, 4), respectively. A charged complex of one cadmium ion with one surfactant group (curves 1 and 2), a neutral complex of one cadmium ion with two surfactant groups (curves 3 and 4).

# tance.

It worth noting that for charged complex of cadmium ions with surfactant groups the charge of the deposited film turns to zero at a finite value of the surface potential (Fig. 5, a). In contrast, for neutral complex of cadmium ions with surfactant groups, the surface potential should infinitely increase to provide the necessary zero surface charge (Fig. 5, b). The increasing surface potential promotes the counterions binding to the ionized monolayer groups; therefore, the surface charge density decreases near the contact line approaching to zero (Fig. 6).

#### 4. CONCLUSIONS

In this study, we considered the specifics of transferring a Langmuir– Blodgett film to a clean uncharged substrate surface, which is compared to the results for the substrate surface bearing the same charge as the surfactant monolayer. The counterions that are necessary to form an electroneutral film are supplied from the bulk solution to the contact line due to convection, diffusion, and electrical migration mechanisms. The analysis shows that, in the deposition process, a concentration polarization is observed within the meniscus. A decrease of the quasi-equilibrium concentration of ions near the contact line can complicate the homogeneous film deposition and can result in a patterned film formation. However, in the case of deposition to an uncharged surface, such concentration polarization is less pronounced, than in the case of deposition to a charged surface, and the transfer of the film is possible with a higher rate.

#### REFERENCES

- 1. Langmuir-Blodgett Films (Ed. G. G. Roberts) (New York: Plenum Press: 1990).
- 2. V. I. Kovalchuk, E. K. Zholkovskiy, M. P. Bondarenko, and D. Vollhardt, Surfactant Science and Technology: Retrospects and Prospects (Ed. L. Romsted) (Boca Raton: CRC Press/Taylor and Francis Group: 2014), p. 193.
- 3. M. Gleiche, L. F. Chi, and H. Fuchs, *Nature*, **403**: 173 (2000); https://doi.org/10.1038/35003149.
- 4. M. H. Köpf, S. V. Gurevich, R. Friedrich, and L. Chi, *Langmuir*, **26**: 10444 (2010); https://doi.org/10.1021/la101900z.
- 5. M. E. Diaz, B. Johnson, K. Chittur, and R. L. Cerro, *Langmuir*, **21**: 610 (2005); https://doi.org/10.1021/la048572a.
- 6. M. E. Diaz Martin, F. J. Montes, and R. L. Cerro, *J. Colloid Interface Sci.*, **285**: 694 (2005); https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.09.028.
- 7. M. E. Diaz, R. L. Cerro, F. J. Montes, and M. A. Galan, *Chem. Eng. J.*, **131**: 155 (2007); https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.12.031.
- V. I. Kovalchuk, E. K. Zholkovskiy, M. P. Bondarenko, V. M. Starov, and D. Vollhardt, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 168: 114 (2011); https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.05.002.
- V. I. Kovalchuk, M. P. Bondarenko, E. K. Zholkovskiy, V. M. Starov, and D. Vollhardt, J. Phys. Chem. B, 115: 1999 (2011); https://doi.org/10.1021/jp112355x.
- 10. I. Langmuir, Science, 87: 493 (1938); https://doi.org/10.1126/science.87.2266.493.
- V. I. Kovalchuk, E. K. Zholkovskiy, N. P. Bondarenko, and D. Vollhardt, *J. Phys. Chem. B*, **105**: 9254 (2001); https://doi.org/10.1021/jp0112020.
- 12. V. I. Kovalchuk, E. K. Zholkovskiy, M. P. Bondarenko, and D. Vollhardt, *J. Phys. Chem. B*, **108**: 13449 (2004); https://doi.org/10.1021/jp0483066.
- 13. J. Mahnke, D. Vollhardt, K. W. Stöckelhuber, K. Meine, and H. J. Schulze, Langmuir, 15: 8220 (1999); https://doi.org/10.1021/la990230v.

© 2020 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 47.20.Ib, 47.27.wg, 47.61.-k, 62.20.Qp, 62.25.-g, 68.08.-p, 68.15.+e

#### Формування плівки рідини на статичному плівкоутворювачі

П. Є. Трофименко, М. В. Найда, О. В. Хоменко

Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, 40007 Суми, Україна

Розглянуто теоретичні засади перетворення струменя рідини в плівку на похилій площині. Одержані закономірності можуть бути використані для проєктування та виготовлення конструкцій низькоенергетичних (енергозберігаючих) інтенсивних розпорошувальних пристроїв, що служать для створення високорозвиненої поверхні контакту фаз у малогабаритних тепломасообмінних апаратах. У багатьох тепломасообмінних апаратах для одержання високорозвиненої міжфазної поверхні та підтримки високої швидкости оновлення поверхні контакту фаз використовується дисперґування (розпорошення) тонких плівок рідини. Ретельне вивчення способів одержання тонких плівок з прийнятними для промисловости характеристиками та способів якісного дисперґування їх за мінімального енергоспоживання не втратило свого значення і в наш час. Для низькоенергетичного (енергозберігаючого) дисперґування рідини її треба спочатку перетворити в плівку за можливости мінімальної товщини, оскільки тільки в такій плівці навіть взагалі-то незначні за абсолютною величиною, викликані зовнішнім впливом, турбулентні флюктуації можуть пронизувати її наскрізь, і тим самим вони можуть зумовлювати практично миттєве, майже мимовільне дисперґування (руйнування) рідкої плівки. Основне теоретичне завдання вирішення цієї проблеми — вибір таких конфіґурацій плівкоутворювачів і режимів їхньої роботи, за яких сили, що діють на потік рідини і які визначають її дисперґування, використовували б мінімальну кількість енергії, але одночасно найбільш ефективно діяли б на перетворення будь-якої форми рідкого струменя в тонку плівку. Нами обґрунтовано прості конструкції пристроїв для одержання плівок рівномірної товщини із необхідною для промисловости шириною. Основна ідея, закладена в принцип роботи статичного плівкоутворювача, дуже проста. Найпростіший з таких пристроїв — статичний плаский плівкоутворювач.

The theoretical foundations of converting a jet of liquid into a film on an inclined plane are considered. The obtained patterns can be used for the design and fabrication of structures of low-energy (energy-saving) intensive spray

565

devices, which serve to create a highly developed phase-contact surface in small-size heat-mass-exchange devices. In many heat-mass exchange apparatuses, to obtain a highly developed interfacial surface and to maintain a high rate of renewal of the phase-contact surface, dispersion (spraving) of thin liquid films is used. A thorough study of both methods for the fabrication of thin films with industry-acceptable characteristics and methods for their high-quality dispersion with minimal energy consumption has not lost its significance in our time. For the low-energy (energy-saving) dispersion of a liquid, it must first be turned into a film of the smallest possible thickness, since, only in such a film, even turbulent fluctuations insignificant in absolute value caused by external influence can penetrate it through, and thereby, they cause almost instantaneous, closed to spontaneous dispersion (destruction) of the liquid film. For the low-energy conversion of any form of the initial liquid jet into thin films of uniform thickness, it is necessary to choose such constructions of film formers, in which forces appear that 'flatten' a jet into a film, and for the occurrence of which, it is necessary to supply as low energy as possible. Gravitational forces and any other forces or their components, which are perpendicular to the velocity of fluid flow, are low-energyconsuming 'free' forces. According to the definition of work, forces directed perpendicular to the speed of movement of the body do not perform mechanical work, but they can most actively influence the processes of formation of thin films. Among such forces in rotating nozzles, the main role is assigned, as we shall see, to the Coriolis forces and forces arising from the components of centrifugal inertia forces. The main theoretical task of solving this problem is the choice of such film-forming configurations and their operating modes, under which the forces acting on the fluid flow and which determine the dispersion of the liquid, would use the minimum amount of energy, but, at the same time, would most effectively influence the conversion of any form of a liquid jet into a thin film. We have justified the simple design of devices for the fabrication of films of uniform thickness at the required width for the industry. The basic idea underlying the principle of operation of a static film former is very simple. The simplest of these devices is a static flat-film former.

Ключові слова: рідина, плівка, струмінь, дисперґування, плівкоутворювач, турбулентність.

Key words: liquid, film, jet, dispersion, film former, turbulence.

(Отримано 11 січня 2020 р.; після доопрацювання — 8 лютого 2020 р.)

#### 1. ВСТУП

Основою успішної роботи будь-яких технологічних тепломасообмінних процесів, явищ перенесення тепла та маси є одержання високорозвиненої поверхні контакту фаз, а також створення та підтримка умов для збереження максимальної швидкости оновлення цієї поверхні упродовж всього часу взаємодії фаз [1, 2]. У багатьох тепломасообмінних апаратах для одержання високорозвиненої міжфазної поверхні та підтримки високої швидкости оновлення поверхні контакту фаз використовується дисперґування (розпорошування) тонких плівок рідини [2].

Чому саме йдеться мова про тонкі плівки? Для відповіді на це запитання проаналізуємо основні процеси, які супроводжують перетворення рідини в краплі.

Принцип роботи будь-якого дисперґатора рідини (розпорошувача) є наступним: незалежно від конструкції розпорошувача, в нього надходить суцільна рідина, а після процесу розпорошення вона знаходиться вже в дисперґованому каплеподібному стані.

#### 2. ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМИ

Для однозначности подальших міркувань введемо позначення основних параметрів, що характеризують розглядувані процеси. Об'ємна витрата рідини Q [м<sup>3</sup>/c], що тече у вигляді плівки, дорівнює [3–7]

$$Q = u_s bh$$
,

де  $u_s$  — середня швидкість плівки рідини щодо плівкоутворювача через нормальний переріз [м/с], b — ширина плівки [м]; h — товщина плівки [м]. Мінімальна потужність  $N_K$ , яку необхідно надати рідині для переміщення її через дисперґувальний пристрій, дорівнює кінетичній енергії, що витрачається в одиницю часу на переміщення рідини до кромок розпорошувача [3–7]:

$$N_{\scriptscriptstyle K}=rac{1}{2}
ho Qu^2=rac{1}{2}
ho bhu_{\scriptscriptstyle s}u^2\,.$$

Тут  $\rho$  — густина рідини [кг/м<sup>3</sup>], u — абсолютна швидкість рідини в момент сходу її з кромок розпорошувача [м/с]. Після сходу рідини з кромок розпорошувача їй додатково потрібно надати енергію для процесу розпорошення, мінімум якої дорівнює Гельмгольцовій вільній енергії, необхідній для створення загальної площі поверхні, утвореної краплями рідини, і для взаємної турбулізації потоків контактувальних фаз. Потужність  $N_F$ , що витрачається на створення вільної поверхні рідини, за законом збереження енергії [8–11] дорівнює

$$N_F = rac{\mathbf{6}\,\sigma\,\mathbf{Q}}{d_K}\,,$$

де σ — коефіцієнт поверхневого натягу рідини [Дж/м<sup>2</sup>], d<sub>K</sub> — середній діяметер крапель рідини [м]. Коефіцієнт корисної дії η будьякого дисперґатора рідини дорівнює відношенню корисної частини енергії, тобто енергії, що витрачається для створення поверхні контакту і на турбулізацію фаз, до всієї енергії, що витрачається:

$$\eta = \frac{N_P}{N_D},$$

де  $N_p$  — корисна потужність,  $N_D$  — уся (повна) потужність, що витрачається на роботу дисперґатора.

Повна потужність, незалежно від типу конструкції розпорошувача, складається з потужности  $N_L$ , що витрачається на транспортування рідини до самого виходу її з розпорошувача, та  $N_T$  — потужности, що витрачається на всілякі втрати через тертя (в трубах, механізмах і т. ін.). До цих складових необхідно додати  $N_{turb}$  — потужність, яка необхідна для перетворення рідини в метастабільний стан, і  $N_F$  — потужність, яка безпосередньо витрачається на збільшення поверхні контакту фаз.

Зменшувати енергію при дисперґуванні рідини можна за рахунок складових енергії  $N_L$ ,  $N_{turb}$  і в незначній мірі за рахунок  $N_T$ . Теоретично складову  $N_L$  можна зменшувати до зовсім малих значень. Для цього треба зменшувати складові швидкостей u і  $u_s$  рідини. Дисперґатори з таким способом розпорошення рідини є — це електричні й ультразвукові дисперґатори [2, 4, 5]. Швидкість переміщення рідини у них не відіграє істотної ролі. Тому витрати енергії необхідні тільки для подачі рідини до місця розпорошення, а це — взагалі-то незначна величина. Одночасно в таких розпорошувачах витрачається незначна кількість енергії і на турбулентну складову повної потужности  $N_{turb}$ .

Поверхня контакту фаз, утворена краплями розпорошеної рідини, обернено пропорційна середньому розміру крапель [2, 9, 12]. У свою чергу, під час розпорошування плівок рідини середній діяметер крапель пропорційний товщині h розпорошуваної плівки рідини [13, 14]. Тому для здійснення низькоенергетичного високоякісного та великотоннажного промислового контактного розпорошувального тепломасообміну необхідно одержувати в потрібній кількості та з найменшими витратами енергії стійкі рідинні плівки необхідної та стабільної товщини і за можливости ширші. З цих міркувань випливає, що ретельне вивчення способів одержання тонких плівок із прийнятними для промисловости характеристиками та способів якісного дисперґування їх за мінімального енергоспоживання не втратило свого значення і в наш час.

#### 3. РОЗВ'ЯЗАННЯ ПРОБЛЕМИ

Для обґрунтування шляхів вирішення поставленої проблеми необ-

хідно скористатися знанням фізичних властивостей рідин і відповідними гіпотезами. Вперше на цю проблему звернув увагу Ж. Буссінеск [10, 11, 15–19]. За його прогнозним уявленням рідина складається з окремих мікрооб'ємів, між якими є порожнечі (дірки). Турбулентний стан руху рідини зумовлено передачею енергії не всією рідиною, а окремими об'ємами всередині рідини. Із використанням поняття флюктуацій турбулентність пов'язана з виникненням флюктуацій швидкостей, густин (концентрації частинок), розмірів структурних елементів рідини і т. ін. За сучасними уявленнями первинні пульсації швидкостей можуть мати масштаб, який максимально допустимий для даного способу руху рідини.

Гіпотези Буссінеска надалі розвинули Рейнольдс, Прандтль, Ландау, Левич та інші [10, 11, 15–19].

Зокрема, Ландау та Левич висунули гіпотези, які дали можливість в деяких випадках одержати кількісні вирази для основних флюктувальних величин — лінійних розмірів пульсацій і пульсацій швидкостей. Сутність цих передумов, модифікованих нами для випадку руху рідини по твердій пластині — плівкоутворювачу, полягає в наступному.

При русі легкоплинних рідин (рідин типу води) як у ламінарному, так і в турбулентному режимах у місцях зіткнення рідини з твердою поверхнею утворюється межовий шар [9, 15, 20–22]. На відміну від ламінарного режиму при турбулентному режимі руху рідини цей тонкий межовий шар рідини вже не є ламінарним — в ньому навіть поблизу самої твердої поверхні починають виникати турбулентні пульсації швидкости  $\Delta u$ , які передаються сусіднім об'ємам рідини на певну віддаль L [9, 10, 15]. У разі, коли плівка має незначну товщину, флюктуації поширюються від твердої поверхні до вільної поверхні рідини. У результаті таких процесів кінематична та динамічна в'язкості рідин мають інші значення, ніж в разі ламінарного руху. Позначимо коефіцієнти в'язкости в цьому випадку через  $v_{turb}$  [ $M^2/c$ ] і  $\mu_{turb}$  [ $\Pi a \cdot c$ ].

Величини турбулентної кінематичної в'язкости  $v_{turb}$  і турбулентної динамічної в'язкости  $\mu_{turb}$  можуть бути визначені з припущення, що енергія, яка надається рідині, витрачається в основному на збудження великомасштабних лінійних флюктуацій. Такі розрахунки наведено в [15]:

$$v_{turb} \cong \Delta uL = \frac{\partial u}{\partial L} LL$$
,  $v_{turb} = \alpha \frac{\partial u}{\partial L} L^2$ ,  $\mu_{turb} = \rho v_{turb}$ .

Механічне турбулентне напруження тертя  $\tau_{turb}$  визначається стандартним способом за Ньютоновим законом в'язкого тертя [6–8, 18]. В цьому випадку ґрадієнт швидкости береться рівним відношенню зміни швидкости на віддалі лінійного розміру флюктуації до розміру флюктуації:

$$\tau_{turb} = \frac{F}{S} = \mu_{turb} \left( \frac{\Delta u}{L} \right) = \alpha \rho L^2 \left( \frac{\partial u}{\partial L} \right)^2.$$

З цих припущень знаходиться величина флюктуації *v*<sub>0</sub> швидкости:

$$v_0 = \sqrt{\frac{\tau_{turb}}{\rho \alpha}}$$
.

Тут L — лінійний розмір (масштаб) флюктуацій, а — коефіцієнт, що враховує нерівномірність розподілу енергії між лінійними флюктуаціями (а = 0,17 [9]). Під L у турбулентному режимі в разі руху тонкої рідкої плівки по плівкоутворювачу з великим наближенням до істинної картини можна прийняти товщину h тонкої плівки. З цих рівнянь випливає, що чим менше товщина h плівки рідини, тим сильніші відносні флюктуації швидкости та відповідні турбулентні напруження виникають у ній.

Виникнення описаних процесів у плівках зумовлює порівняльну легкість розриву суцільної тонкої плівки рідини, тобто її дроблення (дисперґування). І що не менш важливе, що виникаючі турбулентні напруження збуджують все більш великомасштабні флюктуації не тільки середньої швидкости, але й просторові флюктуації концентрації частинок, що супроводжуються утворенням додаткової кількости флюктувальних пустот — дірок. Виникаючі дірки, як і будьякі порушення структури рідини, незалежно від походження їх під впливом турбулентного напруження збільшуються до мікрокаверн, порожнин, які пронизують всю товщу плівки. Саме такі процеси переводять рідину в метастабільний стан. Але для збудження великомасштабних пульсацій необхідно затратити енергію. Як відомо [6-8], енергія в одиниці об'єму рідини або газу визначає напруження, що виникає в них (зокрема тиск). У свою чергу, квадратами абсолютних величин лінійних розмірів флюктуацій швидкости визначається енергоспоживання [6, 7, 15]. Звідси випливає висновок про те, що для енергозбереження при дисперґуванні рідин необхідно використовувати такі види руху та перетворення потоків рідин, в яких абсолютні максимальні розміри пульсацій були б мінімальними. А це, на підставі попередніх міркувань, можливе тільки в тонких плівках.

Як відомо, рідина за своєю структурою проявляє властивості кристалічних тіл [1, 6, 8, 9, 17, 20–23]. З теорії руйнування [10, 24] відомо, що будь-яка деформація після певного граничного критичного значення відбувається мимовільно майже без енергоспоживання. Оскільки рідина проявляє кристалічні властивості, то такі процеси мимовільного руйнування мають відбуватися не тільки в твердих тілах, але і в рідині. Це означає, що після приведення рідини в метастабільний стан, коли турбулентні пульсації викликають напруження вище меж міцности рідини [14, 15], рідина має мимоволі руйнуватися з дуже великою швидкістю і за надзвичайно невеликі проміжки часу.

Ці міркування показують, що для низькоенергетичного подрібнення рідини її спочатку треба перетворити в плівку за можливости мінімальної товщини *h*. Саме в такій плівці навіть взагалі-то невеликі за абсолютною величиною будь-які флюктуації можуть пронизувати її наскрізь, тобто вони стають більше критичних і тому зумовлюють практично миттєве руйнування плівки. Для енергозберігаючого перетворення будь-якого за формою первісного струменя рідини в тонкі плівки рівномірної товщини необхідно вибрати такі конструкції плівкоперетворення, в яких би виникали сили, що деформують товстий струмінь у плівку при витраті мінімальної кількости енергії. Малоенергомісткими, «даровими» силами є ґравітаційні сили і будь-які інші сили або їхні складові, які спрямовані перпендикулярно швидкості руху і тому не виконують механічну роботу, але найсильнішим чином можуть впливати на процеси формування плівок. Серед таких сил, крім ґравітаційних, основна роль відводиться Коріолісовим силам і складовим відцентрових сил інерції, які виявляються в обертових розпорошувачах.

## 4. РОЗТІКАННЯ РІДИНИ НА СТАТИЧНОМУ ПЛІВКОУТВОРЮВАЧІ

Теорія розтікання рідини розроблялася багатьма (див. наприклад [7, 18]). Після вивчення цих та інших робіт нами було обґрунтовано прості конструкції пристроїв для одержання плівок рівномірної товщини за потрібної для промисловости ширини. Найпростіший з таких пристроїв — статичний плаский плівкоутворювач. Головні елементи конструкції плаского статичного плівкоутворювача показано на рис. 1 [25].

Основна ідея, закладена в конструкцію та принцип роботи статичного плівкоутворювача, є простою [25–28]. Нехай кілька струменів рідини круглого, квадратного або багатокутнього перерізу вільно витікає вертикально вниз з отворів у горизонтальній пласкій плиті 1, що є основою для збірника рідини. Струмені без відбивання потрапляють на поверхню пласкої нерухомої пластини 2, встановленої під кутом до вертикалі, як показано на рис. 1. Пластина 2 є статичним плівкоутворювачем. Перетворення струменя в тонку плівку на ньому відбувається таким способом. Кожен струмінь падає на похилу пластину 2 і розтікається в різні боки. Первісна стадія перетворення окремого струменя в плівку є складною. Але після невеликої ділянки руху поверхня одиночної плівки стабілізується, а її поверхня стає практично паралельною поверхні пластини. На деякій віддалі окремі рідкі плівки зливаються в суцільну (перетин C-C на рис.



Рис. 1. Головні елементи конструкції плаского статичного плівкоутворювача.<sup>1</sup>

1, вид *A*). Рухаючись далі вниз від перетину *С*–*С*, плівка додатково стабілізується (параметри її руху усереднюються), і суцільна плівка порівняно постійної товщини стікає з кромок плівкоутворювача. Схему для розрахунку параметрів одиночної плівки, що формується на статичному плівкоутворювачі, показано на рис. 2.

Побудуємо нерухому прямокутну систему координат так, щоб площина *XOY* збігалася з поверхнею пластини плівкоутворювача. Помістимо початок координат у точку перетину осі струменя з поверхнею плівкоутворювача. Додатній напрямок осі *OX* виберемо вниз по ходу основного потоку рідини. Вісь *OY* розташуємо перпендикулярно осі *OX*, як показано на рис. 2, а вісь *OZ* у такому випадку є нормальна до площини плівкоутворювача. Нехай для конкретности струмінь рідини — круглого перерізу, радіус якого R = d/2.

Особливість формування плівки рідини на пласкій пластині полягає в тому, що із направленням струменя по нормалі до поверхні пластини ( $\alpha = 90^{\circ}$ ) вона розтікається симетрично на всі боки від точки падіння. А в разі руху під кутом  $\alpha < 90^{\circ}$  вона відносно поверхні пластинки розтікається симетрично щодо площини *XOZ*, що підтверджується прямими спостереженнями і міряннями (рис. 1, 2).

В разі вільного руху струменя легкоплинних рідин, близьких за властивостями до води, зі швидкістю у 1-4 м/с і за початкової товщини плівки порядку від 5 до 20 мм, Re = uh/v більше 2500, тобто навіть формально режим руху має бути явно турбулентним. Та й у точках зіткнення струменя та плівкоутворювача рідкий потік без-



**Рис. 2.** Схема для розрахунку параметрів одиночної плівки, що формується на статичному плівкоутворювачі.<sup>2</sup>

перервно та максимально турбулізується. Однак після порівняно невеликої стабілізаційної ділянки, коли товщина плівки істотно зменшується, попервах турбулентні пульсації згасають, і рух переходить у рівномірно-турбулентний (ізотропно-турбулентний).

Такі режими руху потоку рідини описуються рівняннями, у яких, відповідно до основних гіпотез Рейнольдса, Буссінеска, Прандтля, Капиці, Кишиневського та ін. [8, 15, 16, 18], під швидкістю елемента рідини розуміють швидкість, усереднену по турбулентним пульсаціям швидкости (динамічну швидкість).

### 5. ВИСНОВКИ

Розглянуто теоретичні основи перетворення струменя рідини в плівку.

Розроблено схему для розрахунку параметрів одиночної плівки, що формується на статичному плівкоутворювачі.

Дані результати дають можливість розробити прості пристрої для одержання рівномірної товщини за необхідної для промисловости ширини та з мінімальними енерговитратами.

Автори висловлюють подяку МОН України за фінансову підтримку роботи (проєкт №0118U003584 «Атомістичне та статистичне представлення формування та тертя нанорозмірних систем»).

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

- 1. В. Н. Стабников, Изв. вузов СССР. Пищевая технология, 6: 100 (1968).
- 2. Д. Г. Пажи, А. А. Корягин, Э. Л. Ламм, *Распыливающие устройства* в химической промышленности (Москва: Химия: 1975).
- 3. Л. А. Вулис, В. П. Кашкаров, *Теория струй вязкой жидкости* (Москва: Наука: 1965).
- 4. Д. Г. Пажи, В. С. Галустов, Основы техники распыливания жидкостей (Москва: Химия: 1984).
- 5. Д. Г. Пажи, А. М. Прахов, *Химическое и нефтехимическое машиностроение*, 2: 10 (1969).
- 6. И. В. Савельев, Курс физики (Москва: Наука: 2008), т. 1.
- 7. С. Э. Фриш, А. В. Тиморева, *Курс общей физики* (Санкт-Петербург: Лань: 2008), т. **1**.
- 8. Б. Т. Емцев, Техническая гидромеханика (Москва: Машиностроение: 1978).
- А. Г. Касаткин, Основные процессы и аппараты химической технологии (Москва: Химия: 1971).
- 10. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Механика сплошных сред (Москва: ГТИ: 1954).
- 11. В. Г. Левич, Курс теоретической физики (Москва: Физматиз: 1962), т. 1, 2.
- 12. В. М. Рамм, Абсорбция газов (Москва: Химия: 1976).
- 13. Бай Ши-и, Теория струй (Москва: ГИФМЛ: 1960).
- 14. М. Корнфельд, *Упругость и прочность жидкостей* (Москва–Ленинград: ГИТТЛ: 1951).
- 15. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика (Москва: АН СССР: 1952).
- 16. Л. Прандтль, Т. Карман, Проблемы турбулентности (Москва: ОНТИ: 1936).
- 17. Г.И. Тейлор, Проблемы турбулентности (Москва: ОНТИ: 1936).
- У. Фрост, Т. Моулден, Турбулентность, принципы и применения (Москва: Мир: 1980).
- 19. И. О. Хинце, Турбулентность (Москва: Физматиз: 1963).
- 20. A. V. Khomenko and I. A. Lyashenko, J. Frict. Wear, **31**, No. 4: 308 (2010); https://doi.org/10.3103/S1068366610040100.
- 21. A. V. Khomenko and N. V. Prodanov, *J. Phys. Chem. C*, **114**, No. 47: 19958 (2010); https://doi.org/10.1021/jp108981e.
- L. S. Metlov, M. M. Myshlyaev, A. V. Khomenko, and I. A. Lyashenko, *Tech. Phys. Lett.*, 38, Iss. 11: 972 (2012); http://dx.doi.org/10.1134/S1063785012110107.
- 23. Ю. М. Тананайко, Е. Г. Воронцов, Методы расчета и исследования пленочных процессов (Киев: Техника: 1975).
- 24. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкости (Ленинград: Наука: 1975).
- 25. Л. М. Черняк, П. Е. Сущенко, В. И. Зимогляд, *Массообменный аппарат*, (А.С. СССР №8344980: 1977).
- Л. М. Черняк, Научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы по доводке и внедрению системы ППКА для улавливания содовой пыли на Крымском содовом заводе. Отчёт НИР № 01860071895 (Сумы: СФТИ: 1988).
- 27. Л. М. Черняк, Г. Н. Ворошилов, В. Г. Ярошенко, Ю. А. Зимак, *Массообмен*ный annapam (А.С. СССР №1075485: 1984).
- 28. P. Trofimenko and M. Naida, *Int. Appl. Mech.*, **53**, No. 1: 116 (2017); https://doi.org/10.1007/s107.
## REFERENCES

- 1. V. N. Stabnikov, *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Pishchevaya Tekhnologiya*, **6**: 100 (1968) (in Russian).
- D. G. Pazhi, A. A. Koryagin, and Eh. L. Lamm, Raspylivayushchie Ustroistva v Khimicheskoy Promyshlennosti [Spraying Devices in the Chemical Industry] (Moscow: Khimiya: 1975) (in Russian).
- 3. L. A. Vulis and V. P. Kashkarov, *Teoriya Struy Vyazkoy Zhidkosti* [Theory of Viscous Fluid Jets] (Moscow: Nauka: 1965) (in Russian).
- 4. D. G. Pazhi and V. S. Galustov, *Osnovy Tekhniki Raspylivaniya Zhidkostey* [Basics of Spraying Liquids] (Moscow: Khimiya: 1984) (in Russian).
- 5. D. G. Pazhi and A. M. Prakhov, *Khimicheskoye i Neftekhimicheskoye Mashinostroenie*, 2: 10 (1969) (in Russian).
- 6. I. V. Savel'ev, *Kurs Fiziki* [Physics Course] (Moscow: Nauka: 2008), vol. 1 (in Russian).
- 7. S. Eh. Frish and A. V. Timoreva, *Kurs Obshchey Fiziki* [General Physics Course] (St. Petersburg: Lan': 2008), vol. 1 (in Russian).
- 8. B. T. Emtsev, *Tekhnicheskaya Gidromekhanika* [Technical Hydromechanics] (Moscow: Mashinostroenie: 1978) (in Russian).
- 9. A. G. Kasatkin, Osnovnyye Protsessy i Apparaty Khimicheskoy Tekhnologii [Basic Processes and Apparatuses of Chemical Technology] (Moscow: Khimiya: 1971) (in Russian).
- 10. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Mekhanika Sploshnykh Sred* [Mechanics of Continua] (Moscow: GTI: 1954) (in Russian).
- 11. V. G. Levich, *Kurs Teoreticheskoy Fiziki* [Course of Theoretical Physics] (Moscow: Fizmatiz: 1962), vol. 1, 2 (in Russian).
- 12. V. M. Ramm, *Absorbtsiya Gazov* [Gas Absorption] (Moscow: Khimiya: 1976) (in Russian).
- 13. Shih-I Pai, *Teoriya Struy* [Fluid Dynamics of Jets] (Moscow: GIFML: 1960) (in Russian).
- 14. M. Kornfeld, *Uprugost' i Prochnost' Zhidkostey* [Elasticity and Strength of Liquids] (Moscow-Leningrad: GITTL: 1951) (in Russian).
- 15. V. G. Levich, *Fiziko-Khimicheskaya Gidrodinamika* [Physical and Chemical Hydrodynamics] (Moscow: AN SSSR: 1952) (in Russian).
- 16. L. Prandtl and T. von Kármán, *Problemy Turbulentnosti* [Turbulence Problems] (Moscow: ONTI: 1936) (Russian translation).
- 17. G. I. Taylor, *Problemy Turbulentnosti* [Turbulence Problems] (Moscow: ONTI: 1936) (Russian translation).
- 18. W. Frost and T. H. Moulden, *Turbulentnost': Printsipy i Primeneniya* [Turbulence, Principles and Applications] (Moscow: Mir: 1980) (Russian translation).
- 19. J. O. Hinze, *Turbulentnost*' [Turbulence] (Moscow: Fizmatiz: 1963) (Russian translation).
- 20. A. V. Khomenko and I. A. Lyashenko, *J. Frict. Wear*, **31**, No. 4: 308 (2010); https://doi.org/10.3103/S1068366610040100.
- 21. A. V. Khomenko and N. V. Prodanov, *J. Phys. Chem. C*, **114**, No. 47: 19958 (2010); https://doi.org/10.1021/jp108981e.
- 22. L. S. Metlov, M. M. Myshlyaev, A. V. Khomenko, and I. A. Lyashenko, *Tech. Phys. Lett.*, **38**, Iss. 11: 972 (2012); http://dx.doi.org/10.1134/S1063785012110107.

- 23. Yu. M. Tananaiko and E. G. Vorontsov, *Metody Raschyota i Issledovaniya Plyonochnykh Protsessov* [Methods of Calculation and Research of Film Processes] (Kiev: Tekhnika: 1975) (in Russian).
- 24. Ya. I. Frenkel', *Kineticheskaya Teoriya Zhidkosti* [Kinetic Fluid Theory] (Leningrad: Nauka: 1975) (in Russian).
- 25. L. M. Chernyak, P. E. Sushchenko, and V. I. Zimoglyad, *Massoobmennyy Apparat* [Mass Transfer Apparatus] (Authors' Certificate SSSR No. 8344980 (1977)) (in Russian).
- L. M. Chernyak, Nauchno-Issledovatel'skie i Opytno-Konstruktorskie Raboty po Dovodke i Vnedreniyu Sistemy PPKA dlya Ulavlivaniya Sodovoy Pyli na Krymskom Sodovom Zavode [Research and Development Works on the Refinement and Implementation of the PACA System for Collecting Soda Dust at the Crimean Soda Plant] (Research Report No. 01860071895 (Sumy: SFTI: 1988)) (in Russian).
- 27. L. M. Chernyak, G. N. Voroshilov, V. G. Yaroshenko, and Yu. A. Zimak, *Massoobmennyy Apparat* [Mass Transfer Apparatus] (Authors' Certificate SSSR No. 1075485 (1984)) (in Russian).
- 28. P. Trofimenko and M. Naida, *Int. Appl. Mech.*, **53**, No. 1: 116 (2017); https://doi.org/10.1007/s107.

Sumy State University, 2, Rymsky-Korsakov Str.,

576

UA-40007 Sumy, Ukraine

<sup>2</sup> Fig. 2. Scheme for calculating the parameters of a single film formed on a static film former.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Fig. 1. The main structural elements of flat static film former.

© 2020 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 47.61.Ne, 83.80.Nb, 91.50.Jc, 91.67.Ty, 92.10, Wa, 92.20.Vn, 92.40.Gc

# Структурні, наноструктурні та біоколоїдні перетворення в морських залізоалюмосилікатних осадах та їхні катастрофічні прояви

В. О. Олійник<sup>1</sup>, А. В. Панько<sup>1</sup>, І. Г. Ковзун<sup>1</sup>, В. А. Прокопенко<sup>1,2</sup>, О. А. Циганович<sup>1,2</sup>, О. М. Нікіпелова<sup>3</sup>, І. О. Агеєнко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України, бульвар Акад. Вернадського, 42, 03142 Київ, Україна <sup>2</sup>Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені І. Сікорського», просп. Перемоги, 37, 03056 Київ, Україна <sup>3</sup>ДУ «Український науково-дослідницький інститут медичної реабілітації і курортології МОЗ України», 65014 Одеса, Україна

Досліджено вплив наноструктурно-біоколоїдних процесів у морських осадах на реологічні властивості концентрованих залізоалюмосилікатних дисперсій. Показано, що зміна їхніх реологічних властивостей істотно впливає на катастрофічні явища в морських турбідітно-пелагічних осадах. З урахуванням законів фізико-хемічної геомеханіки (ФХГМ) розкрито причини та механізми трансформації дисперсій і осадів в умовах катастрофічних явищ. Встановлено, що такі явища починаються при досягненні механічної напруги, яка відповідає початку переходу від пружньої до пластичної деформації дисперсій і осадів. Під дією різних чинників пружня деформація спочатку переходить до ламінарних ультрааномальної, а потім до гіпераномальної пластичної течії і далі до турбулентної течії через дилататну, реопексну та тиксотропну стадії в умовах зсуву величезних мас осадів і ґрунтів з утворенням катастрофічних турбідітних потоків. Вперше показано, що такі явища контролюються не стільки контактними наноструктурними взаємодіями у дисперсіях, викликаними колоїдними, нанохемічними та геомеханічними процесами, скільки біоколоїдними, зумовленими спочатку бактеріяльними, а потім хемічними реакціями. В останніх процесах важливу роль відіграють залізоредукувальні й автотрофні бактерії, які продукують тисячі амфіфільних ПАР пептидного ряду. Такі ПАР пришвидшують дисперґацію мінералів осадів до нанорівня, згідно із законами ФХГМ, за рахунок пришвидшення нанодеструкції залізоалюмосилікатів за механізмом автогідратаційного дисперґування.

577

The influence of nanostructural-biocolloidal processes in sea sediments on rheological properties of concentrated iron-aluminosilicate dispersions is studied. As shown, the change of their rheological properties significantly influences on catastrophic phenomena in sea turbiditic-pelitic sediments. Considering the laws of physicochemical geomechanics (PCHG), the causes and mechanisms of transformation of dispersions and sediments in the conditions of catastrophic phenomena are revealed. As established, such phenomena start by reaching the mechanical-stress level, which corresponds to the beginning of the transformation from elastic-into-plastic deformation of dispersions and sediments. Under the act of different factors, the elastic deformation first proceeds to laminar ultraanomal and then to hyperanomal plastic flow, and after all, to a turbulent flow through the dilatant, rheopexic, and thixotropic stages. It happens in conditions of sliding of huge masses of sediments and soils with the formation of catastrophic turbidity currents. As shown for the first time, such phenomena are controlled not as much by the contact nanostructural interactions in dispersions caused by colloidal, nanochemical, and geomechanical processes, but by biocolloidal interactions caused initially by bacterial and then by chemical reactions. In the last processes, iron-reducing and autotrophic bacteria, which produce thousands of amphiphilic surfactants of peptide series, play the important role. Such surfactants accelerate the dispersion of sediment minerals up to nanolevel, according to PCHG the laws, due to the acceleration of nanodestruction of iron-aluminosilicates by the mechanism of autohydrational dispersion.

Ключові слова: катастрофічні явища, реологія, морські осади, біоколоїдні трансформації, наноструктурні трансформації.

**Key words:** catastrophic phenomena, rheology, sea sediments, biocolloidal transformations, nanostructural transformations.

(Отримано 10 лютого 2020 р.)

## 1. ВСТУП

Стресово-катастрофічні явища як у Земній корі, так і на її поверхні, а також у складних полімінеральних багатокомпонентних донних морських дисперсіях, побудованих з різних залізоалюмосилікатів, почали активно вивчатися геологічними науками ще на початку 20го століття. Це дало змогу у випадку морських осадів залізоалюмосилікатів розглянути на загальному рівні фізичні чинники впливу на них, такі як землетруси, зміни акваторій, вітрові та теплові впливи, цунамі, виверження надводних і підводних вулканів, мінералогічні особливості осадів, антропогенну діяльність тощо [1– 10]. В той же час колоїдні, біоколоїдні та нанохемічні процеси при цьому практично не розглядались, а дослідження хемічних процесів не завжди кореґувалися з фізичними.

Однак на сьогоднішній час вже з'явилися перші як теоретично,

так і практично обґрунтовані попередні міркування про біоколоїдно-хемічні та нанохемічні закономірності вказаних процесів [11– 26]. К останнім слід, в першу чергу, віднести уявлення про значний вплив окремих видів нано- та мікрочастинок на механізми наноструктурування водних дисперсій залізоалюмосилікатів, а також про взаємозв'язок їхніх фізико-хемічних, біоколоїдних, нанохемічних, фізичних, реологічних і геомеханічних властивостей із закономірностями фізико-хемічної геомеханіки [20–27]. Ці дослідження слід також розглядати як складові важливих розділів сучасної колоїдної нанонауки [11–16, 18–21, 24, 26], які істотно впливають на їхній розвиток.

Особливо цікавими на сучасному етапі подібних досліджень є ще недостатньо арґументовані модельні колоїдно-хемічні уявлення про умови стресових (миттєвих) зсувів високодисперсних концентрованих морських осадів на підводних схилах і штучних дамбах з утворенням у подальшому катастрофічних (достатньо тривалих) грязьових потоків, які супроводжуються великими неґативними соціяльно-економічними й екологічними наслідками. Недостатньо розглянуто колоїдно-хемічні основи механізмів дії недавно відкритого ефекту ультрааномалії й ефекту гіпераномалії в'язкости [12-16], які супроводжуються ламінарною течією дисперсій наноструктурованих залізоалюмосилікатних систем і матеріялів (НЗАСС і НЗАСМ). Не розглянуто супроводжувальні таку течію процеси в фазових нанорозмірних зонах контактів частинок дисперсій НЗАСС за участю залізогідроксидних, силікатних і карбонатних структур. Не показано важливу роль вітрів у формуванні морських фазеолінових прибережних мулів з наступною дією фізикохемічних, біоколоїдних і геомеханічних чинників, які приводять до утворення турбідітно-мулових композицій на основі ЗАСМ і НЗАСМ на глибинних морських схилах. Недостатньо розвинено уявлення про вплив на течію осадів механізмів контактної нано- і мікроструктурної перебудови дисперсій НЗАСС і НЗАСМ в умовах зміни їхніх реологічних параметрів. Тому важливість і актуальність зазначених досліджень є незаперечною.

## 2. ФІЗИКО-ХЕМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТЕРІЯЛІВ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Попередні початкові дослідження процесів трансформації під впливом геомеханічного та нанохемічного дисперґування, полімінеральних мікродисперсних і наноструктурованих ЗАСС і НЗАСМ природнього та техногенного походження (залізні руди, ґрунти, пелітові осади, пелоїди, природні та термодеструктуровані глини, піски тощо) показали, що в результаті зміни чинників впливу на них між їхніми компонентами можуть відбуватися різні взаємодії [11–16, 18–21]. Виходячи з цього, вибір об'єктів дослідження базувався на типових зразках із узагальнювальними властивостями, характерними для більшости ЗАСС і НЗАСМ, використаних в [12–16].

Такі зразки й інші матеріяли та композиції очищали за методиками [12–16]. Рентґенодифрактометричні та рентґенофлюоресцентні дослідження полімінеральних дисперсних систем і композицій, головні результати яких представлено в табл. 1, показали, що в їхній структурі присутні мінерали каолініт, гідрослюда, монтморилоніт, глауконіт, сапоніт, гетит та інші. У складі мілких фракцій у

**ТАБЛИЦЯ 1.** Хемічний склад типових залізоалюмосилікатних матеріялів (ЗАСМ і НЗАСМ).<sup>1</sup>

Вміст оксидів, мас.%	Сапоніто- гетитова композиція	Турбідітно- пелітовий мул Чорного моря	Монтморилоніт (нанодобавка до мулів і композицій в модельних системах)
$SiO_2$	46,4	54,6	49,5
$Al_2O_3$	5,2	11,4	21,1
FeO	2,8	_	2,7
$Fe_2O_3$	22,2	5,5	
CaO	4,1	3,7	5,7
MgO	0,5	1,5	1,6
MnO	0,4	0,1	
$Na_2O$	0,9	0,2	0,4
$K_2O$	0,4	0,9	0,3
у.п.п.	17,1	12,1	18,2

Примітка: у.п.п. — утрати при пропіканні.



**Рис. 1.** Розподіл розмірів зерен (частинок, аґреґатів, пісків) у найбільш типових залізоалюмосилікатних осадах (з домішками оксидо-гідроксидів заліза).<sup>2</sup>

меншій кількості присутні змішаношаруваті утворення монтморилоніто-гідрослюдистого та глауконітового типу з перевагою гідрослюдистих утворень.

Додаткове оброблення ЗАСС і НЗАСМ проводилося згідно з рекомендаціями [14–16], а нанодисперсний карбонат кальцію готувався за методиками, викладеними в роботі [16].

При досліджені ЗАСС і НЗАСМ використано напівтеоретичні методи моделювання й експериментальні методи: хемічну, реологічну, рентґенодифрактометричну, дериватографічну, електронномікроскопічну й ІЧ-спектроскопічну методи аналізи, а також, за необхідности, ґравітаційну та магнетну сепарації і медичнобіологічні методи [12–16].

# 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ І ЇХ АНАЛІЗА

## 3.1. Аналіза фізичних і фізико-хемічних досліджень осадонакопичення в підводній частині морських акваторій та їх наслідки

На рисунку 1 наведено узагальнені дані розподілу зерен за розмірами за пересування пеліто-турбідітних потоків по підводних схилах.

Як бачимо, до фракції мілких зерен із розмірами менше 1 мкм, доля яких досягає 10%, входять типові колоїдні та наночастинки мулових потоків. Такі частинки є головними структуроутворювальними формами грязьового мулу. Вони осідають останніми з мулового (грязьового) потоку, складеного з пеліто-турбідітних компонентів, який переміщується по морських схилах під дією ґравітаційних сил. Як правило, турбідіти з розмірами зерен більше 250 мкм осідають першими на достатньо крутих схилах підводних піднять. Далі на менш крутих схилах осідають зерна з розмірами у 100-250 мкм. А потім практично на пологих схилах і на абісальних рівнинах морського дна накопичуються осади, розмір зерен яких послідовно зменшується від 100 мкм до 100 нм і менше.

Найбільш розвинені уявлення про транспортування попередньо грубодиспер'ованих компонентів ЗАСМ викладено в [2-5, 7-9]. Так, згідно з цими уявленнями, при транспортуванні йде зміна форми та зменшення розміру окремих частинок, що, в першу чергу, пов'язане з тертям їх одна об одну або з ударами частинок одна об одну, а також хемогенними процесами розчинення (обломки вапняків, ракушняка) [9].

Транспортування, яке супроводжується подрібненням і первинним розподіленням в осадах інґредієнтів із зміною мінерального та хемічного складу фракцій, видаленням з них заліза або іншими процесами є дуже складним і не може бути надійно узагальнено без використання уявлень колоїдної, біоколоїдної та нанохемічної наук, а також фізико-хемічної геомеханіки, яка широко використовує реологічні методи. Така думка добре обґрунтовується при аналізі вже одержаних теоретичних і експериментальних даних, викладених у роботах [11–21, 27], які надають уявлення про цю проблему. Вони також свідчать, що шляхи використання наробок сучасних нанонаук для розвитку процесів моделювання та механізмів геологічного утворення рудних відкладів з осадів, а з часом і родовищ гематиту, магнетиту, гетиту, циркону, рутилу та багатьох інших елементів є найбільш перспективними.

Подальший розгляд фізичних і фізико-хемічних аспектів осадонакопичення в підводній частині морських акваторій вказує на те, що відкладені та перевідкладені осади ЗАСМ поступово літифікуються та перетворюються в щільні гірські породи в процесі діягенезу. Цей процес може починатися одразу ж після відкладання осадів у поглибленнях морського дна та може продовжуватися протягом всієї геологічної історії породи. Важливо, що діягенез і метаморфізм захоронення осадів не можна чітко розділити [1, 2]. Виникаючі при цьому щільні породи зберігають мікродисперсну кристалічну структуру з розмірами кристалітів, наближеними до їхнього первинного наноструктурного стану в свіжоосадженому матеріялі. Ріжниця полягає лише в тому, що в свіжоосадженому матеріялі пористість є найбільшою [9]. Далі вона з часом зменшується. При цьому між первинними частинками за участю порової морської води можуть проходити і нанохемічні реакції. Такі реакції приводять або до розчинення частинок, або до заміщення їх вторинними мінералами. Наприклад, реакції йона К<sup>+</sup> у морській воді з каолінітом або монтморилонітом приводять до утворення гідрослюди — найбільш розповсюдженого мінералу пелітових осадів і пелоїдів. Відповідно рання діягенетична трансформація вапняку приводить до його доломітизації при заміщенні Ca<sup>2+</sup> йоном Mg<sup>2+</sup>, який розчинений у морській воді [9]. Можливий також інший шлях діягенетичних змін як результат осадження з внутрішньопорової води в самих порах таких мінералів, як кварц, кальцит, доломіт, цеоліти, інші залізоалюмосилікати [1, 2, 20]. Зерна мінералів можуть розростатися [1, 2, 20], поки не заповнять пори і не завершиться цементація зерен у мікропористій структурі залізоалюмосилікатного матеріялу. При цьому глинисті частинки з розподіленими в них нано- та мікрочастинками гідроксидів заліза та карбонатів злипаються, утворюючі при стискуванні літифікований тонкодисперсний пористий матеріял із фраґментами нано- та мікроструктур [11, 20, 21]. Зрозуміло, що характеристики виникаючих композицій можуть істотно змінюватися в ході їхніх перетворень, що вказує на важливість використання відомостей про реологічні властивості осадів.

Сучасні дослідження морських осадів також показали, що вони заселені різними мікроорганізмами [2, 8, 9, 11–22]. Процеси життєдіяльности мікроорганізмів супроводжуються значними змінами в дисперсних осадах, що впливає на зміни процесу їх діягенезу. Такі зміни попередньо було розглянуто в [12–21] з позицій колоїдної та біоколоїдної нанонауки, нанохемії та фізико-хемічної геомеханіки.

Осади поступають на морське дно різними шляхами як зараз, так і протягом мільйонів років [4, 7–9, 23]. Залежно від способів переміщення, виділяють декілька типів осадів [7–9], але головними серед них слід вважати пелагічні, до яких входять і органічні осади, та турбідіти. Вони у суміші часто складають основу пелагічнотурбідітних потоків різної сили та маси.

Накопичений на сьогоднішній час досвід [1–21] вже уможливлює оцінити середню частоту, об'єм, енергетичні й інші параметри мулово-турбідітних потоків. Так, наприклад, згідно з даними [2, 7, 9], є цікавим турбідітний катастрофічний потік, який виник, як вважається, після значного землетрусу в 1929 році. Внаслідок цього на підводній рівнині утворився турбідітний осад товщиною у 1 м на площі більше 100 тис. км<sup>2</sup>. Він поширився на віддаль до 720 км від місця виникнення, а його швидкість складала 40-55 км/год. Оскільки швидкість таких потоків може досягати 100 км/год, наданий приклад показує, що потік мав середні параметри. Приймаючи, що товщина осаду на континентальному схилі, який почав пересуватися після виникнення миттєвої стресової ситуації (поштовху Земної кори в результаті землетрусу або цунамі чи то сильних штормів), складала біля 500 м, а глибина розташування осаду — біля 2000 м, розрахункова довжина берегової зони, на якій почали сповзати, набираючи швидкість, турбідітні відклади, дорівнювала приблизно 100 км. Згідно з картами сейсмічної активности, висока та середня активність проявляється в районах берегової зони океанів довжиною до 100 тис. км на глибинах від 4 до 11 км. Відповідно, середня кількість місцевих підводних землетрусів (поштовхів) за рік складає більше 1000 на різних берегових ділянках у різних місцях світового океану. Відповідно, можна вважати, що сходження викликаних поштовхами могутніх підводних лавин, які починаються на глибинах більше 2 км і переміщуються до глибин на рівні 6–11 км, складає 200-300 сходжень на рік. Використовуючи емпіричні рівняння для розрахунку енергії потоків, надані в [7], енергетична міцність потоків може наближатися до енергетичної міцності ядерного вибуху [6, 10]. Звідси виходить, що могутні турбідітні потоки можуть не тільки провокуватися землетрусами, тайфунами, цунамі, падіннями небесних тіл, а й самі можуть провокувати глибинні сейсмічні підводні явища. Таку ситуацію надано на розробленій на основі даних [1-21] модельній схемі (рис. 2). Як бачимо зі схеми, могутні підводні турбідітні потоки, які переміщують за рік на океанське дно більше 200 млрд. тон пісків, алевритів і мулу зі швидкістю у 50-100 км/год, можуть викликати або мікросейсмічну активність, яка, як відомо, проявляється 3000-4000 разів на рік, або



**Рис. 2.** Наноструктурно-біоколоїдний модель переносу, біоколоїдної трансформації та сходження підводного турбідітного катастрофічного потоку, який провокує мікровулканічну діяльність на морському дні або викликає підводний землетрус.<sup>3</sup>

викликати прорив тонкої Земної кори магмою.

Цей процес супроводжується відповідною мікровулканічною підводною діяльністю з виверженням додаткового матеріялу порід, які розташовуються на океанських абісальних рівнинах або в океанських жолобах. Таким чином, проведена аналіза фізичних і фізико-хемічних чинників накопичення осадів на морському дні показує (рис. 2), що значну роль у цих явищах мають відігравати, крім наноструктурно-біоколоїдних, і реологічні процеси, які характеризують особливості течії осадів залежно від міцности впливу на них механічних зусиль, викликаних ґравітацією.

Морські карти також показують, що, крім зон утворення значних мулово-турбідітних потоків на довжині континентальних схилів до 100 тис. км, на Земній кулі є в декілька разів більші зони, на яких можливе сходження підводних лавин з нижчою за середню енергетичною активністю. Тому можна вважати, що за рік всі підводні сходження переміщують на океанське морське дно більше 500 млрд. тон залізоалюмосилікатних матеріялів. Вони можуть приводити при цьому к негативним змінам екологічних і глибинних умов за рахунок забруднених матеріялів осадів, які надходять із вже забрудненими на поверхні Землі турбідітно-муловими потоками. Якщо ці процеси перебігають далеко від берегів на (схилах) підводних плато та пагорбах, то забруднення матеріялів потоків відбувається в результаті взаємодії їхніх сорбційно активних високодисперсних компонентів типу глинистих мінералів і гідроксидів заліза із розчиненими в морський воді забруднювачами органічного походження та важкими металами. Такі процеси останнім часом експоненційно наростають і можуть призвести в найближчому майбутньому до глобальних неґативних екологічних порушень, які вже встановлено в атмосфері Землі, а також в гідросфері морів і океанів. Тому недостатня увага до таких процесів в наш час має бути ліквідованою.

## 3.2. Наноструктурно-біоколоїдні процеси та реологічні властивості дисперсій морських залізоалюмосилікатів в умовах їхніх катастрофічних перетворень і можливих екологічних наслідків

Аналіза літературних [1-10] і одержаних додаткових експериментальних результатів [11–21], а також моделювання катастрофічних перетворень пеліто-турбідітних відкладів на підводних континентальних схилах морів і океанів (рис. 1, 2) уможливили зробити декілька попередніх узагальнювальних висновків стосовно біоколоїдних явищ і екологічних змін, що вивчаються. Так, є незаперечним, що міцність контактних взаємодій між нано-, колоїдними та мікрочастинками й аґреґатами їх у дисперсіях НЗАСС і НЗАСМ, в першу чергу, зумовлена нанофазовими контактними структурними зв'язками згідно з [24] на основі різних оксидно-гідроксидних сполук заліза. Силоксанові та карбонатно-кальційові зв'язки в цих взаємодіях мають вторинне значення, як показують одержані нами раніше [11-18] результати, і більш характерні для кремнеземних і карбонатних компонентів. В цілому всі три типи зв'язків, що виникають під впливом біоколоїдних процесів, зумовлюють реологічні властивості дисперсій залізоалюмосилікатів як в індивідуальних мінеральних формах (глинисті мінерали, польові шпати з домішками оксидів заліза та інші), так і в складних сумішах різних мінералів. Типовими представниками таких сумішей є пелітові та турбідітні відклади, а також осадові аморфно-мікрокристалічні залізні руди морського біоколоїдного походження (табл. 1).

Процеси контактних взаємодій у H3ACC і H3ACM, які залежать від їхніх нанохемічних, біоколоїдних і колоїдно-хемічних трансформацій, пов'язаних головним чином зі сполуками Феруму, є основою механізмів наноструктурно-біоколоїдних перетворень відповідних дисперсій. Вони також є основою механізмів техногенних і геологічних трансформацій матеріялів штучних морських дамб і дамб різних водосховищ та й підводних осадів, розташованих на морських континентальних схилах і на схилах підводних піднять і гір на дні океанів. Проведені попередні дослідження механізмів мінералогічних трансформацій у морських осадах [12, 13, 15] також привели до результатів, які підтверджуються подібними уявленнями інших авторів [23, 25]. Тому вони є важливими для розвитку механізмів катастрофічних перетворень. Такі механізми добре моделюються за допомогою реологічних оцінок явищ пружньопластичної, гіпераномальної й ультрааномальної течії осадів [11– 13, 15, 18-20, 26], що вивчаються фізико-хемічною геомеханікою.

Вказані явища та процеси реалізуються в умовах накопичення дисперсних турбідітно-пелітових морських підводних осадів [2–5, 7–9, 12, 13, 15, 25, 26].

Такі умови накопичення пов'язані з багатьма чинниками: географією седиментаційного схилу чи то басейну, віддаллю седиментаційної площі від берега, де накопичується седиментаційний матеріял, вітровими процесами, зміною кліматичних або геологічних умов і в наш час істотною зміною екологічних умов [22]. Наприклад, 18 тис. років назад відбулося загальне підняття рівня моря, що привело до зміни фізичних і фізико-хемічних умов залягання осадів у прибережній зоні, на шельфових площинах, на континентальних схилах, а також до зміни швидкости переміщення осадів у глибини океанів. В кінцевому стані осади від зміни природніх геологічних умов їхнього залягання з різною швидкістю, але все ж таки накопичуються на абісальних рівнинах, у глибоководних котловинах і жолобах. На переміщення осадів з верхніх шарів морів і океанів у морські глибини впливають і кліматичні умови та їхні зміни. Наприклад, зміни сили та напрямку вітрових потоків, які можуть досягати максимального рівня в тайфунах, істотно впливають на збільшення швидкости накопичення осадів у глибоководних ділянках. Такі ж процеси швидкого катастрофічного переміщення осадів можливі при хвилях цунамі, спровокованих підводними землетрусами чи то виверженням підводних вулканів у зонах розлому чи зміщення континентальних плит. Якщо такі осади в результаті стабільних умов залягання та відповідних коаґуляційноконденсаційних процесів ущільняються упродовж десятків тисяч років, а потім цементуються до твердого кам'янистого стану протягом мільйонів років у результаті діягенезу та літогенезу, то вони вже переходять у гірські породи, які не здатні до переміщення через зазначені вище чинники. Тому цікавими для аналізи виникнення катастрофічних процесів швидкого переміщення морських матеріялів є осади, які накопичуються на берегових шельфових і верхній частині неглибоких континентальних схилів, доступних для вітрової, хвильової та хемогенної ерозії, а також біологічно активних забруднень. Ці процеси в наш час стають дуже небезпечними, і їхня небезпечність екстремально зростає у зв'язку із засміченням Світового океану різними органічними поверхнево-активними відходами та погіршенням екологічних умов як наслідок мікробіологічних і біоколоїдних процесів [22].

В цьому сенсі цікавими є осади, які накопичуються в шельфових морях протягом тисяч років в умовах попадання з суші великої кількости теригенного матеріялу, останнім часом забруднення якого біологічно неґативними ПАВ швидко зростає через відповідні зміни клімату та циркуляції в морському басейні. В таких умовах відкладається нестійкий недостатньо структурований пористий алевритовий і глинистий матеріял. Але в сучасному стані порушення екологічної рівноваги не тільки на поверхні Землі, а й у глибинах гідросфери можливі такі зміни, які роблять доступними процеси повторної дисперґації слабо затверділих пористих структур, наприклад, за зростання вітрової бурхливости моря та зміни напрямку переміщення води. Під час такого стану вже відкладені пористі алевритоглинисті породи під дією біоколоїдних процесів, морських хвиль і сильного вітру достатньо швидко протягом десятиліть знову трансформуються до дисперсного стану згідно з [20–22]. Бар'єрні острови, дюни та мілини відступають при цьому від суші, а утворений турбідітно-пелітовий мул виноситься за шельф і далі на верхні ділянки континентальних схилів, часто «нависаючи» над великими глибинами крутих схилів, глибина яких згідно з морськими картами може складати 2–5 км (рис. 2).

Накопичення матеріялу із пружньо-пластичними властивостями може досягати в цих умовах такого рівня, коли він починає «повзти» по схилу згідно з відомими та встановленими нещодавно новими реологічними характеристиками [12–16, 19–21, 26] та завдяки силам ґравітації. Реологічні криві, узагальнені на основі класичних і виконаних нами реологічних досліджень [12–16], представлено на рис. 3.

Сумісно аналізуючи дані, наведені на рис. 2 і 3, можна зробити декілька логічно обґрунтованих висновків. По-перше, турбідітнопелітовий матеріял, який може знаходитися на брівці континентального схилу іноді протягом десятків, сотень або тисяч років знаходиться в механічно напруженому стані, який характеризується як пружньо-пластичний. Тобто його поведінка підпорядковується в умовах початку течії переходом від пружнього до пластичного стану, що представлено на рис. 3, е у вигляді реологічних кривих, які відповідають прояву ефекту ультрааномальної в'язкости, відкритому недавно [12, 13]. Як бачимо, на рис. З представлено два типи кривих е ультрааномальної течії, яких підтверджено експериментально [12–14]. Згідно з кривими, які нахилені у правий бік (криві 1, рис. 3, е), течія (плазучість) дисперсних осадів, що мають максимально можливу концентрацію твердої фази та густину пасти, починається за достатніх для цих процесів навантаженнях. Криві 2 (рис. 3, *e*), нахилені у лівий бік, і перехідні до кривих типу «*e*» мають трохи понижену концентрацію та густину суспензії всього на долі або декілька відсотків у порівнянні з кривими 1 (рис. 3, e). Але це приводить до значного (на 20-30%) пониження механічного навантаження, за якого починається плазучість, що переходить у стресову течію.

Згідно з кривими *e1* і *e2* ультрааномальної течії, одержаними на реовіскозиметрі з коаксіяльними циліндрами, за зростаючого ґра-

вітаційного навантаження течія пришвидшується у часі [13], що уможливлює суспензіям переміщуватися з менш похилих мілководних шельфових (глибина до 200 м) прибережних на більш круті континентальні схили (глибина більше 200 м), що збільшує ефективність ґравітаційного навантаження, приводить до змішування осадів із морською водою і, як наслідок, до зменшення концентрації твердої фази та густини суспензії і різкого пришвидшення течії. При цьому течія вже підпорядковується режиму типу «e» (рис. 3, e), який відображає закономірності течії в умовах прояву ефекту гіпераномалії в'язкости. При цьому швидкість переміщення осадів ще збільшується.

Далі повторюється процес розрідження суспензії новими масами морської води, ще більше пониження концентрації твердої фази та густини осадів, перехід течії до типу «г» (дилатансії). Наступне пришвидшення течії суспензії приводить до переходу її до типу «в» (реопексія), а далі до типів «б» (тиксотропія) і «а» (течія неньютонової рідини).

Крім описаного механізму течії, на її швидкість позитивно впливає зростання крутизни схилів із глибиною, на яку переміщується осад. Із переходом течії послідовно від «e» до «a» вона експоненційно пришвидшується. Таким чином, починаючись як ламінарна (в умовах e і  $\partial$ ), течія переходить у турбулентний режим, який посилюється від умов «e» до «a». Лавиноподібний потік переміщується далі з такою великою швидкістю, за якої перемішування з морською водою завдяки дифузійним гальмуванням і впливу міцних наноструктурних фазових контактів зводиться практично до нуля.

Коли швидкість лавиноподібного потоку досягає 50-100 км/годину, він жене перед собою морську воду. Вона поступово гасить швидкість переміщення до досягнення потоком абісального дна океану, де утворюється кінцева слабоконцентрована суспензія, з якої йде кінцеве ґравітаційне осадження. Зафіксовані реальні наслідки таких катастрофічних процесів показали, що вони провокують перенесення осадів на віддалі до 700-1000 км, покриваючи абісальне дно на площах до 100 тис. км<sup>2</sup> і більше за висоти шару турбідітно-пелагічних відкладів у циклі Боума до 1 м і маси, яка досягає 170-200 млн. тон за один цикл.

Могутність катастрофічних турбідітно-пелагічних потоків може посилюватись або зменшуватися в умовах сильного вітру (шторми, тайфуни) залежно від його напрямку (від берега чи до берега), напрямку та сили прибережних і глибинних течій, хвиль цунамі, землетрусів тощо.

Найбільш могутні з цих потоків дають поштовх стресовим процесам, під якими розуміється швидкоплинний перехід матеріялу від пружнього до пластичного стану [13], в тому числі на значно більших довжинах прибережної зони брівки континентальних схилів. Відклади осадів також пришвидшують гідратаційні процеси автодисперґування на нанорівні твердої частини осадів [27]. В результаті таких чинників значно посилюються параметри катастрофічних турбідітних потоків, які поводять себе згідно з вже викладеними механізмами.



**Рис. 3.** Узагальнені реологічні характеристики течії залізооксидносилікатних матеріялів типу ЗАСМ і НЗАСМ.<sup>4</sup>



Рис. 4. Залежність ефективної в'язкости (η) від напруги зсуву (*P*) для біоколоїдної суспензії ЗАСМ з вмістом морської солі у 28 г/дм<sup>3</sup>, з вологістю у 34% (*a*) і цієї ж ЗАСМ з вологістю у 34%, відмитої декантацією від високодисперсних частинок водою з вмістом морської солі у 28 г/дм<sup>3</sup> (*б*). ● прямий хід реологічних кривих при збільшенні напруги зсуву; ○ — зворотній хід при зменшенні напруги зсуву.<sup>5</sup>



Рис. 5. Залежність ефективної в'язкости ( $\eta$ ) від напруги зсуву (P) для біоколоїдної суспензії ЗАСМ, відмитої декантацією від високодисперсних частинок (рис. 4,  $\delta$ ), з вологістю у 34% з додаванням: (a) 2% монтморилоніту; ( $\delta$ ) 4% монтморилоніту; (s) 6% монтморилоніту. • — прямий хід реологічних кривих при збільшенні напруги зсуву;  $\circ$  — зворотній хід при зменшенні напруги зсуву.<sup>6</sup>



Рис. 6. Залежність ефективної в'язкости (η) від напруги зсуву (*P*) для біоколоїдної суспензії відмитого від високодисперсних частинок ЗАСМ (рис. 4, *б*) з вологістю у 34% з додаванням: (*a*) 2% гідрослюди; (*б*) 4% гідрослюди. • — прямий хід реологічних кривих при збільшенні напруги зсуву; ○ — зворотній хід при зменшенні напруги зсуву.<sup>7</sup>

Таким чином, використання реовіскозиметра з коаксіяльними циліндрами для заміру реологічних параметрів біоколоїдних суспензій із максимально високим вмістом твердих компонентів і густиною, що відповідають характеру більшости морських континентальних відкладів, які підпорядковуються закономірностям ультрааномальної пружньо-пластичної деформації (рис. 3, криві *e*), уможливлює оцінити напругу, здатну спровокувати стресові явища у відкладах, а також їхню наступну катастрофічну поведінку.

Тому відкриття явища ультрааномальної течії та використання для його фіксації реовіскозиметра уможливлює внести позитивні зміни в оцінки течії морських відкладів, як це показано вище, у порівнянні з методою заміру розтікання з використанням Аттерберґового кільця.

Значення раніше виконаних реологічних досліджень [12–16] для розкриття та прогнозування механізмів поведінки морських турбідітних відкладів підтверджується також експериментальними да-



Рис. 7. Залежність ефективної в'язкости ( $\eta$ ) від напруги зсуву (P) для біоколоїдної суспензії відмитого від високодисперсних частинок ЗАСМ (рис. 4,  $\delta$ ) з вологістю у 34% з додаванням: (a) 2% каолініту; ( $\delta$ ) по 2% каолініту та гідрослюди; (s) по 2% каолініту, гідрослюди та монтморилоніту. • прямий хід реологічних кривих при збільшенні напруги зсуву;  $\circ$  — зворотній хід при зменшенні напруги зсуву.<sup>8</sup>



Рис. 8. Залежність ефективної в'язкости (η) від напруги зсуву (*P*) для біоколоїдної суспензії відмитого ЗАСМ (рис. 4, *б*) з вологістю у 34% з додаванням: (*a*) по 2% гідрослюди, каолініту та монтморилоніту й 1% нанокальциту; (*б*) по 2% гідрослюди, каолініту та монтморилоніту і 2% мікрокальциту. • та ▲ — прямий хід реологічних кривих при збільшенні напруги зсуву, ○ та Δ — зворотній хід при зменшенні напруги зсуву.<sup>9</sup>



Рис. 9. Залежність ефективної в'язкости (η) від напруги зсуву (*P*) для біоколоїдних суспензій ЗАСМ з вологістю у 34%, відмитих від високодисперсних частинок (рис. 4, б) з додаванням: (*a*) 1% нанокальциту; (б) 1% мікрокальциту. • та ▲ — прямий хід реологічних кривих при збільшенні напруги зсуву, о та Δ — зворотній хід при зменшенні напруги зсуву.<sup>10</sup>

ними, наведеними на рис. 4-10 з поясненнями у підписах до них.

Розглянуті процеси є головним чином фізичними та фізикохемічними, які також вивчаються і фізико-хемічною геомеханікою. Однак ФХГМ уможливлює додатково досліджувати колоїднохемічні, біоколоїдні та нанохемічні процеси за допомогою реологічних метод, обґрунтовуючи їх рентґенофазовими, електронномікроскопічними, хемічними, мікробіологічними, спектральними й іншими методами. Особливо цікавими є біоколоїдні методи, в ос-



Рис. 10. Залежність ефективної в'язкости (η) від напруги зсуву (P) для: біоколоїдної суспензії ЗАСМ з вологістю у 36% і з вмістом морської солі в ропі у 28 г/дм<sup>3</sup>, відмитого ропою від високодисперсних частинок (a); зразка «a» з вмістом солі у 1 г/дм<sup>3</sup> і з додаванням 1% нанокальциту (b); зраз-« $\delta$ » з вмістом солі у 20 г/дм<sup>3</sup> (b); зразка « $\delta$ » з вмістом солі у: 25 г/дм<sup>3</sup> (1d), 30 г/дм<sup>3</sup> (2d), 35 г/дм<sup>3</sup> (3d).<sup>11</sup>

нову яких покладено вивчення біоколоїдних явищ як закономірностей колоїдно-хемічних взаємодій живої та неживої матерії у складі біогеоценозів [11, 20], а також вивчення колоїдно-хемічних і нанохемічних механізмів дисперґування природніх мінералів біогенним шляхом, що може розглядатись як важливе завдання для наступної роботи.

Аналогічними шляхами можливо вести і дослідження впливу на ці процеси термофільних хвиль, вивчення яких тільки починається, а також порушень екологічної рівноваги на океанічних ділянках гідросфери у зв'язку із зростаючим засміченням їх пластиковими й іншими органічними відходами. Останні в тропічних зонах океанів здатні під дією зовнішніх чинників і біогеоценозів достатньо швидко розкладатися з утворенням шкідливих для навколишнього середовища поверхнево-активних речовин (ПАР). Такі ПАР згідно з встановленими законами ФХГМ [20] та пришвидшення під їхнім впливом гідратаційного наноструктурного автодисперґуван-

Склад оксидів мас.%	Сапоніто- гетитова композиція	Турбідітно-елітовий мул Чорного моря	Монтморилоніт (нанодобавка до мулів і композицій у модельних системах)
$\mathrm{SiO}_2$	46,4	54,6	49,5
$Al_2O_3$	5,2	11,4	21,1
FeO	2,8	_	2,7
$Fe_2O_3$	22,2	5,5	—
CaO	4,1	3,7	5,7
MgO	0,5	1,5	1,6
MnO	0,4	0,1	—
$Na_2O$	0,9	0,2	0,4
$K_2O$	0,4	0,9	0,3
у.п.п.	17.1	12,1	18,2

**ТАБЛИЦЯ 2.** Хемічний склад типових залізоалюмосилікатних матеріялів (ЗАСМ і НЗАСМ).<sup>12</sup>

Примітка: у.п.п. — утрати при пропіканні.

ня твердих компонентів турбідітів [27] не тільки засмічують глибини океанів, а й збільшують неґативні екологічні наслідки від зростаючої частоти сходження лавинних потоків на абісальні глибинні океанські рівнини, в жолоби та провалля в місцях зіткнення континентальних плит. Оскільки слід чекати найближчим часом експоненційного неґативного впливу таких процесів, їх вивчення з метою розробки рекомендацій для управління подібними явищами за допомогою розвинених метод і уявлень стає нагальним і невідкладним завданням.

## 4. ВИСНОВКИ

Досліджено наноструктурно-біоколоїдні трансформації ЗАСМ типу морських осадів та їхній вплив на реологічні властивості водних суспензій і дисперсій. Показано, що трансформації ЗАСМ істотно впливають на перебіг стресових і наступних катастрофічних процесів в осадах на схилах морів і океанів. За допомогою аналізи літературних даних і одержаних авторами роботи результатів досліджень розкрито причини та механізми поведінки дисперсій і осадів в умовах катастрофічних явищ.

Встановлено, що такі процеси й явища починаються при досягненні механічної (ґравітаційної) напруги, що відповідає початку пружньо-пластичної деформації дисперсій і осадів. Під дією різних чинників (ґравітація, землетруси, цунамі тощо) пружня деформа-

 $\mathbf{594}$ 

ція на початку процесу в ламінарних умовах переходить до ультрааномальної, а потім — до гіпераномальної пластичної течії. При подальшому лавиноподібному зростанні швидкости течії під впливом механічних напруг відбувається відповідний перехід від ламінарної до турбулентної течії (через дилататну, реопексну та тиксотропну стадії) величезних мас осадів і ґрунтів з утворенням катастрофічних турбідітних потоків.

Вперше показано, що такі явища контролюються контактними наноструктурними взаємодіями в дисперсіях, викликаними не тільки колоїдними, нанохемічними та геомеханічними, а й, в першу чергу, біоколоїдними процесами, зумовленими бактеріяльними та хемічними реакціями. В останніх важливу роль відіграють залізоредукувальні й автотрофні бактерії, які виробляють до 3000 амфіфільних ПАР пептидного ряду. Такі ПАР беруть участь у швидкій дисперґації мінералів осадів до нанорівня згідно із законами ФХГМ за рахунок пришвидшення деструкції залізоалюмосилікатів за механізмом автогідратаційного дисперґування в солоній морській воді.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА-REFERENCES

- 1. The Encyclopedia of Mineralogy. Encyclopaedia of Earth Science (Ed. K. Frye) (Stroudsburg, Pennsylvania: Hutchinson Ross Publishing Company: 1981), vol. IVB.
- 2. I. Verhoogen, F. J. Turner, L. E. Weiss et al., *The Earth: An Introduction to Physical Geology* (New York: Holt, Rinehart, and Winston, Inc.: 1970).
- 3. A. H. Bouma and Ch. G. Stone, *Fine-Grained Turbidite Systems* (American Association of Petroleum Geologists: 2002).
- 4. *Obshchaya Geologiya* [General Geology] (Ed. N. V. Koronovskiy) (Moscow: Publishing House of Moscow University 2002) (in Russian).
- 5. S. A. Lomas and P. Joseph, *Confined Turbidite Systems* (Geological Society of London: 2004).
- 6. I. L. Rezanov, *Velikie Katastrofy v Istorii Zemli* [Great Catastrophes in the Earth's History] (Moscow: Nauka: 1980) (in Russian).
- 7. A. E. Scheidegger, *Physical Aspects of Natural Catastrophes* (Amsterdam-Oxford-New York: Elsevier: 1975).
- 8. P. K. Weul, *An Introduction to the Marine Environment* (New York: John Wiley and Sons: 1970).
- 9. R. A. Horne, Marine Chemistry: The Structure of Water and The Chemistry at the Hydrosphere (New York: Wiley–Interscience: 1969).
- 10. D. Li, Natural Disasters (New York: Infobase Publishing: 2008).
- 11. V. A. Prokopenko, I. G. Kovzun, and Z. R. Ulberg, *Visnyk of the National* Academy of Sciences of Ukraine, **10**: 52 (2014) (in Russian).
- A. V. Panko, I. G. Kovzun, O. M. Nikipelova, V. A. Prokopenko, O. A. Tsyganovich, and V. O. Oliinyk, *Nanocomposites, Nanostructures, and Their Applications*. *NANO 2018. Springer Proceedings in Physics, vol. 221* (Eds. O. Fesenko and L. Yatsenko) (Cham: Springer: 2019), p. 367; https://doi.org/10.1007/978-3-030-17759-1 25.

- A. V. Panko, I. G. Kovzun, O. M. Nikipelova, V. A. Prokopenko, O. A. Tsyganovich, and V. O. Oliinyk, Nanochemistry, Biotechnology, Nanomaterials, and Their Applications. NANO 2017. Springer Proceedings in Physics, vol. 214 (Eds. O. Fesenko and L. Yatsenko) (Cham: Springer: 2018), p. 215; https://doi.org/10.1007/978-3-319-92567-7 13.
- A. V. Panko, I. G. Kovzun, V. A. Prokopenko, O. A. Tsyganovich, V. O. Oliinyk, and O. M. Nikipelova, Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications. NANO 2016. Springer Proceedings in Physics, vol. 195 (Eds. O. Fesenko and L. Yatsenko) (Cham: Springer: 2017), p. 743; https://doi.org/10.1007/978-3-319-56422-7\_57.
- A. V. Panko, I. G. Kovzun, Z. R. Ulberg, V. A. Oleinik, E. M. Nikipelova, and K. D. Babov, Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies, and Applications. Springer Proceedings in Physics, vol. 183 (Eds. O. Fesenko and L. Yatsenko) (Cham: Springer: 2016), p. 163; https://doi.org/10.1007/978-3-319-30737-4\_14.
- I. G. Kovzun, Z. R. Ulberg, A. V. Panko, V. A. Prokopenko, V. A. Oleinik, and E. M. Nikipelova, Nanoplasmonics, Nano-Optics, Nanocomposites, and Surface Studies. Springer Proceedings in Physics, vol. 167 (Eds. O. Fesenko and L. Yatsenko) (Cham: Springer: 2015), p. 233; https://doi.org/10.1007/978-3-319-18543-9 15.
- 17. Z. R. Ulberg, N. V. Pertsov, S. V. Garbara, S. V. Nechaev, and V. G. Stepanenko, *Reports AS USSR (Doklady). Ser. B*, **5**: 80 (1990) (in Russian).
- A. V. Panko, O. A. Tsyganovich, I. G. Kovzun, V. A. Prokopenko, V. O. Olejnik, and O. M. Nikipelova, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, 14, No. 4: 609 (2016) (in Russian); https://www.imp.kiev.ua/nanosys/en/articles/2016/4/nano\_vol14\_iss4\_p06 09p0626\_2016\_abstract.html.
- A. V. Panko, I. G. Kovzun, V. A. Prokopenko, O. A. Tsyganovich, V. O. Olejnik, E. V. Ablets, and O. M. Nikipelova, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, 14, No. 4: 627 (2016) (in Russian); https://www.imp.kiev.ua/nanosys/en/articles/2016/4/nano\_vol14\_iss4\_p06 27p0641 2016 abstract.html.
- V. A. Prokopenko, I. G. Kovzun, Z. R. Ulberg, E. A. Tsyganovich, and A. V. Panko, *Visnyk of the National Academy of Sciences of Ukraine*, 83 (2018) (in Russian).
- 21. V. O. Olejnik, A. V. Panko, I. G. Kovzun, E. A. Tsyganovich, V. A. Prokopenko, E. V. Ablets, and O. M. Nikipelova, *Nanosistemi*, *Nanomateriali*, *Nanotehnologii*, 14, No. 2: 245 (2016) (in Russian); https://www.imp.kiev.ua/nanosys/en/articles/2016/2/nano\_vol14\_iss2\_p02 45p0258 2016 abstract.html.
- 22. V. A. Emelyanov, *Osnovy Morskoy Geoehkologii* [Basics of Marine Geoecology] (Kiev: Naukova Dumka: 2010) (in Russian).
- 23. Y.-L. Li, K. O. Konhauser, and M. Zhai, *Earth and Planetary Science Letters*, 466: 103 (2017); https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.03.013.
- 24. E. D. Shchukin, A. V. Pertsov, E. A. Amelina, and A. S. Zelenev, *Colloid and* Surface Chemistry (Amsterdam: Elsevier: 2001).
- M. Usman, M. Abdelmoula, K. Hanna, B. Grégoire, P. Faure, and C. Raby, Journal of Solid State Chemistry, 194: 328 (2012); https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.05.022.

596

#### СТРУКТУРНІ, НАНОСТРУКТУРНІ ТА БІОКОЛОЇДНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В ОСАДАХ 597

- 26. N. V. Pertsov, Colloid Journal, 60: 629 (1998) (in Russian).
- 27. E. D. Yakhnin, *Vedushchie Uchyonyye-Kolloidniki Stran SNG (Reference)* [Leading Colloid Scientists of CIS Countries] (Moscow: RAS: 1995), p. 18 (42) (in Russian).

UA-03142 Kyiv, Ukraine

UA-03056 Kyiv, Ukraine

<sup>3</sup>State Agency 'Ukrainian Research Institute of Medical Rehabilitation and Balneology', 6, Lermontovskyy Lane,

<sup>1</sup>**TABLE 1.** Chemical composition of typical iron–aluminosilicate materials (IASMs and NIASMs). <sup>2</sup> **Fig. 1.** Distribution of grains by size (particles, aggregates, sands) in most typical iron– aluminosilicate sediments (with admixtures of iron oxide–hydroxides).

<sup>3</sup> Fig. 2. Nanostructural-biocolloidal model of transportation, biocolloidal transformation, and converging of underwater catastrophic turbiditic current that provokes microvolcanic activity on a sea bottom or induces underwater earthquake.

 $^4$  Fig. 3. Generalized rheological flow characteristics of iron oxide–silicate materials of IASM and NIASM type.

<sup>5</sup> Fig. 4. Dependence of effective viscosity ( $\eta$ ) on shear stress (*P*) for biocolloidal suspension of IASMs with a content of sea salt of 28 g/dm<sup>3</sup> with 34% humidity (*a*) and the same IASMs with 34% humidity, washed by decanting from highly dispersed particles with water with content of sea salt of 28 g/dm<sup>3</sup> ( $\delta$ ). •—direct way of rheological curves with increasing shear stress; •— reverse way with decreasing of shear stress.

<sup>6</sup> Fig. 5. Dependence of effective viscosity  $(\eta)$  on shear stress (P) for biocolloidal suspension of IASMs (washed by decanting from highly dispersed particles with water) with 34% humidity and addition of: (a) 2% of montmorillonite, (b) 4% of montmorillonite, (c) 6% of montmorillonite. •—direct way of rheological curves with increasing shear stress;  $\circ$ —reverse way with decreasing of shear stress.

<sup>7</sup> Fig. 6. Dependence of effective viscosity ( $\eta$ ) on shear stress (*P*) for biocolloidal suspension of IASMs (washed by decanting from highly dispersed particles with water) with 34% humidity and addition of: (1) 2% of hydromica, (2) 4% of hydromica. •—direct way of rheological curves with increasing shear stress;  $\circ$ —reverse way with decreasing of shear stress.

<sup>8</sup> Fig. 7. Dependence of effective viscosity ( $\eta$ ) on shear stress (*P*) for biocolloidal suspension of IASMs (washed by decanting from highly dispersed particles with water) with humidity 34% and addition of: (1) 2% of kaolinite, (2) 2% of kaolinite and hydromica each, (3) 2% of kaolinite, hydromica and montmorillonite each. •—direct way of rheological curves with increasing shear stress;  $\circ$ —indirect way with decreasing of shear stress.

<sup>9</sup> Fig. 8. Dependence of effective viscosity ( $\eta$ ) on shear stress (*P*) for biocolloidal suspension of IASMs (washed by decanting from highly dispersed particles with water) with humidity 34% and addition of: (*a*) 2% of kaolinite, hydromica and montmorillonite each, and 1% of nanocalcite, (*b*) 2% of kaolinite, hydromica and montmorillonite each, and 2% of microcalcite. • and  $\blacktriangle$ -direct way of rheological curves with increasing shear stress,  $\circ$  and  $\triangle$ -reverse way with decreasing of shear stress.

<sup>10</sup> Fig. 9. Dependence of effective viscosity ( $\eta$ ) on shear stress (*P*) for biocolloidal suspension of IASMs (washed by decanting from highly dispersed particles with water) with humidity 34% and addition of: (*a*) 1% of nanocalcite, ( $\delta$ ) 1% of microcalcite. • and  $\blacktriangle$ —direct way of rheological curves with increasing shear stress,  $\circ$  and  $\triangle$ —reverse way with decreasing of shear stress.

<sup>11</sup> Fig. 10. Dependence of effective viscosity ( $\eta$ ) on shear stress (*P*) for biocolloidal suspension of IASMs with humidity 36% and containing 28 g/dm<sup>3</sup> of sea salt in the brine washed by decanting from highly dispersed particles with water (*a*); sample '*a*' with a salt content of 1 g/dm<sup>3</sup> and with addition of 1% of nanocalcite ( $\delta$ ); sample ' $\delta$ ' with a salt content of 20 g/dm<sup>3</sup> (*s*); sample ' $\delta$ ' with a salt content of: 25 g/dm<sup>3</sup> (1d), 30 g/dm<sup>3</sup> (2d), 35 g/dm<sup>3</sup> (3d). <sup>12</sup> TABLE 2. Chemical composition of typical iron–aluminosilicate materials (IASMs and NI-

<sup>12</sup> **TABLE 2.** Chemical composition of typical iron–aluminosilicate materials (IASMs and NI-ASMs).

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>F. D. Ovcharenko Institute of Biocolloid Chemistry, N.A.S. of Ukraine, 42, Academician Vernadsky Blvd.,

 $<sup>^2</sup>National\ Technical\ University\ of\ Ukraine\ `Igor\ Sikorsky\ Kyiv\ Polytechnic\ Institute',$ 

<sup>37,</sup> Prosp. Peremohy,

UA-65014 Odesa, Ukraine

© 2020 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 47.61.Ne, 83.80.Nb, 91.50.Jc, 91.67.Ty, 92.10, Wa, 92.20.Vn, 92.40.Gc

# Вплив наноструктурованих залізоалюмосилікатів на катастрофічні процеси на морських схилах і штучних дамбах

А. В. Панько<sup>1</sup>, І. Г. Ковзун<sup>1</sup>, В. А. Прокопенко<sup>1,2</sup>, О. М. Нікіпелова<sup>3</sup>, О. А. Циганович<sup>1,2</sup>, В. О. Олійник<sup>1</sup>, К. Е. Панова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України, бульвар Акад. Вернадського, 42, 03142 Київ, Україна <sup>2</sup>Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», просп. Перемоги, 37, 03056 Київ, Україна <sup>3</sup>ДУ «Український науково-дослідницький інститут медичної реабілітації і курортології МОЗ України», 65014 Одеса, Україна

З використанням сучасних фізико-хемічних метод досліджено колоїдні, нанохемічні та наноструктурні трансформації суспензій залізоалюмосилікатних композицій у модельних геомеханохемічних біоколоїдних процесах. Розглянуто механізми катастрофічних процесів та їхній вплив на високодисперсні наноструктуровані глибинні морські пелітові осади у суміші з грубодисперсними карбонатно-залізоалюмосилікатними піщаними породами (турбідітами). Розглянуто модельні умови переміщення морських турбідітно-пелітових композицій у складі мулів прибережних шельфових зон із глибиною до 200 м та на підводних континентальних схилах на глибинах у 200–2000 м, а також їхню поведінку на глибинах у 2-8 км і взаємодію в глибоководних (8-10 км) міжконтинентальних впадинах і проваллях з магматичними напіврозтопленими залізоалюмосилікатними матеріялами. Вперше розглянуто й обґрунтовано механізми складних процесів формування, переміщення, течії, а також коаґуляційно-конденсаційного наноструктурування й ущільнення залізоалюмосилікатних композицій із збереженням розвиненого нано- та мікропористого стану згідно із закономірностями фізико-хемічної геомеханіки та колоїдної нанонауки. Розглянуто роль вітрових і теплових впливів і спровокованих ними надводних турбулентних і підводних лямінарних (термофільних) хвиль для течії залізоалюмосилікатних осадів при катастрофічних явищах. Відмічено важливу роль і вплив на такі явища ефектів гіперано-

599

малії й ультрааномалії в'язкости залізоалюмосилікатних дисперсій за їхнього переходу від пружнього до пластичного стану. Надано відповідні моделі вказаних явищ і супроводжувальних їх реологічних процесів.

Using modern physicochemical methods, the colloidal, nanochemical, and nanostructural transformations of suspensions of iron-aluminosilicate compositions are investigated in model geomechanochemical biocolloid processes. Mechanisms of catastrophic processes and their effect on highly dispersed nanostructured deep marine pelitic sediments in combination with coarsedispersed carbonate-iron-aluminosilicate sand (turbidites) are considered. Model conditions for displacement of marine turbidite-pelitic compositions in the composition of coastal shelf silt with a depth of up to 200 m and underwater continental slopes at depths of 200–2000 m as well as their behaviour at depths of 2–8 km and interaction in deep water (under 8–10 km) intercontinental trenches and dips with magmatic semi-molten ironaluminosilicate materials are also considered. The mechanisms of complex processes of formation, displacement, flow as well as coagulationcondensation nanostructuring and compaction of iron-aluminosilicate compositions with the preservation of the developed nano- and microporous state are first considered and substantiated according to the laws of physicochemical geomechanics and colloidal nanoscience. The role of the wind and thermal influences as well as their superficial turbulent and underwater laminar (thermophilic) waves on the flowing of iron-aluminosilicate sediments during catastrophic phenomena is considered. The important role and influence on such phenomena of effects of hyperanomaly and ultraanomaly of viscosity of iron-aluminosilicate dispersions during their transition from elastic state to plastic one is mentioned. The corresponding models of the mentioned phenomena and the accompanying rheological processes are given.

Ключові слова: катастрофічні явища, реологія, морські осади, біоколоїдні трансформації, наноструктурні трансформації.

Key words: catastrophic phenomena, rheology, sea sediments, biocolloidal transformations, nanostructural transformations.

(Отримано 10 лютого 2020 р.)

## 1. ВСТУП

Досягнення науки і техніки уможливлюють розробляти нові економічно обґрунтовані, екологічно безпечні й ефективні способи, технології та методи вирішення проблем, що виникають. Так, науково-технічний проґрес в області фізико-хемічної геомеханіки, геофізики, геохемії, біоколоїдної хемії, нанохемії, екобезпеки, медицини та курортології створив широкі можливості для використання з високою ефективністю сучасних високодисперсних залізоалюмосилікатних матеріялів Земної кори та композицій на їхній основі (ЗАСМ) в екобіотехнологіях, геотехнологіях, у медично-

600

лікувальній і косметичній практиці [1-6]. Останнім часом встановлено, що використання ЗАСМ найбільш ефективне у формі наноструктурованих систем (НЗАСС) і композицій (НЗАСМ), які є основою складних технологічних споруд типу дамб на водоймах, протифільтраційних донних екранів та антистресових (антикатастрофічних) домішок у складі надводних і підводних природніх та антропогенних схилів [5]. Особливо цікавим на сучасному етапі розвитку таких досліджень є ще невивчене формування умов стресових зсувів високодисперсних ущільнених осадів і ґрунтів на підводних морських схилах і штучних дамбах з утворенням у подальшому швидких грязьових потоків із великими катастрофічними наслідками. Не розглянуто наукові основи механізмів дії ефектів ультрааномалії та гіпераномалії в'язкости [6], які провокують початкову лямінарну течію дисперсій НЗАСС і НЗАСМ. Не розглянуто процеси, що супроводжують таку течію, в фазових нанорозмірних зонах контактів частинок дисперсій НЗАСС за участю силоксанових, залізогідроксидних і карбонатних структур. Не показано важливу роль вітрових хвиль у формуванні морських фазеолінових прибережних мулів із подальшою дією фізико-хемічних, біоколоїдних і геомеханічних чинників, які приводять до утворення турбідітномулових композицій на основі ЗАСМ і НЗАСМ на глибинних морських схилах. Недостатньо досліджено механізми контактної нанота мікроструктурної перебудови дисперсій НЗАСС і НЗАСМ в умовах переходу їх від пружнього до пластичного стану та навпаки. Не надано відповідні моделі вказаних процесів. Тому важливість і актуальність зазначених досліджень у вказаних напрямах є незаперечною.

# 2. ФІЗИКО-ХЕМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТЕРІЯЛІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

Попередні початкові дослідження процесів трансформації під впливом геомеханічного та нанохемічного дисперґування, полімінеральних мікродисперсних і наноструктурованих залізоалюмосилікатних систем і матеріялів (ЗАСС і НЗАСМ) природнього та техногенного походження (залізні руди, ґрунти, пелітові осади, пелоїди, природні та термодеструктуровані глини, піски тощо) показали, що в результаті зміни чинників впливу на мікродисперсні та нанодисперсні ЗАСС і НЗАСМ між їхніми компонентами можуть відбуватися різні взаємодії [4–6]. До таких взаємодій у ЗАСС і НЗАСМ слід віднести віднови або окиснення, подальше дисперґування або контактне міжчастинкове ущільнення, ізотермічну перегонку, зміну поверхневого міжчастинкового або міжаґреґатного наноструктурного фазового складу, хемічне вилужнювання, адсорбцію, адгезію, когезію, йонний обмін тощо. Такі взаємодії надають дисперсним ЗАСС і НЗАСМ нових властивостей і змінюють їхні характеристики. Найчастіше подібні зміни виникають у Земній корі та на її поверхні в результаті природніх або техногенних процесів. Однак дотепер про процеси, які відбуваються у таких системах і композиціях матеріялів, судять по кінцевих параметрах, що не пояснює першопричини та механізми початкових перетворень, які не завжди легко спостерігаються. Досі немає єдиних, науково обґрунтованих колоїдно-хемічних уявлень щодо трансформації полімінеральних ЗАСС і НЗАСМ в умовах їхнього геомеханічного та нанохемічного дисперґування в природніх геологічних умовах, відсутні також принципові моделі біоколоїдно-хемічних взаємодій у подібних системах, які б дали можливість обґрунтувати процеси управління поведінкою та характеристиками ЗАСС і НЗАСМ. Виходячи з цього, вибір об'єктів дослідження ґрунтувався на зразках із узагальнювальними колоїдно-хемічними властивостями, характерними для більшости ЗАСС і НЗАСМ. В якості конкретних залізоалюмосилікатних матеріялів раніше [4-6] вже було використано: різні ґрунти та глини; полімінеральні залізоалюмосилікатні композиції, виділені із залізних руд; пелагічні мілководні та глибоководні осади та пелоїди Чорного й Азовського морів, бентоніт і монтморилоніт, які використовувалися також в інших публікаціях [1– 3]. Хемічний склад типових усереднених матеріялів наведено в табл.

Використані при дослідженні усереднені за складом глинисті й інші матеріяли та композиції очищали за загальноприйнятими методиками [7] та подрібнювали до розміру частинок менше 63 мкм.

Вміст окси- дів, мас.%	Полімінеральна	Сапонітово-	Мул	
	залізоалюмосилікатна	гетитова	Чорного	Монтморилоніт
	композиція	композиція	моря	
$\mathrm{SiO}_2$	19,5	46,4	54,6	49,5
$Al_2O_3$	2,9	5,2	11,4	21,1
FeO	2,6	2,8		2,7
$Fe_2O_3$	50,1	22,2	5,5	—
CaO	2,87	4,1	3,7	5,7
MgO	0,6	0,5	1,5	1,6
MnO	7,9	0,4	0,1	—
$Na_2O$	0,3	0,9	0,2	0,4
$K_2O$	0,3	0,4	0,9	0,3
в.п.п.	13,9	17,1	12,1	18,2

**ТАБЛИЦЯ.** Хемічний склад усереднених типових залізоалюмосилікатних матеріялів (ЗАСМ і НЗАСМ).<sup>1</sup>

Примітка: в.п.п. — втрати при прожарюванні.

Рентґенодифрактометричні та рентґенофлюоресцентні дослідження полімінеральних дисперсних систем і композицій (табл., рис. 1 і 2) показали, що в їхній структурі присутні мінерали каолініт, гідрослюда, монтморилоніт, глауконіт, сапоніт, гетит та інші. У складі дрібних фракцій у меншій кількості присутні змішаношаруваті утворення монтморилоніто-гідрослюдистого та глауконітового типу з перевагою гідрослюдистих утворень.



**Рис. 1.** Рентґенодифрактограми та термограми природнього (1) та відмитого (2) від глинистих мінералів і їхніх наночастинок залізоалюмосилікатного матеріялу.<sup>2</sup>



**Рис. 2.** Мікрофотографії природнього (1) та відмитого (2) від глинистих мінералів і їхніх наночастинок залізоалюмосилікатного матеріялу.<sup>3</sup>

Інфрачервоні спектри характеризувалися смугами поглинання з максимумами при 480, 546, 700, 805, 925, 950, 1020, 1047 та 1126 см<sup>-1</sup>, які за даними [7, 8] відносяться до области валентних Si–O(Si)та Si–O-коливань (1020, 1047, 1126 см<sup>-1</sup>). Максимуми при 925 і 950 см<sup>-1</sup> відносяться до деформаційних коливань структурних гідроксильних груп, зв'язаних із октаедричними Al<sup>3+</sup>-катіонами; смуга при 546 см<sup>-1</sup> — відповідно, до деформаційних коливань вказаних вище груп у структурі каолініту [7]. Загальний вигляд триплету в області валентних коливань із максимумами 1020, 1047 і 1126 см<sup>-1</sup> є більш характерним для каолінітів, ніж для гідрослюд.

Додаткове оброблення ЗАСС і НЗАСМ проводилося згідно з рекомендаціями [9, 10], а нанодисперсний карбонат кальцію готувався за методиками, викладеними в роботі [4].

В дослідах застосовували також хемічно чисті карбонат і гідроксид натрію; силікат натрію готували з гідроксиду натрію й аморфного кремнезему за загально відомими методиками. Суспензії досліджуваних матеріялів подрібнювали в порцеляновому кульовому млині в присутності хемічних добавок, що містять нанокластери та наночастинки.

## 3. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

При досліджені ЗАСС і НЗАСМ використано теоретичні методи моделювання й експериментальні методи: хемічну, реологічну, рентґенодифрактометричну, електронно-мікроскопічну, дериватографічну й ІЧ-спектроскопічну методи аналізи, а також за необхідности — ґравітаційної та магнетної сепарації і медично-біологічні методи [4–10].

Хемічна та рентґенофлюоресцентна аналізи, використані при дослідженні зразків, виконувалися по відомих методиках якісної та кількісної метод аналізи залізоалюмосилікатних порід.

Рентґенодифрактометричну аналізу зразків здійснювали на дифрактометрі ДРОН–УМ-1 з Со $K_{\alpha}$ -випроміненням і ніклевим фільтром за кімнатної температури. Дифрактометер був сполучений із самописцем КСП–4 для запису дифрактограм. Зйомка проводилася за наступних умов: швидкість зйомки — 1 ґрад/хв. Реєстрація Рентґенового випромінення здійснювалася на сцинтиляційному лічильнику БДС-6.

Електронна мікроскопія досліджених зразків. Електронномікроскопічні знімки одержували за допомогою електронного мікроскопа ПЭМУ фірми «Селмі» в режимі світлового поля. Застосовували також і сканувальні мікроскопи TESLA BN, JEOL NeoScope JCM-5000 і JEOL JSM6490 LV з енергодисперсійним приладом INCA ENERGY-450 (фірма Oxford, Великобританія).

Дериватографічна аналіза. Для термоґравіметричних дослі-

джень використовували дериватограф Q-1500 D MOM Budapest (Угорщина).

*Реологічні характеристики* досліджуваних систем і матеріялів визначали за допомогою ротаційного віскозиметра з коаксіяльними циліндрами «Rheotest 2», з'єднаного із самописцем.

Структурно-механічні властивості дисперсій вивчали також на приладі Вейлера–Ребіндера з автоматичним записом кривих деформація–час.

# 4. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ АНАЛІЗА

## 4.1. Експериментальні та модельні уявлення про наноформування та трансформацію залізооксидно-гідроксидних алюмосилікатних фаз

Така проблема для силікатів і алюмосилікатів, засмічених оксидогідроксидами заліза, частково вже розглядалася [4-6, 11-17]. Вона тісно контактує з проблемою біоколоїдної взаємодії мікроорганізмів із металічними та неметалічними поверхнями і з проблемою біологічної трансформації залізооксидно-алюмосилікатних матеріялів в процесі утворення НЗАСС [11–17]. У загальних рисах відомо, що біоколоїдну взаємодію можуть спричиняти як самі мікроорганізми, так і їхні аґресивні метаболіти — кислоти, луги, амфіфільні ПАР та інші сполуки. При цьому на поверхні заліза, відновленого із ЗАСМ, або в структурі оксидо-гідроксидів та залізоалюмосилікатних полімінеральних утворень колонії бактерій можуть створювати нарости міцелія або слизу. Під ними йдуть відповідні мікробіологічні та хемічні біоколоїдні процеси геомеханічного та фізикохемічного дисперґування, а також нанохемічної трансформації залізоалюмосилікатів. Такі явища характерні для дисперґування та нанохемічної трансформації на поверхні оксидо-гідроксидів заліза і залізоалюмосилікатних структур, сульфідів та інших сполук. Так, наприклад відомо, що американська корпорація золотовидобування в м. Денвер (шт. Колорадо) переробляє сульфідні руди у суміші із залізооксидно-алюмосилікатними породами за допомогою сульфобактерій роду Thiobacillus [11]; а поклади джеспілітів (залізокварцитів) виникли за 2 млрд років до нашого часу за участю ціянобактерій [12]. Відомо також, що силікатні бактерії допомагають вилужнюванню металів з руд [13], що свідчить про перспективність біоколоїдної мікробіологічної гідрометалурґії [14]. В [15, 16] показано, що в процесі використання мікробіологічної асоціяції бактерій T. Ferrooxidans M1 (суміш бактерій Т. Thiooxidans, Leptospirillum sp. з переважним вмістом Т. Ferrooxidans) під час окиснення відбувалося дисперґування залізоалюмосилікатної руди. Але механізми таких процесів на колоїдному, біоколоїдному та нанорівні не розглядалися.

Припускають, що у формуванні родовищ металів певну роль могли відігравати мікроорганізми. У лабораторних умовах на поживних середовищах, що містять розчинене та зависле (колоїдне) золото, протягом двох місяців вирощували певні спільноти мікроорганізмів і водоростей, що живуть в Охотському морі. Спектральна аналіза показала, що ці спільноти переводять золото з розчину та суспензій в осад. Частинки його розміром у 3–9 мкм становлять 35– 70% осаду. Таким чином, було показано, що спільноти мікроорганізмів можуть брати участь у процесі, протилежному дисперґаційному, тобто в укрупненні частинок золота та концентрації його в родовищах [17], що можливе і для інших матеріялів.

В процесах дисперґування ЗАСМ і їх перетворення в НЗАСМ, як проміжні продукти, мають значення Green Rust (GR) або зелена іржа [18–20]. Вони виникають за участю мікроорганізмів у техногенних умовах, в лабораторній практиці та в довкіллі. Моделювання процесу фазоутворення GR в абіотичних умовах [18] або в умовах морської корозії [19] здійснювали за допомогою мікроорганізмів.

Взаємодію мікроорганізмів із мінералами й органічними речовинами в природніх екосистемах детально досліджено в роботі [20]. Іншим, ще невивченим аспектом такого дослідження може стати встановлення колоїдно-хемічних механізмів формування різних мінералів, в т.ч. дисперсних залізооксидно-алюмосилікатних мінералів, біогенним шляхом з використанням мікроорганізмів. Це підтверджується дослідженнями усереднених зразків залізооксидноалюмосилікатних пелагічних осадів (рис. 3).

Як бачимо з наведених даних, в умовах мікробіологічнобіоколоїдного відновлювального процесу в пелагічній суспензії зростає концентрація двовалентного заліза та дисперґування частинок усередненої суспензії при відновленні залізооксидноалюмосилікатних структур за попереднім механізмом, який був розглянутий у [4–6] для конкретних неусереднених зразків. Дані, наведені в [4–6] та на рис. З, мало відрізняються, що вказує на практичну незалежність процесу від змін составу ЗАСМ у визначених відхиленнях. Виділений із суспензії оксидо-гідроксидний матеріял за даними РФА мав структуру  $\alpha$ -FeOOH (гетиту), який за певних умов переходив у магнетит (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

Таким чином, мікробіологічне вилужнювання залізооксидноалюмосилікатних структур приводить до утворення  $\alpha$ -FeOOH або Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, що збігається з класичними уявленнями мінералогії [21]. Біоколоїдний процес утворення гетиту чи то магнетиту проходить за рахунок неорганічних хемічних реакцій із використанням ферментних поверхнево-активних продуктів (ПАР) метаболізму мікроорганізмів. Роль ферментів, кількість яких в цьому процесі досягає 3000 [22], зводиться до їхньої дії як амфіфільних ПАР згідно із за-

606



Рис. 3. Динаміка зміни в'язкости ( $\eta$ ), напруги зсуву (*P*) та мікробіологічного показника (lgKУO) частково дезактивованих усереднених суспензій глибоководного мулу Чорного моря в процесі зростання його бальнеологічної активности, а також зміна вмісту  $C_{\rm Fe}$  Fe(II) і Fe(III) в дисперсійному середовищі в процесах віднови-окиснення.<sup>4</sup>

конами фізико-хемічної геомеханіки [4, 6, 17]. Звертає на себе увагу й те, що зростання (рис. 3) в'язкости суспензії є найбільшим у період зростання кількости Fe(II) в дисперсійному середовищі в інтервалі 30–60 діб за одночасного падіння вмісту Fe(III). Це свідчить про те, що Fe(III) з дисперсійного середовища переходить у контактні зони мікрочастинок алюмосилікатів у вигляді фазових наноструктур і відповідає за міцність зв'язків і реологічні характеристики суспензій. Але такий феномен потребує подальших досліджень і їхньої аналізи.

Було також експериментально встановлено, що інтенсивний процес формування НЗАСС триває протягом 50–100 діб з наступним виходом системи у стаціонарний стан (рис. 3) в інтервалі 100–180 діб і початком ще малодосліджених подальших взаємодій. З цих даних найбільш вірогідним є модель біоколоїдного нанохемічного наноструктурного процесу, який проходить за наступною схемою:



З цієї схеми випливає, що Green Rust (GR), час існування яких не перевищує 50–100 годин [23], є проміжними речовинами і в подальшому переходять у наномагнетит (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), нанолепідокрокіт ( $\gamma$ -FeOOH) і мікрогетит ( $\alpha$ -FeOOH). Але конкретні механізми цих процесів практично не розкрито та не обґрунтовано, оскільки згідно з відомими хемічними моделями [23–25] в таких процесах бере участь рентґеноаморфна Fe(OH)<sub>2</sub>, а на первинній стадії ще й FeO у вигляді нанокластерів, наноплівок або острівцевих наночастинок з розмірами менше 10 нм (область існування нанохемічних взаємодій) [26]. Тому наведений модель (1) не може вважатися повним і потребує складних і довготривалих подальших, більш детальних досліджень.

Ці особливості процесів можуть бути обґрунтовані в загальному вигляді при прийнятті як головного нанохемічного [26] та колоїдно-хемічного і біоколоїдного моделів [4–7, 27] та уявлень фізикохемічної механіки і геомеханіки дисперґування техногенних і руд-



**Рис. 4.** Схема біоколоїдної нанотрансформації оксидо-гідроксидів заліза у складі ЗАСМ і НЗАСМ в контактних зонах колоїдних мікрочастинок.<sup>5</sup>

них матеріялів [28].

Теоретично більш повна схема (1) має виглядати наступним чином [4–7, 23–28], зображеним на рис. 4.

Схема (рис. 4) підтверджується і при аналізі даних [29], наведених на рис. 5. Як бачимо, розчинність  $Fe(OH)_2$ , який постачає  $Fe^{2+}$ для утворення GR, найбільша в лужному середовищі (рН 8–11), в той час як розчинність  $Fe(OH)_3$  в цьому інтервалі менша. Тому процес в цілому лімітується утворенням гідроксид-йонів, які компенсують паралельне утворення H<sup>+</sup>-йонів. Це [23] приводить до зсунення рівноваги процесу в бік утворення лепідокрокіту (α-FeOOH). Але цей висновок, наданий у [23], не підтверджується висновками [21] і [29].

За загально відомими уявленнями ([29], рис. 5) більш вірогідне існування протягом часу, в т.ч. геологічного, гетиту, а не лепідокрокіту, який є проміжною хемічною сполукою [21]. Далі утворюється за участю Green Rust найбільш стійкий (з мінералогічного погляду [21]) магнетит (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), наприклад за схемою:

$$Fe_{4}^{II}Fe_{2}^{III}(OH)_{12}SO_{4} \cdot 8H_{2}O + 0, 5O_{2} \rightarrow Fe_{2}O_{3} \cdot 3FeO \cdot 13H_{2}O + FeSO_{4} + 2OH^{-}$$

$$Fe_{2}O_{3} \cdot 3FeO \cdot 13H_{2}O \xrightarrow{OH^{-}} Fe_{3}O_{4}_{\text{HAHO}} + 3[FeO \cdot H_{2}O] + 10H_{2}O$$

$$KIACTEP$$

$$(2)$$

Згідно з рис. 5, магнетит найбільш стійкий в інтервалі pH 8–12, в той час як гетит більш стійкий при pH 6–10. Це пояснюють тим, що вивчений у [23] процес йде у більш кислому середовищі на спеціяльному модельному пристрої з обертовим залізним диском. Це приводить до виникнення, в першу чергу, лепідокрокіту, що в умовах дослідів, в яких процес лімітується швидкістю дифузії, переходить у гетит, в той час як магнетит виникає значно пізніше, після утво-



Рис. 5. Існування залізних сполук в залежності від рН [29].<sup>6</sup>

рення необхідної кількости йонів ОН<sup>–</sup> і їхньої дифузійної доставки в зону реакцій.

Найбільш характерні при цьому також наступні хемічні реакції:

$$FO_{(HAHO)} + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2, \qquad (3)$$

$$6Fe(OH)_2 + H_2O + 0, 5O_2 + 2H_2O \rightarrow Fe_4^{II}Fe_2^{III}(OH)_{12} \cdot CO_3 \cdot 3H_2O$$
, (4)

$$3 \operatorname{Fe(OH)}_{2} + 2 \operatorname{O}_{2} \xrightarrow{\operatorname{OH}^{-}} \operatorname{Fe}_{3} \operatorname{O}_{4(\operatorname{HaHO})} + 6 \operatorname{OH}^{-}, \qquad (5)$$

$$4\text{Fe(OH)}_2 + O_2 \xrightarrow{\text{H}^+} 4(\alpha \text{-FeOOH}) + 2H_2O.$$
(6)

Таким чином, проведене модельне дослідження й аналіза одержаних даних, а також літературних відомостей показали, що процес контактних взаємодій у НЗАСС і НЗАСМ залежить від їхніх нанохемічних, біоколоїдних і колоїдно-хемічних трансформацій, пов'язаних з оксидами заліза. Він є основою механізмів техногенних і геологічних перетворень складових штучних дамб і підводних осадів на морських схилах. Такі перетворення можуть приводити до стресових (катастрофічних) процесів. Проведені попередні дослідження мінералогічних процесів у Земній корі [4–7] також збігаються з висновками роботи [30] і є важливими для розвитку подібних уявлень фізико-хемічної геомеханіки в теорії катастроф [31– 36], яка може бути розвинутою за допомогою реологічної методи і явищ пружньо-пластичної, ультрааномальної та гіпераномальної течії дисперсій [4–6, 21–28].

# 4.2. Моделювання геомеханічних катастрофічних процесів в осадах на морських схилах

Вказані явища та процеси проходять в умовах накопичення дисперсних турбідітно-пелітових морських осадів [4–6, 21–28, 30]. Умови накопичення пов'язані, в першу чергу, з географією седиментаційного басейна, його віддаллю від берега, на якому переміщується теригенний матеріял, а також умовами циркуляції води в залежності від вітрових, термофільних та інших процесів. Залежно від геологічних чинників, осади накопичуються на різних ділянках схилів і морського дна: шельфах (глибини до 200 м), континентальних схилах, на дні глибоководних жолобів і басейнів, абісальних (глибинних) рівнинах з абісальними пагорбами висотою від 50 до 500 м, а також на вершинах і схилах більш високих підводних піднять (гір). В кінцевому рахунку осади із зміною природніх і геологічних умов, особливо зміни характеру поверхневих і підводних термофільних хвиль під впливом сили вітрових потоків, які можуть досягати рівня тайфунів, або вплив цунамі, або при впливі зміни на-
#### ВПЛИВ ЗАЛІЗОАЛЮМОСИЛІКАТІВ НА ПРОЦЕСИ НА МОРСЬКИХ СХИЛАХ 611



**Рис. 6.** Модель сучасних наноструктурних морських перетворень ЗАСМ та відкладень пелітових осадів і турбідітів на схилах і абісальних рівнинах, які супроводжуються катастрофічними явищами.<sup>7</sup>

прямку прибережних течій, постійно накопичуються на дні глибоководних жолобів і котловин та на абісальних рівнинах.

В інших випадках турбідітно-пелітові осади також рано чи то пізно переміщуються на вищевказані ділянки морського дна. Як правило, такі процеси проходять упродовж десятків тисяч і мільйонів років. В більш довгі геологічні епохи всі вони згідно із законами колоїдної хемії та фізико-хемічної геомеханіки можуть ущільнюватися в умовах початкових коаґуляційно-конденсаційних процесів протягом тисяч років, а з часом ущільняються і до твердого кам'янистого стану. Таким чином, найбільш цікавими з точки зору виникнення катастрофічних процесів швидкого переміщення є осади, які накопичуються в достатньо великих кількостях протягом тисяч років на континентальних схилах і схилах підводних гір вулканічного походження, розташованих на абісальних рівнинах [31, 32]. Модельну схему таких процесів надано на рис. 6.

Найбільш розповсюдженими серед осадів, які поступають на схили та морське дно, є пелагічні мули з домішками біогенних (біоколоїдних) осадів та турбідітні відкладення, які формуються при інтенсивних турбулентних вітро-хвильових циркуляціях, наприклад тайфунах. При цьому дисперґувальна дія виникаючих морських хвиль може поширюватися на глибини у декілька кілометрів замість звичайних 500–700 м [31].

Пелагічні осади разом з турбідітами в більшості випадків накопичувалися останні 18 тис. років у шельфових зонах морів в ході процесів денудації, а також на схилах підводних пагорбів і гір (пелітові відкладення) [31, 32]. Характер осадів, нагромаджуваних у шельфових зонах морів, пов'язаний із характеристиками теригенного матеріялу, який поступає з суші та з мулом річок і залежить від вітрової циркуляції в морському басейні. Там, де теригенний матеріял поступає швидко, відкладаються полідисперсні алевритові та глинисті породи, в тому числі і з розмірами частинок до 40–60 нм. Під час транспортування під дією вітру вони відкладаються у вигляді алеврито-глинистого матеріялу на поверхні прототурбідітного піску. Останній є продуктом переробки вітровими хвилями бар'єрних островів, які відповідно відступають до суші. Якщо з суші приходить мало обломків, то на шельфі можлива біоколоїдна (біогенна) та хемогенна карбонатна седиментація на поверхні піскових частинок. При домішуванні холодної глибинної води, насиченої  $Ca(Mg)(HCO_3)_2$ , вона нагрівається, і бікарбонати переходять у карбонати, головним чином CaCO<sub>3</sub> [4, 9]. Останній випадає в осад з води у вигляді нестабільних дрібних кристалів араґоніту та за дії біоколоїдних процесів при гнитті водоростей [37]. Під впливом слабких хвиль і течій осаджені на поверхні обломків залізоалюмосилікатів мікроконкреції СаСО<sub>3</sub> утворюють великі надводні або підводні дюни з вапнякового полімінерального піску типу ЗАСМ. Під час штормів такі турбідітні піски переміщуються на континентальні схили, сповзають далі й іноді створюють могутні катастрофічні турбідітні потоки, енергетична напруженість яких може досягати високих значень.



**Рис. 7.** Криві збільшення течії різних дисперсій, мулів або осадів у напрямку від *e* до *a* або зменшення в напрямку від *a* до *e*: *a* — неньютонівські,  $\rightarrow \delta$  — тиксотропні,  $\rightarrow c$  — реопексні,  $\rightarrow c$  — дилатантні,  $\rightarrow \partial$  — гипераномальні,  $\rightarrow e$  — ультрааномальні.<sup>8</sup>

В більшості випадків осади, які акумулюються на морських схилах і глибинному ложі океану, представлені, головним чином, тонкодисперсними пелагічними мулами з домішками турбідітів, які виникають протягом довгого часу також з пилу, який приносить вітер. Тому їхня швидкість накопичення та переміщення — невелика згідно з [31–32]. Таким чином, апріорі було прийнято, що мулові та турбідітні потоки не мають значного внеску в переміщення морських осадів. Ця хибна думка ґрунтується на тому, що достатньо рідко фіксуються катастрофічні явища, в ході яких у глибокі ділянки океану може транспортуватися величезна кількість осадів [33]. При цьому їхня енергетична напруженість може досягати рівня ядерного вибуху [34-36]. Так, з 1929 року зафіксовано декілька випадків розриву підводних кабелів, викликаних могутніми турбідітними потоками. Є очевидним, що такі потоки формуються достатньо часто, але їхні катастрофічні зіткнення з техногенними спорудами відбуваються рідко. Так, відкладення абісальних рівнин представлені перешаруваннями турбідітів з тонкими наноструктурованими пелагічними осадами. Цими процесами пояснюються великі нашарування мулів і турбідітів у глибинних жолобах океанів товщиною до 30 км, які орієнтовно формувалися протягом 1–3 млн років. Звідси виходить, що як у теперішні часи, так і в геологічній історії Землі катастрофічні явища відіграють значну роль, в той же час як їх вивченню, особливо впливу на них нанохемічних, біоколоїдних, колоїдно-хемічних і геомеханічних процесів, які контролюються законами фізико-хемічної геомеханіки як розділу колоїдної хемії, приділено недостатньо уваги, особливо впливу реологічних явищ. Такі явища попередньо вже розглядалися [5, 6, 10] з погляду на їхню роль у трансформації характеру пружньо-пластичної течії під дією ґравітації суспензій, мулів і осадів, а також в залежності від їхнього водовмісту, умов перемішування та швидкости пересування. Узагальнені результати цих досліджень представлено на рис. 7; з них виходить, що ультрааномалія в'язкости (криві е) проявляється при мінімальній вологості та в умовах пружньопластичної деформації. Тобто в таких умовах переміщення осадів (рис. 6) потребує найбільших ґравітаційних зусиль.

Таким чином, дисперсія, суспензія, мул або осад будуть стійкими до стресових впливів, якщо їхня течія не переходить з лямінарної в турбулентну в умовах початкового прояву ультрааномалії в'язкости під дією ґравітаційних сил. Така в'язкість відповідно пов'язана, крім вологости, із особливостями дисперсної фази, її ґранулометричним складом, співвідношенням нано-, колоїдних, мікро- і макрочастинок, мінералізацією дисперсійного середовища, біоколоїдними, геомеханічними, хемічними, вітровими й іншими чинниками. Частково такі залежності вже демонструвалися в опублікованих дослідженнях [4–6, 9–10] і потребують подальшого ви-



Рис. 8. Залежність ефективної в'язкости (η) від напруги зсуву (P) для біоколоїдних суспензій ЗАСМ з вологістю у 34% і з вмістом морської солі в ропі у 28 г/дм<sup>3</sup>: зразка, відмитого ропою від високодисперсних частинок (a), зразка «a» з вмістом солі у 1 г/дм<sup>3</sup> і з додаванням 1% нанокальциту (b); зразка « $\delta$ » з вмістом солі у 20 г/дм<sup>3</sup> (b); зразка « $\delta$ » з вмістом солі у: 25 г/дм<sup>3</sup> (1), 30 г/дм<sup>3</sup> (2), 35 г/дм<sup>3</sup> (3) (z).<sup>9</sup>

вчення з метою узагальнення їх і класифікації.

З аналізи літературних і наведених вище даних (рис. 1–7, табл. 1), а також результатів, наведених на рис. 8 і 9, виходить, що катастрофічні процеси на морських схилах у присутності наноструктурованих залізоалюмосилікатів залежать від багатьох чинників, перш за все, таких, як наноструктурні, біоколоїдні, колоїднохемічні, механо-хемічні, механічні та інші, які сумарно фіксуються в різних реологічних явищах, що вивчаються фізико-хемічною механікою та геомеханікою. Відповідно, аналіза конкретних даних, одержаних із зразків осадів на морських схилах, уможливить з використанням представлених в даному дослідженні уявлень прогнозувати поведінку конкретних осадів на морських схилах, а також на надводних дамбах, схилах і попереджати їхні катастрофічні зсуви в умовах стресових впливів (землетруси, тайфуни, хвилі цунамі, великі техногенні та ґравітаційні навантаження тощо).



Рис. 9. Залежність ефективної в'язкости (η) від напруги зсуву (*P*) для біоколоїдних суспензій ЗАСМ з вологістю у 36%, відмитих від високодисперсних частинок (рис. 8, *a*) з додаванням: (1) — 1% нанокальциту, (2) — 1% мікрокальциту. • та ▲ — прямий хід реологічних кривих при збільшенні напруги зсуву, ○ та Δ — зворотній хід при зменшенні напруги зсуву.<sup>10</sup>

## 5. ВИСНОВКИ

На теоретично-модельному рівні й експериментально перевірено та узагальнено вплив фізичних, колоїдно-хемічних, нанохемічних, геомеханічних і мікробіологічно-біоколоїдних чинників на наноструктурне контактие формувания та реологічну поведінку реальних і модельних залізоалюмосилікатних мінеральних утворень. Показано, що формування різних НЗАСС та НЗАСМ із ЗАСС та ЗАСМ має подібний характер, залежить від трансформації сполук заліза поряд із силікатними та карбонатними перетвореннями і приводить до кінцевого одержання структур типу гетиту ( $\alpha$ -FeOOH) або магнетиту Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> що збігається з висновками геолого-мінералогічних досліджень. Розглянуто роль реологічних явищ і фізико-хемічної геомеханіки при наноструктурних трансформаціях залізоалюмосилікатних утворень у наближених до стресових умовах. На модельному рівні відмічено роль механічного та вітрового чинників, а також диспертування ЗАСС і ЗАСМ у стресових умовах при їхніх первинних наноструктурних і мінералогічних контактних перетвореннях. Відмічено також, що існування сполук типу Green Rust в H3ACC не перевищує 75-100 годин, потребує спеціяльних умов утворення, і тому їхня роль у процесах трансформації не є визначною. Показано, що мікробіологічні процеси в залізооксидосилікатних структурах приводять до кінцевого утворення гетиту або магнетиту в залежності від рН, а біоколоїдні перетворення проходять за рахунок неорганічних хемічних реакцій і за участю продуктів метаболізму мікроорганізмів.

Вперше показано, що нанохемічні, механохемічні та фізикомеханічні контактні взаємодії в наноструктурованих ЗАСМ у присутності біогеоценозів контролюються біоколоїдними процесами, зумовленими бактеріяльними та хемічними реакціями; із зменшенням вологости дисперсій НЗАСМ, їхня течія зменшується в напрямку: тиксотропія → дилатансія  $\rightarrow$  peonekciя → гіпераномалія → ультрааномалія в'язкости, а в умовах катастрофічного сповзання осадів зі схилів — збільшується в зворотньому напрямку з наростальною швидкістю, переходячи від лямінарної течії до лавиноподібних (катастрофічних) потоків суміші мулів і турбідітів.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА–REFERENCES

- 1. C. Gomes, M.-I. Carretero, and M. Pozo, Applied Clay Science, 75-76: 28 (2013).
- 2. M. Rosa, P. Ferreira, and D. Santos, Proc. of Conf. 'GeoMed 2011-4<sup>th</sup> International Conference on Medical Geology' (Italy: 2011), p. 231.
- 3. M. Pozo, M. I. Carretero, and F. Maraver, *Proc. of Conf. 'XV International Clay Conference'* (Rio de Janeiro: 2013), vol. 48, p. 50.
- A. V. Panko, I. G. Kovzun, Z. R. Ulberg et al., Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies and Applications. Springer Proceedings in Physics (Springer: 2016), vol. 183, p. 163; http://doi.org/10.1007/978-3-319-30737-4\_14.
- A. V. Panko, I. G. Kovzun, O. M. Nikipelova et al., Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies and Applications. Springer Proceedings in Physics (Springer: 2019), vol. 221, p. 367; https://doi.org/1007/978-3-030-17759-1\_25.
- A. V. Panko, I. G. Kovzun, O. M. Nikipelova et al., Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies and Applications. Springer Proceedings in Physics (Springer: 2018), vol. 214, p. 215; http://doi.org/10.1007/978-3-319-92567-7\_13.
- 7. Yu. I. Tarasevich and F. D. Ovcharenko, *Adsorbtsiya na Glinistykh Mineralakh* [Adsorption on Clay Minerals] (Kiev: Naukova Dumka: 1978) (in Russian).
- 8. N. I. Plusnina, *Infrakrasnyye Spektry Silikatov* [IR-Spectra of Silicates] (Moscow: Izdat. MGU: 1967).
- 9. I. G. Kovzun, Z. R. Ulberg, A. V. Panko et al., Nanoplasmonics, Nano-Optics, Nanocomposites and Surface Studies. Springer Proceedings in Physics (Springer: 2015), vol. 167, p. 233; http://doi.org/10.1007/978-3-319-18543-9 15.
- A. V. Panko, I. G. Kovzun, V. A. Prokopenko et al., Nanoplasmonics, Nano-Optics, Nanocomposites, and Surface Studies. Springer Proceedings in Physics (Springer: 2017), vol. 195, p. 743; http://doi.org/10.1007/978-3-319-54422-7\_57.
- 11. E. L. Pekhtasheva, *Biopovrezhdeniya Neprodovolstvennykh Tovarov* [Biodamages of Non-Food Products] (Ed. A. I. Neverov) (Moscow: 'Dashkov and K': 2013).
- 12. A. Yu. Rezanov, G. A. Zavarzin, A. Yu. Rezanov, *Vestnik RAN*, **67**, No. 6: 241 (1997) (in Russian).
- Z. R. Ulberg, N. V. Pertsov, S. V. Gabara et al., *Doklady AN USSR. Ser. B*,
  5: 80 (1990) (in Russian).
- 14. I. A. Brierly, Advanced Materials Research, 20-21: 3 (2007).

616

- 15. V. I. Podolska, A. I. Ermolenko, Z. R. Ulberg, and N. V. Pertsov, *Ekotekhnologii i Resursosberezhenie*, **6**: 22 (2003) (in Russian).
- 16. Z. R. Ulberg and V. I. Podolska, Visn. Nats. Akad. Nauk Ukr., 3: 18 (2011) (in Ukrainian).
- 17. V. A. Prokopenko, I. G. Kovzun, and Z. R. Ulberg, Visn. Nats. Akad. Nauk Ukr., 10: 52 (2014) (in Ukrainian).
- V. H. Grassian, *Environmental Catalysis* (New York: Taylor&Francis Group: 2005).
- 19. Y. Waseda and Sh. Suzuki, *Characterization of Corrosion Products on Steel* Surfaces (Springer: 2006).
- Interactions Between Soil Particles and Microorganisms: Impact on the Terrestrial Ecosystem (Eds. P. M. Huang, J.-M. Bollag, and N. Senesi) (Wiley: 2002).
- N. P. Scherbak, V. I. Pavlishin, A. L. Litvin et al., *Mineraly Ukrainy: Kratkiy Spravochnik* [Minerals of Ukraine: Short Handbook] (Kiev: Naukova Dumka: 1990) (in Russian).
- 22. Yu. M. Kessler and A. L. Zaitsev, *Solvofobnyye Ehffekty* [Solvophobic Effects] (Leningrad: Khimiya: 1989) (in Russian).
- O. M. Lavrynenko, V. I. Kovalchuk, S. V. Netreba, and Z. R. Ulberg, Nanostudies, 7: 295 (2013).
- 24. T. Sugimoto and E. Matijevic, J. Colloid Interface Sci., 74, No. 1: 227 (1979).
- M. H. Karapetyants, Vvedenie v Teoriyu Khimicheskikh Protsessov [Introduction to the Theory of Chemical Processes] (Moskow: Vysshaya Shkola: 1970) (in Russian).
- 26. G. B. Sergeev, *Nanokhimiya* [Nanochemistry] (Moscow: Izd. MGU: 2003) (in Russian).
- 27. M. E. Pozin, *Tekhnologiya Mineralnykh Soley. 3-e Izdanie* [The Technology of Mineral Salts. 3<sup>rd</sup> Edition] (Leningrad: Khimiya: 1970) (in Russian).
- 28. N. V. Pertsov, Colloid Journal, 60, No. 5: 578 (1998).
- 29. H. Tamura, Corros. Sci., 50, No. 7: 1872 (2008).
- 30. M. Usman, M. Abdelmoula, K. Hanna et al., Journal of Solid State Chemistry, 194: 328 (2012).
- I. Verhoogen, F. I. Turner, L. E. Weiss et al., *The Earth. An Introduction to Physical Geology* (New York-Montreal-London-Sydney: Holt Rinehart and Winston Inc.: 1970).
- 32. P. K. Weyl, An Introduction to the Marine Environment (New York: John Wiley and Sons: 1970).
- 33. A. E. Scheidegger, *Physical Aspects of Natural Catastrophes* (Amsterdam-Oxford-New York: Elsevier: 1975).
- 34. T. Asada, K. Isibasi, and T. Matsuda, *Metody Prognoza Zemletryaseniy. Ikh Primenenie v Yaponii* [Methods of Prognosis of the Earthquakes. Their Application in Japan] (Moscow: Nedra: 1984) (in Russian).
- 35. I. L. Rezanov, *Velikie Katastrofy v Istorii Zemli* [Great Disasters in the History of the Earth] (Moscow: Nauka: 1980) (in Russian).
- 36. Lee Devis, Natural Disasters (New York: Infobase Publishing: 2008).
- 37. R. A. Horne, Marine Chemistry (New York: Wiley Interscience: 1969).

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>F. D. Ovcharenko Institute of Biocolloid Chemistry, N.A.S. of Ukraine, 42, Academician Vernadsky Blvd.,

UA-03142 Kyiv, Ukraine

<sup>2</sup>National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute', 37, Prosp. Peremohy,

<sup>1</sup> **TABLE.** Chemical composition of averaged typical iron-aluminosilicate materials (IASMs and NIASMs).

 $^{2}$  Fig. 1. XRD images and thermograms of natural (1) and washed (2) from clay minerals and their nanoparticles of iron-aluminosilicate material.

 $^3$  Fig. 2. SEM images of natural (1) and washed (2) from clay minerals and their nanoparticles of iron-aluminosilicate material.

<sup>4</sup> Fig. 3. Change dynamic of viscosity ( $\eta$ ) and microbiological index (lgCFU) of partly deactivated averaged suspensions of The Black Sea ooze in the process of its balneological activity increasing, and change of Fe(II) and Fe(III) concentration ( $C_{\rm Fe}$ ) in disperse medium while the redox processes.

<sup>5</sup> Fig. 4. Scheme of biocolloidal nanotransformation of iron oxide-hydroxides in a composition of IASMs and NIASMs in contact zones of colloid microparticles.

<sup>6</sup> Fig. 5. Existence of iron compounds dependent on pH [29].

 $^7$  Fig. 6. The model of modern nanostructural marine transformations of IASMs and deposits of pelitic sediments and turbidites on the slopes and abyssal plains that can be accompanied by catastrophic phenomena.

<sup>8</sup> Fig. 7. The curves of increasing of flow of dispersions, oozes or sediments in direction from e to a, and its decreasing in direction from a to e: a—non-Newtonian;  $\delta$ —thixotropic; e—rheopexic; z—dilatant;  $\partial$ —hyperanomal; e—ultraanomal.

<sup>9</sup> Fig. 8. Dependence of effective viscosity ( $\eta$ ) on shear stress (*P*) for biocolloidal suspension of IASMs with 34% humidity and with a content of sea salt of 28 g/dm<sup>3</sup> in brine: the sample washed with same brine from highly dispersed particles (*a*); the '*a*' sample with content of salt of 1 g/dm<sup>3</sup> and with addition of 1% of nanocalcite ( $\delta$ ); the ' $\delta$ ' sample with content of salt of 20 g/dm<sup>3</sup> (*a*); the ' $\delta$ ' sample with content of salt of: 25 g/dm<sup>3</sup> (1), 30 g/dm<sup>3</sup> (2), 35 g/dm<sup>3</sup> (3) (*z*).

(3) (i). <sup>10</sup> Fig. 9. Dependence of effective viscosity ( $\eta$ ) on shear stress (*P*) for biocolloidal suspension of IASMs washed from highly dispersed particles (Fig. 8, *a*) and with addition of: (1)-1% of nanocalcite; (2)-1% microcalcite. • and  $\blacktriangle$ -direct way of rheological curves with increasing shear stress,  $\circ$  and  $\triangle$ -reverse way with decreasing of shear stress.

UA-03056 Kyiv, Ukraine

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>State Agency 'Ukrainian Research Institute of Medical Rehabilitation and Balneology',

<sup>6,</sup> Lermontovskyi Lane,

UA-65014 Odesa, Ukraine

© 2020 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 61.05.cp, 65.80.-g, 66.30.Xj, 66.70.Lm, 68.37.Hk, 81.07.Wx, 81.15.Fg

# Synthesis and Characterization of the System (EP-n-MgO) Used in Thermal Ablation Applications

Jafer Fahdel Odah, Fadhil K. Farhan, and Ahmed Abed Anber

Al-Karkh University of Science, College of Science, Department of Medical Physics, Haifa St. Hamada Palace, Al-Karkh Side, Baghdad, Iraq

In the current research, magnesium oxide nanopowder (*n*-MgO) was prepared using dry chemistry method. The structural characterization of the prepared *n*-MgO was carried out using x-ray diffraction (XRD) technique and scanning electron microscope (SEM). The powder was mixed with epoxy resin at ratios of 2%, 4%, 6% and 8%. The effect of reinforcement of *n*-MgO on thermal properties of epoxy-resin-based composites such as thermal rate and insulation index was studied at three different temperatures: 380, 680 and > 1800 K. Thermal testing that was carried out included thermal conductivity measurement using Mathis TCi and erosion rate test using oxy-acetylene flame technique. The results showed that increasing the content of *n*-MgO can significantly enhance the thermal properties such thermal conductivity, thermal diffusion, specific heat capacity as well as thermal resistance.

У поточному дослідженні нанопорошковий оксид магнію (n-MgO) було приготовано методою «сухої» хімії. Структурна характеризація підготовленого n-MgO проводилася з використанням рентґенівської дифракційної (XRD) техніки та сканувального електронного мікроскопа (SEM). Порошок змішували з епоксидною смолою у співвідношенні 2%, 4%, 6% і 8%. Вплив армування n-MgO на теплові властивості композитів на основі епоксидної смоли, такі як теплова швидкість і індекс ізоляції, вивчався за трьох різних температур: 380, 680 і > 1800 К. Теплові випробування, які проводилися, включали міряння теплопровідности з використанням Mathis TCi і випробування швидкости ерозії з використанням техніки киснеацетиленового полум'я. Результати показали, що збільшення вмісту n-MgO уможливлює значно підвищити теплові властивості, такі як теплопровідність, термічна дифузія, питома тепломісткість, а також термостійкість.

**Key words:** epoxy resin, magnesium oxide, thermal ablation, thermal characterization.

619

Ключові слова: епоксидна смола, оксид магнію, термічна абляція, термічна характеризація.

(Received 30 December, 2019)

# **1. INTRODUCTION**

Due to their low thermal conductivity and wholly high thermal steadiness, polymer composites are broadly utilized for high temperature thermal sheltering in several fields. Epoxy resins are important due to applications in many fields such as coating, electrical devices, electronics, dipping compounds, moulding powders and reinforced plastic industries [1].

Ablation enables us to understand the procedure of heat and mass transfer [2]. Ablation phenomena can be clarified using ablation mechanism; when a thermal flux is applied to the surface of a composite material, it first works as a heat sink: as heating ascertainment, the polymer outer layer become viscous and then starts to degenerate and then producing a foaming char. The char is a thermal insulator; its internal layer is cooled by volatile material percolating through from the degraded polymer [3].

The presence of thermal properties for composite materials is important. It signifies the reliance of the material expansion on a particular swing of temperature and how much the material temperature ascents due to the input heat over and above to material heat conductance [4].

Materials that are made from composite of different types of materials can be used instead of the natural materials. Such as steel, which is not good in the corrosion and the wood over time, strength would be reduced. Composite materials include a matrix material hold the reinforcement together and the fibres act as reinforcement. The thermal conductivity lacks by increment these fillers with different particle size distributions. In this context, inorganic filler was added into an EP matrix to form effectual composites, which is a potential route to amend the fineness of the final product. There are many types of fillers with high thermal conductivity and low thermal expansion coefficient, such as silica [5], alumina [6], and aluminium nitride [7] were studied.

Some studies have elucidated the effect of different types of nanofillers sank in epoxy-based composites on the mechanical [8.], thermal [9] or electrical [10] properties.

Metal oxide nanoparticles preparation with the use of plant extract is a hopeful alternative to traditional chemical sorts. Magnesium oxide is a remarkable functional metal oxide that has been widely used in sundry domains, such as catalysis, pigmentation, and superconductors [11]. There are some samples of the synthesis of n-MgO using Clitoria ternatea, neem leaves [12], Parthenium [13], Brassica oleracea, Punica granatum peels [14], citrus lemon [15] or the extract drawn up from Nephelium lappaceum L peels [16].

Experimental studies on the effect of n-MgO content synthesized using citrus senensis peels on epoxy resins were reported in detail in the current study.

#### 2. EXPERIMENTAL

Magnesium oxide nanopowder (*n*-MgO) was prepared using dry chemistry way, where citrus senensis peels (orange cortex) were used as a catalyst after the extraction of their solution (separated). This solution mixed with magnesium nitrate and ammonium hydroxide. A 30ml of citrus senensis peels separated was mixed with a 10 ml of Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O on the magnetic stirrer to obtain a homogeneous solution. To get a final gel at pH = 7, few drops of NH<sub>4</sub>OH were added stepby-step with continuous shaking at 90°C to 120°C, here the gel turns to sol. Owing to the existence of citrus senensis peels, burning and glow may be eventuated intra flask.

After *n*-MgO synthesis, epoxy resin with a weight proportion 2%, 4%, 6%, and 8% was used to consolidate the nanopowder.

Solution-blending method and ultrasonic technique were used to prepare the final nanocomposites, where *n*-MgO was distributed within the resin homogeneously to pledge fully reinforcement and to obviate holes formation inside the prepared nanocomposites. Moulds were permeable according to the standard criteria of thermal flake with dimensions of  $6 \times 6 \times 0.5$  cm, which was made from Teflon.

Final nanocomposites were casted in the moulds and left 24 hours in a dark place. Then, XRD and SEM investigations were performed.

Figure 1 shows the experimental set up designed locally, which consists of oxygen and carbon dioxide gases mixture in a cylinder. This cylinder is used to generate the oxyacetylene flame.

Each sample was placed at 2 cm from the flame nozzle and prime exemplifies to prevent any overthrow or movement resulted from flow of the flame. Temperature of flow reaches  $1800^{\circ}$ C, which was measured using a thermometer connected to the sample. The flame is broken up when a hole eventuated on the sample with recording the time, which was later used to calculate the ablation rate ( $E_r$ ) according to the following equation [17]:

$$E_r = \frac{d_s}{b_s},\tag{1}$$

where  $d_s$  is the thickness of the sample and  $b_s$  is the time intransitive to



Fig. 1. Thermal ablative set up.

form a hole in the sample (burn through time).

Insulation rate  $(I_r)$  also can be calculated using the equation [18]:

$$I_r = \frac{1}{E_r} \,. \tag{2}$$

Thermal diffusion  $(\delta_{\text{ther}})$  can be calculated after measuring the thermal conductivity  $(\lambda)$  using the thermal conductivity analysis technique (Mathis TCi). The equations (3)–(6) were used to calculate the thermal flow ( $\varepsilon_{\text{ther}}$ ), thermal diffusion (thermal flux) and the thermal resistance (*R*) [19]:

$$\frac{dQ}{dt} = H = \lambda A \frac{dT}{dx},\tag{3}$$

$$\varepsilon_{ther.} = \sqrt{\lambda C_p \rho}, \qquad (4)$$

$$d_{ther.} = \frac{\lambda}{C_{p}r},$$
 (5)

$$R_{ther.} = \frac{dx}{\lambda}, \qquad (6)$$

where Q is the heat flow per time; H is the heat; t is the time; T is the temperature; x is the height of specimen; A is the cross sectional area;  $C_p$  is the specific heat capacity and  $\rho$  is the density of the sample.

## **3. RESULTS AND DISCUSSION**

X-ray diffraction (XRD) analysis of MgO sample was carried out on an



Fig. 2. XRD of MgO nanopowder.

x-ray diffractometer. Figure 2 shows the XRD pattern of the obtained n-MgO. The observed sharp suggests the presence of the crystalline phase with an f.c.c. structure.

The surface morphological features such as shape, particle size and composition of the MgO nanoparticles were measured using scanning electron spectroscope. From Fig. 3, it was noticed that the surface morphologies were in the form of agglomerates of nanoparticles as round shape. The MgO nanoparticles were allotment orderly over the interior surface. The SEM images of the obtained magnesium nanoparticles revealed that the prepared powders were consisted of a mixture of fine and large grains of the product particles.

Figure 4 shows the relationship between the ablation rates the ratio of *n*-MgO doping at three different temperatures range: 380, 680 and > 1800 K.

Reinforcing *n*-MgO may act as a heat dissipater or provide a much better network for transferring heat randomly. This may hand over the heat path onward from the targeted direction more than the pure resin would do. Hence, the *n*-MgO network will act as an additional heat barrier.

Figure 5 shows the insulation index of the system EP-n-MgO as a function of *n*-MgO wt.% at different three temperatures: 380, 680, > 1800 K.

At temperatures of 380 and 680 K, the interior of the final samples was cooled by a volatile material percolating through it from the decomposing polymer. During percolation, the volatiles are heated to high temperatures with decomposition to reduce the molecular weight species, which are pumped into the gases' boundary layer. This mass



Fig. 3. SEM of MgO nanopowder.



Fig. 4. Ablation rate as a function of n-MgO wt.% at temperatures (380, 680, > 1800 K).

pumping will create a blocking action, which reduces the heat transfer to the material. This process causes decrement in insulation index as the ratio of doping increasing. Thermal fragmentation of the polymer structure above 1800 K, to yield lower molecular weight species, which evolve, with hydrogen gas, as the primary product. This leads to an increase the insulation index at this temperature.

Reinforcement by n-MgO leads to an increase in the thermal conductivity values with the increasing n-MgO wt.%. Figure 6 presents thermal conductivity of neat epoxy and epoxy composites with n-MgO content.

Thermal conductivity of the samples shows a significantly high increase with increasing *n*-MgO content. Thermal conductivity of EP–*n*-MgO system increases from 0.266 W/(m·K) for net epoxy to 0.845 W/(m·K) (3.17 folds enhancement) with the addition of 8 wt.% *n*-MgO. As the content of *n*-MgO is further increased to 8 wt.%, the thermal diffusion is improved from 1.78 mm<sup>2</sup>/s to 5.41 mm<sup>2</sup>/s.



Fig. 5. Insulation index as a function of n-MgO wt.% at temperatures (380, 680, > 1800 K).



Fig. 6. Thermal conductivity as a function of *n*-MgO content.

For further realization of thermal conductive mechanism of epoxy composites relatively to phonon, it is deemed that phonon plays a significant function in heat conduction of majority polymer composites. Meanwhile, at high temperatures, the phonon-phonon interaction and the scattering of the phonon by the crystal borders determine the thermal conductivity of semiconductors [20]. Net epoxy has a scarce little heat conductivity due to the low crystallinity and phonon scattering of the randomly entangled molecule chains [21].

Density represents an important concept to explain the results obtained from the performance investigations for prepared composites, whereby the improvement of thermal conductivity can be improved based on the density of composites. Figure 7 clarifies that the density increases as reinforcing *n*-MgO wt.% increases. This increase may be consoled to the chink of the holes formed, which resulted from the sur626



Fig. 7. Density as a function of *n*-MgO wt.%.



Fig. 8. Thermal flux as a function of n-MgO wt.%.

rounding conditions during the preparation.

The density of n-MgO is doubled fold of the net epoxy and it is increasing as the ratio of n-MgO wt.% increases. This result agreed with previous work [23].

Thermal flux is one of the important parameters that can used to estimate the enhancement of thermal diffusion. Figure 8 presents the thermal flux as a function of n-MgO wt.%.

Figure 8 shows that the thermal flux has improved with *n*-MgO wt.% increase. This enhances to the high thermal conductivity of reinforcing material (*n*-MgO), which reaches to  $45-65 \text{ W}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ .

Figure 9 shows the change of specific heat capacity of the neat epoxy resin in comparison system EP-n-MgO.

Figure 9 shows that the net epoxy has a specific heat of 1243.42 J/(kg·K), which is higher than that of the nanocomposites reinforced with different weight fractions of the *n*-MgO. The minimum value of specific heat were located for composite material reinforced with 8%



Fig. 9. Specific heat capacity as a function of n-MgO wt.%.



Fig. 10. Thermal diffusion as a function of *n*-MgO wt.%.

weight fraction of *n*-MgO with values of 666.55 J/(kg·K). The reduction in heat capacity of the nanocomposite can be attributed to the low heat capacity of the used filler.

Figure 10 shows the thermal diffusion of epoxy reinforced with *n*-MgO wt.%.

The thermal diffusion of the nanocomposite materials augments with the increase of the weight fraction of nanopowders. This can be explained from known that thermal diffusion is directly proportional to the thermal conductivity and inversely proportional to the specific heat of reinforcing materials as indicated in Eq. (5). These results agree with previous conclusions obtained in [22]. In addition, Figure 10 indicates that the thermal diffusion of the pure epoxy is  $1.78 \cdot 10^{-7}$ mm<sup>2</sup>/s. The value of thermal diffusion for the epoxy reinforced with 8% weight fraction of *n*-MgO powder equals to 7.87 mm<sup>2</sup>/sec. This value was the highest compared with the epoxy alone and another EP– *n*-MgO mixture.



Fig. 11. Thermal resistance as a function of n-MgO wt.%.

Thermal resistance measurement is a substantiation of prepared product qualification. At constant thickness, thermal resistance can be defined as the inverse of thermal conductivity. Figure 11 shows the acting of thermal resistance as a function of n-MgO wt.%.

One can notice from Figure 11 that thermal resistance decreases as n-MgO wt.% increase where n-MgO dispersed the storage heat outgoing as thermal energy. The mechanism of thermal resistance is identical to that of electric oneself, whereas the excess of the electrons in n-MgO leads to an increase in thermal conductivity, which indicates a drop in the thermal resistance.

#### 4. CONCLUSIONS

This study has demonstrated an approach to improve the thermal properties of epoxy composites filled by magnesium oxide nanocomposites. For instance, the thermal conductivity of epoxy composite with 8 wt.% of *n*-MgO was 0.845 W/(m·K) compared to that of the pure epoxy 0.266 W/(m·K). From the results of specific heat capacity and thermal diffusion, 0.8 wt.% of *n*-MgO is the best ratio to reinforce epoxy resin, which improved using this type of fillers.

### REFERENCES

- 1. *Epoxy Resin Chemistry and Technique* (Eds. C. A. May and G. Y. Tanaka) (New York: Marcel Dekker: 1988).
- 2. Y. I. Dimitrienko, Int. J. Eng. Sci., 35: 15 (1997).
- 3. M. K. Seo, J. H. Byun, and S. J. Park, *Studies on Morphologies and Mechanical Properties of Multi-Walled Carbon Nanotubes/Epoxy Matrix Composites* (Incheon, Korea: Department of Chemistry, Inha University: 2010).
- 4. W. Bolton, *Engineering Materials Technology* (Heinemann: 1998).

- F. C. Ng, A. Abas, Z. L. Gan, M. Z. Abdullah, F. C. Ani, and M. Y. T. Ali, *Microelectron. Reliab.*, 72: 45 (2017).
- U. S. Jeong, Y. J. Lee, D. G. Shin, H. M. Lim, S. Y. Mun, W. T. Kwon, S. R. Kim, Y. H. Kim, K. B. Shim, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, 16: 351 (2015).
- Y. C. Zhou, H. Wang, L. Wang, K. Yu, Z. D. Lin, L. He, and Y. Y. Bai, *Mater. Sci. Eng. B*, 177: 892 (2012).
- 8. M. I. Kim, S. Kim, T. Kim, D. K. Lee, B. Seo, and C.-S. Lim, *Coatings*, 7: 231 (2017).
- 9. X. Zhang, H. Wen, and Y. Wu, Polymers, 9: 430 (2017).
- 10. H. Wang, J. Liu, Y. Cheng et al., Nanomaterials, 8: 242 (2018).
- 11. J. K. Salem, I. M. El-Nahhal, T. M. Hammad, and R. Hempelmann, *Chem. Phys. Lett.*, 636: 26 (2015).
- 12. S. K. Moorthy, C. H. Ashok, K. Venkateswara Rao, and C. Viswanathan, *Mater. Today Proc.*, **2**: 4360 (2015).
- 13. D. Kumar, L. S. Reddy Yadav, K. Lingaraju et al., *AIP Conf. Proc.*, 1665: 050145 (2015).
- 14. P. Sugirtha, R. Divya, R. Yedhukrishnan et al., *Asian J. Chem.*, **27**, No. 7: 2513 (2015).
- 15. A. V. Awwad and A. L. Ahmad, Arab. J. Phys. Chem., 1, No. 2: 66 (2014).
- 16. J. Suresh, R. Yuvakkumar, M. Sundrarajan, and S. I. Hong, *Adv. Mater. Res.*, 952: 141 (2014).
- Z. Eslami, F. Yazdani, and M. A. Mirzapour, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 72: 22 (2015); http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.01.015.
- 18. R. Srinivasan and V. Banton, App. Phys. Lett., 41: 576 (1982).
- 19. F. K. Farhan, B. J. Obeid, and M. O. Kadhim, Journ. of Adv. Research in Dynamical & Control Systems, 10, Iss. 04 (2018).
- 20. H. Xu and D. Pasini, Sci. Rep., 6: 34924 (2016).
- R. Agarwal, N. S. Saxena, K. B. Sharma, S. Thomas, and M. S. Sreekala, J. Appl. Polym. Sci., 89: 1708 (2003).
- 22. F. K. Farhan, Journal of Engineering, 24, No. 8: 1 (2018).
- 23. J. K. Oleiwi, S. I. Salih, and H. S. Fadhil, *International Journal of Mechanical* and Production, **8**, Iss. 3: 1105 (2018).

© 2020 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 36.40.Vz, 61.46.Df, 78.30.Na, 78.40.Ri, 78.55.Kz, 78.67.Hc, 81.07.Ta

# Heating-Induced Photoluminescence-Tuneable Carbon Dots Synthesized From *Aloe Vera* Gel

Elisabeth Pratidhina<sup>1,2</sup>, Sabaruddin<sup>1</sup>, Riki Perdana<sup>1</sup>, Heru Kuswanto<sup>1</sup>, and Wipsar Sunu Brams Dwandaru<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Yogyakarta State University, Colombo No. 1 Rd., Yogyakarta, Indonesia <sup>2</sup>Department of Physics Education, Widya Mandala Catholic University, 42-44, Dinoyo Str., 60236 Surabaya, East Java, Indonesia

Along with quantum dots (QD), carbon dots (CDs) have attracted a lot of attention due to its strong optical properties and simple synthesis procedure. For decades, *Aloe vera* has been used for medical and cosmetic applications. Another application of *Aloe vera* is reported here; we have synthesized CDs from *Aloe vera* gel through a simple heating process. With variation of heating duration, we achieved CDs with various photoluminescence (PL) properties. The variation of heating duration has changed the functional group on the CDs surface and induces tuneable PL properties. In this paper, we present three types of CDs, *i.e.*, blue, green, and yellow CDs with PL peak at wavelength of at 438, 503, and 614 nm, respectively.

Поряд з квантовими точками (QD), вуглецеві точки (CDs) привернули велику увагу завдяки своїм сильним оптичним властивостям і простій процедурі синтези. Протягом десятиліть алое вера використовувалася для медичного та косметичного застосування. Ще одне застосування алое вера повідомляється тут; ми синтезували вуглецеві точки з ґелю алое вера через простий процес нагрівання. З варіяцією тривалости нагрівання ми досягли вуглецеві точки з різними фотолюмінесцентними (PL) властивостями. Варіяція тривалости нагрівання змінила функціональну групу на поверхні вуглецевих точок і викликає фотолюмінесцентні властивості з підстроюванням. У цій роботі ми представляємо три типи вуглецевих точок, тобто сині, зелені та жовті вуглецеві точки з піком фотолюмінесценції на довжині хвилі 438, 503 та 614 нм відповідно.

Key words: carbon dots, photoluminescence, tunability, heating, Aloe vera.

631

Ключові слова: вуглецеві точки, фотолюмінесценція, реґульованість, нагрівання, ґель *Aloe vera*.

(Received 3 January, 2020; in revised form, 13 January, 2020)

# **1. INTRODUCTION**

In recent decades, quantum dots (QDs) have attracted much attention due to its superior optical properties. The superior optical properties are caused by the quantum confinement effect in zero-dimension material, which cannot be found in the bulk counterparts or single atom. QD is a promising material for display [1, 2], solar cell [3, 4], imaging [5], and sensing [6].

In accordance with quantum dot materials, recently carbon quantum dots or carbon dots (CDs) rise in popularity. CDs are zero-dimension carbon nanomaterial; its size is less than 10 nanometers. CDs have been studied extensively due to their attractive properties such as strong optical properties [7], high stability [8], low toxicity [9], environmentally friendly, and simple synthesis procedure [10]. The properties of CDs allow various applications such as bio-imaging [11], sensing [12, 13], bio-medicine [14], light-emitting diode [15], catalyst [16], and optoelectronics devices [17].

Besides its attractive optical properties, another advantage of CDs is they can be synthesized in simple way with cheap raw materials [10]. The synthesis of CDs using bio-mass has been studied extensively, as well as synthesizing CDs from coconut shell [18], sugar cane [19], gooseberries [20], and seeds [21].

According to the theoretical prediction, the properties of CDs can be tuned by varying its size or passivating CDs surface with other elements [22]. One challenging issue is tuning the photo luminesce (PL) properties of CDs from the same raw material through the same method. CDs with tuneable and high PL is suitable for biological labelling and imaging applications [23].

Aloe vera leaf gel contains anthrones, carbohydrates (pure mannan, acetylated mannan, acetylated glucomannan, glucogalactomannan, galactan, galactogalacturan, arabinogalactan, galactoglucoarabinomannan, pectic substance, xylan, cellulose), chromosome (8-C-glucosyl-(2'-O-cinnamoyl)-7-O-methylaloediol A and 8-C-glucosyl-(S)-aloesol), enzyme (Alkaline phosphatase, amylase, carboxypeptidase, catalase, cyclooxidase, and cyclooxygenase), inorganic compounds (Calcium, chlorine, chromium, copper, iron, magnesium, manganese, potassium, phosphorous, sodium, and zinc), proteins such as lectin, polysaccharides, and vitamins [24]. Aloe vera is known for its antioxidant, antimicrobial, antiseptic, antibacterial, and anti-inflammatory properties. The Aloe vera plant has been used for centuries for its

health, beauty, medicinal, and skincare properties [25]. In this article, we show other applications of *Aloe vera* gel, *i.e.*, as a primary precursor for CDs synthesis with tuneable PL properties.

# 2. METHOD

# 2.1. Synthesis of CDs

The CDs were prepared by heating the mixture of *Aloe vera* gel, distilled water, and phosphoric acid. Typically, we mixed 12 grams of *Aloe vera* gel, 5 mL distilled water, and 15 mL of concentrated phosphoric acid. The mixture was heated on hot plate with average temperature of 99°C for various times. In this research, the heating duration was varied, *i.e.*, 60, 90, and 120 minutes. After the mixture is heated for a particular time, the mixture colour will turn to dark brown and then black. The mixture is then dispersed in 100mL distilled water for 20 hours. After that, the solutions were filtrated using a filter membrane.

# 2.2. CDs Characterization

As prepared CDs, solutions are characterized using photoluminescence (PL), Ultraviolet–Visible (UV–Vis), and Fourier-transform infrared (FT–IR) spectroscopy analysis. UV–Vis spectrophotometric analysis is carried out on a Shimadzu UV 1800 spectrophotometer. PL spectroscopy is conducted using custom-configured device with Ocean Optics USB4000 spectrometer. The FT–IR spectroscopy is performed using FTIR Thermo Nicolet Avatar 360.

#### **3. RESULTS AND DISCUSSIONS**

In this study, we have synthesized three types of CDs, *i.e.*, blue, green, and yellow CDs. The names are taken based on the CDs luminescence under UV illumination (such as shown in Figure 1, a-c inset). All of the CDs are produced from *Aloe vera* gel mixed with concentrate H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and distilled water, which is heated at average temperature of 99°C. Variation of heating duration in the synthesis process produce different types of CDs. The blue, green, and yellow CDs are produced through 2.5, 2, and 1 hour(s) of heating, respectively.

The CDs absorbance responses to light with various wavelengths have been studied through UV–Vis spectrophotometric analysis (Figure 1). The synthesized blue CD has absorbance peak at 244 nm. It corresponds to the  $\pi$ – $\pi$ <sup>\*</sup> transition coming from the C = C bonding of the CD core. For the green CDs, there is shoulder peak of absorbance around 260 nm. Meanwhile, peaks appear two times in yellow CDs, *i.e.*,



**Fig. 1.** Normalized PL emission spectra (bold line), absorbance spectra (dashed line), and photo of (*a*) blue-CD, (*b*) green-CD, and (*c*) yellow-CD under UV light illumination. The emission spectra were obtained at an excitation wavelength of 410 nm.

at 278 and 368 nm. Absorbance peak at 278 nm in yellow CDs corresponds to the  $\pi - \pi^*$  transition coming from the C=C bonding of the CD core. Whereas the other peak seems to come from the transition in the surface or edge state. Overall, from yellow to blue CDs, the absorbance peak shifted to smaller wavelength.

PL emission spectra of the blue, green, and yellow CDs are also depicted in Fig. 1. The PL emissions of blue, green, and yellow CDs have peaks at 438, 503, and 614 nm, respectively. It indicates blue shifting of PL peak arises as we increase the heating duration on the synthesis

634

process.

The functional groups of CDs are characterized by FT–IR study. As shown in Fig. 2, blue CDs and yellow CDs have similar absorption bands. For blue CDs, absorption bands appear at 3430, 2360, 1639, 1176, and 1003 cm<sup>-1</sup> that corresponds to O–H, O=C=O, C=C, S=O, and C–O functional group, respectively. For yellow CDs, absorption bands appear at 3447, 2384, 1640, 1175, and 1006 cm<sup>-1</sup>, which also corresponds to O–H, O=C=O, C=C, S=O, and C–O functional group, respectively. Although it is weak, the peak correspond to C–H bond also can be seen in both yellow and blue CDs. In the FT–IR spectrum, yellow CDs show more existence of O=C=O, C–O, and C–H bonds, which may be exist in the edge of CDs. It is consistence to the UV–Vis spectrum, in which yellow CDs have secondary absorption peak at 368 nm. This absorption comes from the presence of hydrogen on the surface of yellow CDs.

We observe that longer heating duration causes the UV-Vis absorption peak shift to shorter wavelength. It indicates that the bandgap en-



Fig. 2. FT-IR Spectrum of yellow and blue CDs synthesized from Aloe vera.



Fig. 3. Schematic diagram of energy band in the (*a*) yellow, (*b*) green, and blue CDs (*c*).

ergy increases as the heating process becomes longer. An increase in bandgap is due to confinement effect. Moreover, the edge state is visible in yellow CDs but invisible in blue CDs, indicating that heating process makes the edge state unpronounced. It can be modelled in Fig. 3; the heating process decreases the edge states at valence band until it becomes the same as the core state. Thus, in blue CDs UV–Vis spectra, absorption peak corresponding to  $n-\pi^*$  transition is invisible. This explanation is supported by the FT–IR spectra that show less O=C=O, C–O, and C–H bonds presence in blue CDs compared to yellow CDs.

We also propose that surface of CDs also influences the conduction band. As shown in Fig. 3, there is edge state near  $\pi^*$  state. The existence of the edge state in the conduction band causes variation of emission peak wavelength. The gap between edge and  $\pi^*$  states reduce as heating process becomes longer. The fact that there is less surface bond (O=C=O, C–O, and C–H) in blue CDs may support this idea.

### **4. CONCLUSIONS**

CDs with strong PL properties have been achieved with *Aloe vera* gel as a primary precursor. Heating durations in the synthesis process play important role in tuning the PL properties. Longer heating duration reduces the oxygen functional group in the CDs surface induces stronger PL and blue-shifting PL peak. These tuneable properties of CDs are potential for bio-labelling and imaging applications. Further investigation about other properties of CDs such as their response to environmental pH and temperature changing is recommended.

### ACKNOWLEDGEMENTS

Authors would like to thank Department of Physics Education, Yogyakarta State University for supporting this work and to Dr. Imam Santoso from Gajah Madha University who allows authors to use his PL equipment.

#### REFERENCES

- 1. J. Park et al., Nano Lett., 16: 6946 (2016); https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03007.
- 2. M. K. Choi, J. Yang, T. Hyeon, and D. Kim, *npj Flex. Electron.*, 2: 1 (2018); https://doi.org/10.1038/s41528-018-0023-3.
- 3. E. H. Sargent, Nat. Photonics, 6: 133 (2012).
- 4. R. Wang et al., *Adv. Mater.*, **30**: 1704882 (2018); https://doi.org/10.1002/adma.201704882.
- 5. B. W. J. Parak et al., Adv. Mater., 14: 882 (2002).
- 6. W. C. W. Chan, D. J. Maxwell, X. Gao, R. E. Bailey, M. Han, and S. Nie,

Curr. Opin. Biotechnol., 13: 9 (2002).

- F. Wang, Z. Xie, H. Zhang, C. Liu, and Y. Zhang, Adv. Funct. Mater., 21: 1031 (2011); https://doi.org/10.1002/adfm.201002279.
- B. Wang, W. Tang, H. Lu, and Z. Huang, J. Mater. Sci., 50: 5411 (2015); https://doi.org/10.1007/s10853-015-9085-y.
- 9. M. Havrdova et al., Carbon, 99: 238 (2016); https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.12.027.
- 10. R. Das, R. Bandyopadhyay, and P. Pramanik, *Mater. Today Chem.*, 8: 96 (2018); https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2018.03.003.
- G. L. Pengju, S. Sushant, Y. Sheng-Tao, S. K. Sonkar, J. Wang, H. Wang, G. E. LeCroy, L. Cao, and Y. P. Sun, J. Mater. Chem. B, 1: 2116 (2013); https://doi.org/10.1039/c3tb00018d.
- 12. H. Dai, Y. Shi, Y. Wang, Y. Sun, J. Hu, and P. Ni, Sensors Actuators B. Chem., 202: 201 (2014); http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2014.05.058.
- 13. R. Tabaraki and N. Sadeghinejad, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **153**: 101 (2018); https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.01.059.
- 14. J. A. Jaleel and K. Pramod, J. Control. Release, 269: 302 (2018); https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2017.11.027.
- X. Zhang, Y. Zhang, Y. Wang, S. Kalytchuk, S. V Kershaw, and Y. Wang, ACS Nano, 7: 11234 (2013); https://doi.org/10.1021/nn405017q.
- 16. V. Arul and M. G. Sethuraman, ACS Omega, 4: 3449 (2019); https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03674.
- 17. H. Choi et al., Nat. Photonics, 7: 732 (2013); https://doi.org/10.1038/nphoton.2013.181.
- 18. L. Adinarayana et al., J. Mater. Sci. Appl., 3: 83 (2017).
- G. Huang, X. Chen, C. Wang, H. Zheng, Z. Huang, D. Chen, and H. Xie, RSC Adv., 7: 47840 (2017); https://doi.org/10.1039/C7RA09002A.
- R. Atchudan, T. Nesakumar, J. Immanuel, S. Perumal, and Y. R. Lee, ACS Omega, 3: 17590 (2018); https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02463.
- 21. S. Chandra et al., Anal. Chim. Acta, 1054: 145 (2019); https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.12.024.
- 22. J. T. Margraf, V. Strauss, D. M. Guldi, and T. Clark, J. Phys. Chem. B, 119: 7258 (2015).
- S. K. Bhunia, A. Saha, A. R. Maity, S. C. Ray, and N. R. Jana, Sci. Rep., 3: 2473 (2013); https://doi.org/10.1038/srep01473.
- 24. J. H. Hamman, *Molecules*, **13**: 1599 (2008); https://doi.org/10.3390/molecules13081599.
- 25. A. Surjushe, R. Vasani, and D. Saple, Indian J. Dermatol., 53: 163 (2008).

© 2020 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 33.20.-t, 78.30.Na, 78.40.Ri, 78.60.Lc, 78.67.Hc, 81.05.U-, 81.07.Nb

# Синтеза та спектральні властивості сильно флюоресцентних азотовмісних графенових структур

В. М. Огенко<sup>1</sup>, Л. Б. Харькова<sup>1</sup>, О. Г. Янко<sup>1</sup>, Л. С. Лисюк<sup>1</sup>, О. О. Іщенко<sup>2</sup>, А. В. Кулініч<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України, просп. Акад. Палладіна, 32/34, 03142 Київ, Україна <sup>2</sup>Інститут органічної хімії НАН України, вул. Мурманська, 5, 02094 Київ, Україна

Відпрацьовано препаративну автоклавну методу синтези модифікованих Нітроґеном вуглецевих квантових точок (ВКТ), що утворюють стійкі водні розчини (суспензії). Проведено подальшу модифікацію їх шляхом оброблення етилендіаміном і перекисом водню. Структуру синтезованих ВКТ досліджено методами рентґенофлюоресцентної й ІЧ-спектроскопії. Досліджено спектри поглинання та флюоресценції одержаних наноструктур; показано, що вони характеризуються високими квантовими виходами флюоресценції та великими Стоксовими зсувами, причому їхні спектри флюоресценції залежать від довжини хвилі збудження. Вивчено можливість нековалентної взаємодії ВКТ з водорозчинними поліметиновими барвниками різної йонности.

A preparative autoclave method for the synthesis of nitrogen-containing carbon quantum dots (CQDs) in the form of stable aqueous solutions (suspensions) is worked over. Further modification of them is carried out *via* treatment with ethylene diamine and hydrogen peroxide in microwave oven that has allowed varying their spectral-fluorescent properties to some extent. Structure of the synthesized CQDs is studied using x-ray fluorescence and IR spectroscopies. The absorption and fluorescence spectra of the obtained nanostructures are investigated, revealing that they are characterized by fluorescence high quantum yields and large Stokes shifts, while their fluorescence spectra depend on the excitation wavelength. The latter fact is indicative of the complex-mix nature of the synthesized CQDs. The possibility of noncovalent interaction of the CQDs with water-soluble polymethine dyes of different ionicity is investigated.

Ключові слова: графеноподібні структури, модифікування, дисперсії,

639

спектри поглинання, спектри флюоресценції.

Key words: graphene-type structures, modification, dispersions, absorption spectra, fluorescence spectra.

(Отримано 5 грудня 2019 р.)

# 1. ВСТУП

До алотропних різновидів вуглецю останнім часом відносять і вуглецеві квантові точки (ВКТ) [1], для яких, подібно до напівпровідникових квантових точок, керувати спектральними властивостями котрих можна варіюючи їхні розміри, є можливість перебудовувати спектри флюоресценції, змінюючи довжину хвилі збудження. Завдяки їхнім унікальним оптичним властивостям, порівняній доступності, можливості їхньої солюбілізації у водних розчинах і високим квантовим виходам флюоресценції відкриваються можливості, наприклад для підвищення фотовольтаїчної характеристики сонячних комірок, одержання у реальному часі зображення біологічних об'єктів, клітин тощо. Так, було виявлено високу біостабільність ВКТ та їхню біосумісність із клітинними структурами, що, враховуючи їхні малі розміри (1-10 нм), у біомедицині відкриває унікальні можливості ВКТ при проникненні у глибину клітини служити спектральними зондами життєдіяльности клітинних структур [1-3].

Хоча відомі приклади ВКТ з квантовими виходами флюоресценції ( $\Phi_f$ ) близько 80% [4], більшість ВКТ характеризуються значеннями  $\Phi_f$ , що не перевищують 10% [1]. Окрім того, максимальна інтенсивність флюоресценції відомих ВКТ припадає на область 380– 480 нм, що не є оптимальною для, наприклад, біомедичних досліджень через невисоку проникність тканин та наявність конкуруючих природніх флюорофорів.

Тому головним завданням цієї роботи став розвиток метод синтези високофлюоресцентних ВКТ. Окрім того, проводилося дослідження їхньої можливої взаємодії з поліметиновими барвниками, що є більш довгохвильовими флюорофорами, а тому, за умови ефективної передачі енергії збудження з ВКТ на барвник, уможливили б змістити випромінення у більш практично важливу область спектру.

Вуглецеві квантові точки можна одержувати через рідкі середовища, використовуючи оксидований графіт. Їхніми характерними ознаками є наявність у складі вуглецю  $sp^2/sp^3$ -гібридизації, азотовмісних і кисневмісних функціональних груп [5]. Як показано у роботах [6–8], перспективною методою модифікування графенових структур, що уможливлює поліпшити їхні флюоресцентні характе-

640

ристики, є введення у їхню структуру атомів Нітроґену.

## 2. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

#### 2.1. Синтеза та модифікування азотовмісних ВКТ

Синтеза та модифікування ВКТ здійснюються багатьма методами: електрохемічними, електрофізичними, піролітичними, гідротермічними, за дії ультразвуку та НВЧ-опромінення. Нами використано методу автоклавної гідротермальної синтези [8] з лимонної кислоти й етилендіаміну. Її перевагою є утворення водорозчинних ВКТ у формі азотовмісних графенів з N- та О-вмісними групами (рис. 1).

Моногідрат лимонної кислоти (1,05 г) та етилендіамін (0,3 г) розчиняли у 10 мл дистильованої води, суміш переносили у фторопластовий реактор у металевому кожусі та витримували протягом 5 годин при 200°С. Вміст ВКТ у продукті синтези, визначений ваговою методою, складав 76 мг/мл. Синтезований розчин ВКТ центрифуґували на 9 тис. об/хв протягом 30 хв (розчин ВКТ1). Спиртовий розчин (ВКТ2) одержували 100-кратним розведенням ВКТ1 етанолом і центрифуґуванням із 6 тис. об/хв протягом 30 хв від осаду, що утворився. Визначено, що в розчині залишилося лише 18,4% від вихідного вмісту ВКТ; тому  $C_{\rm BKT2} = 1,4$  мг/мл. Розчин ВКТ3 одержували шляхом додаткової функціоналізації ВКТ1 (1 мл розчину) 30% перекисом водню (3 мл) та етилендіаміном (0,03 мл) у НВЧ-печі.

Виявлено, що висадження ВКТ з розчину відбувається при додаванні органічних розчинників не тільки до ВКТ1, але й до ВКТ3, що уможливлює припустити, що одержані наноструктури характеризуються присутністю карбоксильних та амінних груп, які солюбілі-



Рис. 1. Схематичне зображення структури синтезованих ВКТ.<sup>1</sup>

зують їх у водних середовищах, ймовірно, за рахунок зміщення прототропної рівноваги у бік бетаїнових форм.

#### 2.2. Вивчення структури синтезованих ВКТ

Структуру одержаних ВКТ досліджено методою рент'енівської фотоелектронної спектроскопії на спектрометрі Центру колективного користування науковими приладами. Дані РФС, зокрема компоненти C1s- та N1s-ліній, підтверджують наявність у одержаних структурах зв'язків C–N та C–O, причому показують наявність різних типів C–N-центрів з атомами Нітроґену пірольного та піридинового типів.

Запис IЧ-спектрів проводили на спектрометрі Specord M-80, для чого кілька крапель розчину ВКТ наносили на поліетиленову плівку та висушували. В ІЧ-спектрі зразка ВКТ1 присутній ряд характеристичних для функціоналізованих ВКТ смуг поглинання: v(NH) та v(CH) при 3500, 3260 та 3000–2930 см<sup>-1</sup>; v(C=O) при 1850, 1840 та 1830 см<sup>-1</sup>; v(C=O(NH)) при 1770 см<sup>-1</sup>; v(C=N) та v(NH) при 1680 та 1640 см<sup>-1</sup>; v(C=C) при 1610–1540 см<sup>-1</sup>;  $\delta$ (C–H) та v(–C–N–) при 1420 та 1280 см<sup>-1</sup>;  $\delta$ (С–Н) при 980 см<sup>-1</sup>. Спектер ВКТ2 відрізняється від спектру ВКТ1 наявністю смуг при 1200 та 1135 см<sup>-1</sup>, характерних для спиртів і зумовлених кістяковими коливаннями зв'язку С-О. В ІЧ-спектрі зразка ВКТЗ, крім смуг, характеристичних для вихідних ВКТ, присутні смуги поглинання v<sub>as</sub>(NO) при 1580–1535 см<sup>-1</sup> та v<sub>s</sub>(NO) при 1400–1380 см<sup>-1</sup>; посилилась інтенсивність смуги валентних коливань карбонільної групи v(C=O) при 1850–1830 см<sup>-1</sup> та групи атомів C=O(NO<sub>2</sub>) при 1780–1740 см<sup>-1</sup>; посилилась інтенсивність коливань груп v(C=N) та б(NH) при 1695-1670 та при 1650 см<sup>-1</sup>. Після двотижневого стояння цього розчину та більш глибокого окислення з'явилися нові смуги в області 900-680 см<sup>-1</sup> які можуть відповідати коливанням зв'язків R-O-NO<sub>2</sub>.

#### 2.3. Спектри поглинання та флюоресценції

Спектри поглинання реєструвалися на спектрофотометрі Shimadzu UV-3100 у 1 см-кюветах, а спектри флюоресценції — на спектрофлюориметрі Solar CM2203 (Білорусь).

Спектри поглинання одержаних ВКТ характеризуються інтенсивною смугою в УФ-області спектру, довгохвильовий спад якої поширюється у короткохвильову частину видимої області. Максимум поглинання ВКТ2 зміщений батохромно (361 нм), порівняно з ВКТ1 та ВКТ3 (342 нм і 341 нм), а оброблення перекисом водню у НВЧ привела до зменшення поглинання у області 370–450 нм. Форма смуг поглинання (рис. 2) уможливлює припустити, що, при-



Рис. 2. Спектри ВКТ2 в етанолі: поглинання (суцільна лінія), поглинання мінус Релейове розсіювання (штрихова) та спектер збудження флюоресценції із довжиною хвилі реєстрації у 450 нм (штрих-пунктир); розраховане Релейове розсіяння (const/v<sup>4</sup>) показано точковою лінією.<sup>2</sup>

наймні, у випадку ВКТ2 та ВКТЗ вони частково зумовлені розсіюванням світла, ймовірно, за рахунок асоціяції наночастинок у більш крупні структури. Це припущення підтверджується тим, що спектри збудження флюоресценції ВКТ характеризуються значно меншою відносною інтенсивністю смуг у найбільш короткохвильовій частині спектру (рис. 2). На рисунку 2 також наведено розрахований спектер «істинного» поглинання ВКТ2, одержаний після віднімання від спектру поглинання масиву const/v<sup>4</sup>; значення const підібрано таким чином, щоб базова лінія «істинного» спектру поглинання була горизонтальною (в області над 550 нм). У випадку ВКТ1 спектри збудження флюоресценції при довжинах хвиль реєстрації 400–550 нм у короткохвильовій області спектру подібні до спектру поглинання, тобто Релейове розсіяння для цього зразка близьке до нуля, що свідчить про те, що він є істинним розчином, а не суспензією.

Спектри флюоресценції одержаних ВКТ залежать від довжини хвилі збудження: смуга флюоресценції зміщується батохромно при збудженні у більш довгохвильовій області спектру (рис. 3). Для спектрів збудження флюоресценції прослідковується аналогічна тенденція — залежність положення та форми смуги від довжини хвилі реєстрації.

З методи одержання, РФС та IЧ-спектрів можна зробити висновок, що досліджувані ВКТ мають являти собою суміш графеноподібних функціоналізованих поліконденсованих ароматичних структур, в яких частину атомів Карбону у графеновому каркасі заміщено на атоми Нітроґену. Залежність спектрів флюоресценції від довжини хвилі збудження/реєстрації підтверджує певну неоднорід-



**Рис. 3.** Нормовані спектри флюоресценції ВКТ1 за різних довжин хвилі збудження ( $\lambda_{exc}$ ).<sup>3</sup>

ність одержаних зразків. Тим не менше, для зразків ВКТ1 і ВКТ3 основна частка (>95%) флюорофорів випромінюють у досить вузькому спектральному інтервалі з максимумом флюоресценції близько 440 нм і 431 нм відповідно. У зразку ВКТ2 відносна частка більш довгохвильових хромофорів вища (7–10%), що відображається також у порівняно високій відносній інтенсивності довгохвильового «плеча» (420–470 нм) його смуги поглинання (рис. 2).

Одержані ВКТ характеризуються високою інтенсивністю флюоресценції у короткохвильовій частині видимої области спектру та значними Стоксовими зсувами (5200-6500 см<sup>-1</sup>), причому найменші Стоксові зсуви спостерігаються для найбільш «довгохвильового» зразка ВКТ2). Визначення квантових виходів флюоресценції (Ф.) ВКТ ускладнено двома чинниками — залежністю спектрів від довжини хвилі збудження та присутністю у спектрах поглинання компоненти розсіяння (неконсумптивного поглинання). Тому значення  $\Phi_t$  можуть бути оцінені лише наближено. В якості репера для визначення їх було використано спиртовий розчин кумарину 1  $(\Phi_f = 73\%)$ . Розраховані таким чином величини  $\Phi_f$  для досліджуваних зразків при збуджені в області максимуму смуги поглинання було оцінено як 67-75% для ВКТ1, 30-36% для ВКТ2 та 64-70% для ВКТЗ. Тобто для усіх трьох зразків ВКТ досягається інтенсивність флюоресценції, порівнянна з такою у типових флюорофорів для даної области спектру. При цьому для перших маємо дві очевидні переваги: великі Стоксові зсуви та легкість синтези.

## 2.4. Вивчення взаємодії одержаних ВКТ і поліметинових барвників у водних розчинах

Взаємодія органічних барвників із вуглецевими наноструктурами є

перспективною методою одержання світлоперетворювальних матеріалів з новими корисними властивостями [9–11]. У даній роботі ми дослідили можливу взаємодію ВКТ з трьома поліметиновими барвниками 1, 1а та 2:



Вибір даних сполук був зумовлений тим, що для двох з них (1 і 1а) нами раніше було досліджено взаємодію з іншими типами вуглецевих наноструктур — нанодіямантами [11] та вуглецевими нанотрубками [12]. Також для цих поліметинів є характерною значна залежність квантових виходів флюоресценції від в'язкости середовища [13], а тому можна було очікувати посилення їхньої флюоресценції за умови взаємодії їх з цупкими структурами ВКТ.

Дослідження проводилися у водних розчинах для ВКТ1 та ВКТ3. Встановлено, що додавання ВКТ до розчинів барвників 1, 1а та 2 не впливає на положення та форму їхніх смуг поглинання: вислідні спектри поглинання є суперпозицією смуг поглинання барвника та ВКТ. Це свідчить на користь того, що взаємодія даних барвників і ВКТ у водних розчинах є слабкою чи то відсутня. Тим не менше, були вивчені спектри флюоресценції одержаних розчинів при збудженні близько до максимуму поглинання ВКТ (340–360 нм) і зіставлені з відповідними спектрами флюоресценції ВКТ та барвників без добавки ВКТ. Вибір довжини хвилі збудження зумовлений і тим, що для всіх трьох досліджуваних барвників інтенсивність поглинання/збудження на 340–360 нм є мінімальною.

Зміни у спектрах флюоресценції як барвника **1** з позитивним зарядом хромофорної складової, так і його аналога **1а**, що містить дві неґативно заряджені сульфоалкільні групи, виявилися близькими. В обох випадках інтенсивність флюоресценції ВКТ на порядки перевищує інтенсивність флюоресценції барвників, а тому для оцінки спектральних ефектів було розраховано ріжницевий спектер: спектер барвника з ВКТ мінус спектер ВКТ тієї ж концентрації (рис. 4).

Видно, що на ріжницевому спектрі спостерігається «провал» в області довгохвильової смуги поглинання барвника 1 і зростання інтенсивности в області його смуги флюоресценції зі зміщенням останньої у більш довгохвильову область спектру, ймовірно, за рахунок ефектів внутрішнього фільтру. Ці зміни пояснюються не взаємодією барвника з ВКТ, а перепоглинанням барвником флюоресценції ВКТ у більш довгохвильову область спектру. Дійсно, при переході до вінілога 2, перекривання смуги поглинання якого зі смугою флюоресценції ВКТ1 зменшене, спектральні ефекти слабші, ніж для випадку 1 або 1а; наприклад, відносна інтенсивність флюо-



Рис. 4. Спектер флюоресценції барвника 1 (суцільна лінія) та ріжницевий спектер флюоресценції [спектер барвника з ВКТ1 мінус спектер ВКТ1] (штрихова).<sup>4</sup>

ресценції **2** при збудженні на 340 нм зростає при додаванні ВКТ лише в **1**,3–2 рази.

#### 3. ВИСНОВКИ

Відпрацьовано методу синтези вуглецевих квантових точок термобаричною (гідротермальною) методою з доступних вихідних речовин, лимонної кислоти й етилендіаміну. Це дало змогу одержувати ВКТ, в гексагональну графітоподібну ґратницю яких включено атоми Нітроґену. Наявність останніх у синтезованих наноструктурах підтверджено методами РФС та ІЧ-спектроскопії. Показано, що метода РФС є найбільш придатною для визначення ступеня зв'язування атомів Нітроґену та зміни енергетичного стану суміжних Карбонових атомів наночастинок.

Спектрально-флюоресцентні властивості синтезованих і модифікованих ВКТ досліджено у водних і спиртових розчинах. Встановлено, що вони характеризуються інтенсивною флюоресценцією у короткохвильовій частині видимої области спектру та значними Стоксовими зсувами (5200–6500 см<sup>-1</sup>). Показано, що положення смуги флюоресценції ВКТ залежить від довжини хвилі збудження, що зумовлено їхнім неоднорідним хемічним складом. Вивчено вплив ВКТ на спектри поглинання та флюоресценції поліметинових барвників різної йонности.

Встановлено, що взаємодія барвників і ВКТ у водних розчинах є слабкою, а зростання у інтенсивності флюоресценції перших при додаванні ВКТ зумовлене перепоглинанням ними флюоресценції ВКТ.
## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА-REFERENCES

- 1. S. Y. Lim, W. Shen, and Z. Gao, *Chem. Soc. Rev.*, 44, No. 1: 362 (2015); https://doi.org/10.1039/C4CS00269E.
- 2. K. Hola, A. B. Bourlinos, O. Kozak et al., *Carbon*, **70**: 279 (2014); https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.01.008.
- Y. Wang, Y. Shao, D. W. Matson et al., ACS Nano, 4, No. 4: 1790 (2010); https://doi.org/10.1021/nn100315s.
- 4. S. Zhu, Q. Meng, L. Wang et al., Angew. Chem. Int. Ed., 52, No. 14: 3953 (2013); https://doi.org/10.1002/anie.201300519.
- 5. L. B. Elbert, Ann. Rev. Mater. Sci., 6: 181 (1976); https://doi.org/10.1146/annurev.ms.06.080176.001145.
- 6. F. A. Permatasari, A. H. Aimon, F. Iskandar et al., *Sci. Rep.*, 6: 21042 (2016); https://doi.org/10.1038/srep21042.
- 7. K. Hola, M. Sudolska, S. Kalytchuk et al., ACS Nano, 11, No. 12: 12402 (2017); https://doi.org/10.1021/acsnano.7b06399.
- J. Schneider, C. J. Reckmeier, Y. Xiong et al., J. Phys. Chem., 121, No. 3: 2014 (2017); https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12519.
- 9. M. G. Chernysheva, A. G. Popov, V. N. Tashlitsky, and G. A. Badun, Colloids Surf. A, 565: 25 (2019);
  - https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.12.057.
- C. Villegas, E. Krokos, P.-A. Bouit et al., Energy Environ. Sci., 4: 679 (2011); https://doi.org/10.1039/C0EE00497A.
- A. A. Ishchenko, N. O. Mchedlov-Petrossyan, N. N. Kriklya et al., ChemPhysChem, 20: 1028 (2019); https://doi.org/10.1002/cphc.201900083.
- N. O. Derevianko, O. O. Ishchenko, A. V. Kulinich et al., Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 15, No. 2: 337 (2017); Н. О. Дерев'янко, O. O. Іщенко, А. В. Кулініч та ін., Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології, 15, вип. 2: 337 (2017); https://doi.org/10.15407/nnn.15.02.0337.
- 13. A. A. Ishchenko, *Russ. Chem. Rev.*, **60**, No. 8: 865 (1991); https://doi.org/10.1070/RC1991v060n08ABEH001116.

<sup>1</sup>V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, N.A.S. of Ukraine, 32/34, Academician Palladin Ave.,

UA-03142 Kyiv, Ukraine

<sup>1</sup> Fig. 1. Schematic representation of the structure of synthesized CQDs.

<sup>2</sup> Fig. 2. Spectra of CQD2 in ethanol: absorption (solid line), absorption with Rayleigh scattering subtracted (dashed line), and fluorescence excitation registered at 450 nm (dashed line); the calculated Rayleigh scattering (const/v<sup>4</sup>) is shown as dotted line.

in the presence of CQD1 [the fluorescence of CQD1 solution subtracted] (dashed line).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Institute of Organic Chemistry, N.A.S. of Ukraine,

<sup>5,</sup> Murmans'ka Str.,

UA-02094 Kyiv, Ukraine

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Fig. 3. Normalized fluorescence spectra of CQD1 at different excitation wavelengths ( $\lambda_{exc}$ ). <sup>4</sup> Fig. 4. Fluorescence spectrum of dye 1 (solid line) and its differential fluorescence spectrum

© 2020 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 05.60.Gg, 73.40.Gk, 73.63.Nm, 81.07.Nb, 85.65.+h

# Barrier and Superexchange Models for the Analysis of Tunnelling Current in Molecular Junctions 'Metal–Molecular Wire–Metal'

E. G. Petrov

Bogolyubov Institute for Theoretical Physics, N.A.S. of Ukraine, 14<sup>b</sup>, Metrologichna Str., UA-03143 Kyiv, Ukraine

Based on the modified superexchange model, analytical expressions are obtained, which are convenient for analysing the tunnelling current through a molecular wire consisting of a regular chain connected to the electrodes by terminal groups. An ohmic tunnelling regime is considered, in which the terminal groups act as contact barriers, and the interaction of the chain with the electrodes is parameterized in the width factors. Analytical expressions for the current show that, for certain ratios between the key superexchange parameters, these expressions coincide in form with the expressions for the current obtained within the framework of the barrier model and the standard superexchange model, thereby showing the applicability conditions of these models. Thus, the barrier model can be used to analyse the current-voltage characteristics of the molecular wire in the presence of strongly delocalized molecular chain orbitals, whereas the standard superexchange model works with strong localization of molecular orbitals, *i.e.*, with 'deep' tunnelling. The modified superexchange model also shows that a purely exponential current drop with increasing chain units appears, starting from a certain chain length, and depends significantly on the magnitude of the attenuation factor. An illustration of the results is for chains consisting of one-site and two-site repeating units. For such chains, in addition to the expressions for attenuation coefficients, formulas for preexponential factors are obtained, and it is shown that the estimation of the contact current by approximating the current-voltage characteristics of the wire to the possible value of the current at zero chain length is physically unjustified. For estimates of contact current, the minimum internal wire length must include two structural units of the chain.

Із використанням модифікованого суперобмінного моделю одержано аналітичні вирази, які є зручними для аналізи тунельного струму через молекулярний провід, що складається з реґулярного ланцюжка, з'єднаного з електродами кінцевими групами. Розглядається режим омічного тунелювання, в якому кінцеві групи працюють як контактні бар'єри, а взає-

модія ланцюжка з електродами параметризується з врахуванням коефіцієнтів ширини. Аналітичні вирази для струму показують, що за певних співвідношень між ключовими суперобмінними параметрами ці вирази збігаються за формою з виразами для струму, які можна одержати в рамках бар'єрного моделю та стандартного суперобмінного моделю. Таким чином показано умови застосовности двох останніх моделів. Так, бар'єрний модель може використовуватися для аналізи вольт-амперних характеристик молекулярного проводу за наявности сильно делокалізованих молекулярних орбіталей ланцюжка, у той час як стандартний суперобмінний модель працює за сильної локалізації молекулярних орбіталей, тобто за «глибокого» тунелювання. Модифікований суперобмінний модель демонструє також, що чисто експоненційне спадання струму із збільшенням кількости ланок ланцюжка з'являється, починаючи з певної довжини ланцюжка, й істотно залежить від величини фактора згасання. Ілюстрацію результатів проведено для ланцюжків, які складаються з одноцентрових і двоцентрових одиниць, що повторюються. Для таких ланцюжків, окрім виразів для коефіцієнтів згасання, одержано формули для передекспоненційних факторів і показано, що оцінка контактного струму шляхом апроксимації вольт-амперної характеристики проводу до можливого значення струму за нульової довжини ланцюжка фізично невиправдана. Для оцінок контактного струму мінімальна внутрішня довжина проводу має містити дві структурні одиниці ланцюжка.

**Key words:** electronic transport, tunnelling, molecular wire, superexchange, non-resonant current.

Ключові слова: електронний транспорт, тунелювання, молекулярний провід, суперобмін, нерезонансний струм.

(Received 4 December, 2019)

## **1. INTRODUCTION**

One of the important problems of molecular electronics is to elucidate the mechanisms of formation of current through individual molecules and molecular nanostructures [1-4]. Among the latter, a special role belongs to molecular wires, which carry out the distant transport of charges (electrons/holes) in devices capable of performing the functions of the basic elements of molecular electronics [5-7]. Molecular wires are chains of repeating monomers (structural units of a regular chain) and terminal groups, through which the wire establishes the communication between the functional elements of the circuit or metal contacts. Studies carried out using scanning tunnelling and atomic force microscopes showed that in the ohmic regime of charge transmission the current through the molecular wire is formed mainly due to the electron/hole tunnelling. The experiment shows an exponential current drop with increasing the length of the interior part of the wire.

This drop is well described by the expression [8–11]

$$I = I_c e^{-\beta d} , \qquad (1)$$

where d (in Å) is the tunnelling length. The current attenuation factor  $\beta$  (in Å<sup>-1</sup>) characterizes the structural and energy characteristics of the regular chain, and the value  $I_c$  is associated with the injection (contact) current, which is often estimated using the approximation  $I_c = I_{|\text{lim}d\to 0}$ . Analytical expressions for  $\beta$  and  $I_c$  are obtained in the framework of a particular physical model of charges tunnelling in a system 'electrode L-molecular wire-electrode R' (LMR junction). The most popular are the Simmons model of electron tunnelling through a rectangular barrier and the McConnel superexchange model [12, 13] (see the use of models, for example, in [9, 11, 14–16]). Recently, a modified superexchange model of tunnelling transmission has been proposed, from which the expressions for the attenuation factors obtained in the framework of the Simmons and McConnel models follow as special cases [17, 18].

In this work, we compare the expressions for the factors  $\beta$  and  $I_c$ , obtained within the framework of the above models and find the conditions for the applicability of the models to describe the current–voltage characteristics of molecular wires under the ohmic regime of charge transmission.

#### 2. THEORETICAL MODELS

Each model leads to expression for the factors  $\beta$  and  $I_c$ , which contain a certain set of parameters that reflect the structural and energy characteristics of the LMR junction.

#### 2.1. Flat-Barrier Simmons Model

The model uses three main parameters: the barrier height  $\Delta E$ , the barrier width d (Fig. 1) and the effective tunnelling mass  $m^*$ . In the case of Ohm regime, which works under the condition

$$|eV| \ll \Delta E$$
, (2)

where V is the voltage bias and e = -|e| is the electron charge, using the Simmons model [12] leads to the expression for current density J = vI where v is the number of wires that come in contact with the surface area, through which current actually passes. (In selfassembled monolayers, v is about  $(4-5)\cdot 10^{14}$  wires per cm<sup>2</sup>[9].) The cur-



Fig. 1. Energy (a) and structural (b) schemes for electron tunnelling through a terminated molecular wire of length C in the barrier model. An electron tunnels from the left electrode to the right one with energy arranged in the  $[\mu_L, \mu_R]$  energy window. The height and width of the interior tunnel barrier are d = Nl and  $\Delta E$ , respectively. The terminal units of wire X and Y create contact barriers with the corresponding widths  $d_L$  and  $d_R$ .

rent across a single molecular wire appears in the form (1) where the current drop is characterized by the attenuation factor

$$\beta = \beta_{BR} = (2 / \hbar) \sqrt{2m^* \Delta E} , \qquad (3)$$

whereas the pre-exponential factor reads

$$I_c = \left(\frac{V}{d}\right) \frac{e^2 \sqrt{2m^* \Delta E}}{4\pi^2 \hbar^2} \,. \tag{4}$$

We see, however, that  $\lim_{d\to 0} I_c = \infty$  and, therefore, from the physical point of view, the  $I_c$  cannot be identified with the injection current. Thus, a simple flat-barrier model does not work in the contact region. It cannot also be used to evaluate the near zero bias contact conductance  $G_c = (\partial I_c / \partial V)|_{V \to 0}$ .

A more accurate application of the flat-barrier model implies the presence of contact areas formed by the terminal units of the molecular wire. In this case, the left (right) terminal unit is considered as a rectangular barrier spacer with a width  $d_L(d_R)$  (cf. Fig. 1). Consequently, at the ohmic tunnelling regime, the pre-exponential factor in the Eq. (1) can be represented as

$$I_c = VAe^{-\beta_L d_L}e^{-\beta_R d_R}, \qquad (5)$$

where A is the constant, whereas  $\beta_L$  and  $\beta_R$  are the hypothetical decay parameters [9].

Despite the fact that the flat-barrier model describes the exponential drop in the tunnelling current with an increase in the interior region of the molecular wire (*cf.* Eqs. (1) and (4)), the physical justification of its applicability for the analysis of current-voltage characteristics meets noticeable difficulties. This refers to the specification of both the pre-exponential factor  $I_c$ , Eq. (1), and especially the attenuation coefficient  $\beta$ , Eq. (3).

It is known that the ohmic regime is valid up to  $V \cong (0.2-0.4)V$  [8, 19]. Therefore, in accordance with the inequality (2), the height of the barrier should be several eV. Meanwhile, the experiment shows that the value  $\Delta E$  is about 1 eV (chain with saturated bonds [8, 20]) and less than 0.5 eV (chain with conjugated bonds [21]), which does not correspond to the inequality (2). A problem also exists with determining the effective tunnelling mass  $m^*$  for a finite chain.

#### 2.2. McConnell's Superexchange Model

McConnell has suggested that because of overlapping MOs of neighbouring units in the donor-chain-acceptor structure (see Fig. 2, a), a distant superexchange coupling arises between the donor and the acceptor [13]. This opens the way for coherent electron transfer between spaced redox centres. In the superexchange mechanism of electron transfer, the chain connecting the donor and the acceptor acts as a bridge. This means that the bridge orbitals participate in a virtual way, playing the role of a mediator. According to McConnell model, the value of the superexchange donor-acceptor coupling decreases exponentially with an increase in the number of bridging chain units. As for the LWR junction, the role of the donor and acceptor belongs to the electrodes, and the molecular wire serves as a mediator of electron transfer. The interelectrode tunnelling current shows an exponential drop with increasing of the number N of repeating chain units [14]. It can be shown that in the ohmic regime of the tunnelling charge transmission, the expression for the current has the form

$$I = I_{MC} e^{-\beta_N N} \quad (N \ge 2). \tag{6}$$

Here, the attenuation factor (per chain unit) reads



**Fig. 2.** The formation of the main superexchange-tunnelling pathway is due to the overlap of molecular orbitals localized on the structure units of the wire, as well as the overlap between terminal orbitals and surface atomic orbitals belonging to adjacent electrodes (*a*). Principal transmission gap  $\Delta E_s$  at strong localization (*b*) and strong delocalization (*c*) of molecular chain orbitals. An apparent rectangular barrier appears with strong delocalization (*c*).

$$\beta_N = \beta_{MC} = 2\ln\left(\Delta E_s / t_s\right),\tag{7}$$

where  $\Delta E_s$  and  $t_s$  are the key parameters of the superexchange model. The first parameter is associated with the transmission gap, which is defined as  $\Delta E_s = E_F - E_s > 0$  ( $\Delta E_s = E_s - E_F > 0$ ) for the hole (electron) tunnelling. Physically, the  $\Delta E$  corresponds to the energy distance between the position of the Fermi level of the electrode,  $E_F$ , and the position of the localized orbitals of the identical chain units,  $E_s = E_1 = E_2 = \ldots = E_N$ , which are involved in the formation of super-exchange coupling (Fig. 2, b). Typically, these frontier orbitals are HOMO or LUMO (highest occupied or lowest unoccupied orbitals, respectively). The  $t_s$  parameter characterizes the coupling between the neighbouring chain orbitals noted above. The pre-exponential factor

$$I_{MC} = Vg_0 \left( \Gamma_L \Gamma_R / t_s^2 \right), \tag{8}$$

where  $g_0 = e^2 / (\pi \hbar) \approx 77.4 \,\mu\text{S}$  is the unity conductance, contains quantities  $\Gamma_L$  and  $\Gamma_R$ , which are the broadening of the energy levels of the chain edge units. The broadenings are caused by the interaction of these units with the corresponding adjacent electrodes *L* and *R*. If *l* (in Å) is the wide size of structure unit of the chain, then the tunnelling width is d = Nl. Comparing the expressions (1) and (6), one can set  $I_c = I_{MC}$  and

$$\beta = \beta_N l^{-1} \,. \tag{9}$$

The advantage of the superexchange model is that the parameters used in it are directly related to the structural and energy characteristics of the molecular junction and, thus, have a clear physical meaning.

#### 2.3. Modified Superexchange Model

The difference between the modified superexchange model and the standard (McConnell's) model is the absence of restrictions on its key parameters  $\Delta E_s$  and  $t_s$ . As a result, instead of expression (7), the unbiased attenuation factor is obtained in the form [22, 23]

$$\beta_N = \beta_{MD} = 2 \ln \left[ \Delta E_s / 2t_s + \sqrt{\left( \Delta E_s / 2t_s \right)^2 - 1} \right].$$
(10)

As for the tunnelling current (in ohmic regime), according to recent results [17, 18], it reads

$$I = I_{MD} \Phi(\beta_N, N) \,. \tag{11}$$

Here,

$$\Phi\left(\beta_{N},N\right) = \frac{\sinh^{2}\beta_{N}}{\sinh^{2}\left[\left(N+1\right)\beta_{N}/2\right]}$$
(12)

is the attenuation function, while

$$I_{MD} = Vg_0 \left( \Gamma_L \Gamma_R / \Delta E_s^2 \right)$$
(13)

is the tunnelling current mediated by a single bridging unit. (Note that  $\Phi(\beta_N, 1) = 1.$ )

#### **3. RESULTS AND DISCUSSION**

The main goal of the work is to compare analytical expressions describing the tunnelling current-voltage characteristics in the framework of the most popular physical models. To do this, we consider the limiting cases resulting from the modified superexchange model. For this, we consider two types of the chains.

#### 3.1. Chain with Repeating One-Site Units

For such type of chains (*cf.* Fig. 3, *a*), the attenuation factors are given by the expressions (3), (7) and (10) for the barrier, standard superexchange and modified superexchange models, respectively. Let us take into account the fact that, subject to inequalities

$$\Delta E = \Delta E_s - 2t_s \ll 2t_s \tag{14}$$

and

$$\left(\Delta E_s / t_s\right)^2 \gg 1$$
, (15)

expression (10) has the following limit values,

$$\beta_{MD} = \begin{cases} \beta_{BR} l \text{ if } (\Delta E / 2t_s) \ll 1, \\ \beta_{MC} \text{ if } (\Delta E_s / 2t_s)^2 \gg 1. \end{cases}$$
(16)



Fig. 3. Geometric and energy position of the chain with repeating one-site (*a*) and two-site (*b*) structure units. On site energies and intersite couplings are denoted via  $E_s$ ,  $E_{a(b)}$  and  $t_s$ ,  $t_{a(b)}$ , respectively. Coupling to the electrodes are concentrated in the width parameters  $\Gamma_L$  and  $\Gamma_R$ .

It can be seen that the attenuation factors in both the Simmons barrier and the McConnell superexchange models are particular cases arising from the modified superexchange model. Thus, the inequalities (14) and (15) establish the limits of applicability of these models and their physical meaning. In particular, the McConnell model reflects the deep tunnelling process. As for the use of a rectangular barrier model, this makes sense only under specific condition (14), when the barrier height corresponds to gap  $\Delta E = \Delta E_s - 2t_s$  (cf. definition in Eq. (14) and Fig. 2, c). In this case, the effective mass is determined by the expression  $m^* = \hbar^2 / 2t_s l^2$  containing the key superexchange parameter  $t_s$  and the distance between neighbouring chain units l (cf. Figs. 2 and 3).

#### 3.2. Chain with Repeating Two-Site Units

Fundamental difference between this chain and a chain with repeating single-site units is the presence of two types of localized frontier MOs having energies  $E_a$  and  $E_b$ , and two types of intra-chain couplings,  $t_a$  and  $t_b$  (cf. Fig. 3, b). For definiteness, we will assume that contact with the electrodes is through sites a. In this case, the modified superexchange model leads to the following expression for the ohmic tunnel-ling current,

$$I = Vg_0 \frac{\Gamma_L \Gamma_R}{\Delta E_a^2} T_{\text{chain}} \left( E_F, N' \right).$$
(17)

The decrease in current with an increase in the number of two-site chain units N' is presented in chain transmission function

$$T_{\text{chain}}\left(E_F, N'\right) = \frac{\sinh^2(\Lambda/2)}{\sinh^2\left[(N'+1)\Lambda/2\right]}.$$
 (18)

The corresponding attenuation factor (per one two-site unit),

$$\Lambda = 2\ln\left(\alpha + \sqrt{\alpha^2 - 1}\right),\tag{19}$$

is controlled by the ratio

$$\alpha = \frac{\Delta E_a \Delta E_b - t_a^2 - t_b^2}{2t_a t_b} > 0$$
<sup>(20)</sup>

that includes two pairs of key superexchange parameters: the zero-bias transmission gaps  $\Delta E_{a(b)} = E_F - E_{a(b)}$  and the intersite couplings  $t_{a(b)}$ . It is easy to see that when converting a chain with two-site units into a chain with one-site units, *i.e.*, at  $t_a = t_b = t_s$ ,  $E_a = E_b = E_s$  and N = 2N' + 1 (cf. Figs. 3, a, b), we get the above results for the tunnel-

ling current, *i.e.*, the expressions (11) and (12). In particular, the relationship between attenuation factors looks like  $\Lambda = 2\beta_{MD}$ .

Consideration of limiting cases for the attenuation factor (19) shows that

$$\Lambda = \begin{cases} \Lambda_{BR} l_s = (2 / \hbar) \sqrt{2m_{eff}^* \Delta E} & \text{if } \left( \Delta E / t_{eff} \right)^2 \ll 1, \\ \Lambda_{MC} = 4 \ln \left( \Delta E_a \Delta E_b / t_a t_b \right) & \text{if } \Delta E_a \Delta E_b / \left( t_a + t_b \right)^2 \gg 1. \end{cases}$$
(21)

Here,  $\Lambda_{BR}$  and  $\Lambda_{MC}$  are the attenuation factors in the barrier and standard superexchange models. The parameters of the barrier model are defined as  $\Delta E = E_F - E_H$  and  $m_{eff}^* = \hbar^2 / 2t_{eff} l_s^2$  where

$$E_{H} = (1/2) \left[ E_{a} + E_{b} + \sqrt{\left(E_{a} - E_{b}\right)^{2} + 4\left(t_{a} + t_{b}\right)^{2}} \right]$$

and

$$t_{eff} = t_a t_b \Big/ \sqrt{\left(E_a - E_b\right)^2 + 4\left(t_a + t_b\right)^2}$$

are the energy of the delocalized HOMO of the chain and the apparent interunit coupling, respectively.

Note that, for both types of chains, the attenuation factors  $\beta_N$  and  $\Lambda$  have a similar analytical form. Therefore, presented in Fig. 4, the relationship between  $\Delta E_s / (2t_s)$  and  $\beta_N$  will be identical for the relationship between  $\alpha$  and  $\Lambda$ . It can be seen from the Fig. 4 that the barrier model



Fig. 4. The areas, in which barrier and standard superexchange models can work, are determined by the conditions  $\beta_N < 1.2$  and  $\beta > 3.5$ , respectively. The modified superexchange model can be used to analyse the tunnelling current in the region  $\beta_N > 0$  covering both of the above areas.

leads to results similar to those that follow from the modified superexchange model, if  $0<\beta_{\rm N}<1.2$  .

For standard superexchange models, a similar result is achieved at  $\beta_N > 3.5$ . This is reflected in Fig. 5, where the exponential dependence of the normalized tunnelling current across the chain of repeating single-site units,  $\xi = \xi(N)$ , is shown. It can be seen (Fig. 5, *a*) that, for the chain, where  $\Delta E_s \approx 3$  eV,  $t_s \approx 0.4$  eV and, thus,  $\beta_N \approx 4$ , the standard superexchange model leads to the same results as the modified superex-



Fig. 5. The exponential decrease in the tunnelling current through the molecular wire, described in terms of modified and standard superexchange models, as well as the barrier model. There is no match between the barrier and standard super-exchange models. Calculation of the value  $\xi = I / I_{|N=3} = \exp[(-\beta_N)(N-3)]$ , in which the attenuation factor  $\beta_N$  is given by the barrier model, Eq. (3), the standard superexchange model, Eq. (7) and the modified superexchange model, Eq. (10).

change model. This means that for bridging chains, where the unit-tounit couplings are weak, a deep tunnelling regime is realized. For parameters  $\Delta E_s \approx 4 \text{ eV}$ ,  $t_s \approx 1.9 \text{ eV}$ , when  $\beta_N \approx 0.7$ , there is a coincidence of the results presented by the barrier and the modified superexchange models (Fig. 5, b). This is due to the fact that, for such key superexchange parameters, the height of the apparent tunnelling barrier is rather small ( $\Delta E \approx 0.2 \text{ eV}$ ) and, therefore, the approximation (14) is true. At the same time, if  $\Delta E_s \approx 5 \text{ eV}$ ,  $t_s \approx 1.6 \text{ eV}$ , then  $\beta_N \approx 3.12$ . With this attenuation factor, the results of both the barrier and standard superexchange models differ from the results following from a more rigorous modified superexchange model (compare the Figs. 4 and 5, c).

#### **4. CONCLUSIONS**

In the present work, a comparison is made of the physical models used to analyse the ohmic current-voltage characteristics of molecular wires. Although simple analytical expressions obtained in the framework of the Simmons barrier model or the McConnell superexchange model lead to an exponential decrease in the tunnelling current with increasing wire length, the application of each model, as we have shown, is limited by conditions (14) and (15). This can also be clearly seen from Figs. 4 and 5. A more complete description is given by the modified superexchange model, in which the restrictions on the relation between the key parameters  $\Delta E_s$  and  $t_s$  are removed. The absence of these restrictions allowed us to consider the limiting cases of the formation of a tunnel transmission and show that the barrier and standard superexchange models act as particular manifestations of tunnelling through bridging chains. In this case, the transmission simulates tunnelling through a rectangular barrier when the HOMO level of the chain is close to the Fermi level of the electrode (see condition (14)). Otherwise, that is realized with a weak coupling between the units (see condition (15)), the transmission looks like deep tunnelling. It is important to note that the results obtained are valid for a chain with one-site units as well as for more complex chains, which are composed of two-site units. We also note the results related to the evaluation of the pre-exponential factor  $I_c$  (1), which characterizes the contact of the electrodes with the molecular wire. The widely used simple Simmons barrier model cannot be used for this purpose, because according to the Eq. (4), it leads to a nonphysical result in the limit  $d \rightarrow 0$ . The modified superexchange model shows that the tunnelling length dependence on N covers the interior part of the wire, that is the minimum chain length is N = 1 so  $d_{\min} = l(l_s)$  (Figs. 2 and 3). Actually, however, the exponential dependence of the tunnelling current on N is determined by the attenuation function  $\Phi(\beta_N, N)$  (see Eqs. (11) and (12)). For instance, for  $\beta_N = 1$  one obtains  $\hat{\Phi}(\hat{\beta}_N, \hat{N}) \simeq \exp(-\beta_N N)$  for

N > 2 while, for  $\beta_N = 0.7$ , the same behaviour is observed at N > 4. This circumstance must be taken into account, when analysing the current-voltage characteristics of molecular wires.

# ACKNOWLEDGMENTS

Author acknowledges the support by the N.A.S. of Ukraine *via* project 0116U002067.

## REFERENCES

- 1. A. Aviram and M. Ratner, *Molecular Electronics: Science and Technology* (New York: New York Academy of Sciences: 1998).
- 2. Introducing Molecular Electronics (Eds. G. Cuniberti, G. Fagas, and K. Richter) (Berlin: Springer: 2005).
- 3. J. C. Cuevas and E. Scheer, *Molecular Electronics: an Introduction to Theory and Experiment*. 2<sup>nd</sup> Edition (Singapore: World Scientific: 2013).
- 4. R. M. Metzger, *Chem. Rev.*, **115**, No. 11: 5056 (2015); https://doi.org/10.1021/cr500459d.
- L. Venkataraman, J. E. Klare, I. W. Tam, C. Nickolls, M. S. Hybertsen, and M. L. Steigerwald, *Nano Letters*, 6, No. 3: 458 (2006); https://doi.org/10.1021/nl052373+.
- 6. N. Koch, Chem. Phys. Chem., 8, No. 10: 1438 (2007); https://doi.org/10.1002/cphc.200700177.
- D. Xiang, X. Wang, Ch. Jia, T. Lee, and X. Guo, *Chem. Rev.*, 116, No. 7: 4318 (2016); https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00680.
- 8. V. B. Engelkes, J. M. Beebe, and C. D. Frisbie, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, No. 43: 14287 (2004); https://doi.org/10.1021/ja046274u.
- F. C. Simeone, H. J. Yoon, M. M. Thuo, J. R. Barber, B. Smith, and G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, No. 48: 18131 (2013); https://doi.org/10.1021/ja408652h.
- E. Wierzbinski, X. Yin, K. Werling, and D. H. Waldeck, J. Phys. Chem. B, 117, No. 16: 4431 (2013); https://doi.org/10.1021/jp307902v.
- M. Baghbanzadeh, C. M. Bowers, D. Rappoport, T. Zaba, L. Yuan, K. Kang, K.-C. Liao, M. Gonidec, P. Rothemund, P. Cyganik, A. Aspuru-Guzik, and G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, No. 22: 7624 (2017); https://doi.org/10.1021/jacs.7b02770.
- 12. J. G. Simmons, J. Appl. Phys., 34, No. 6: 1793 (1963); https://doi.org/10.1063/1.1702682.
- 13. H. M. McConnel, J. Phys. Chem., 35, No. 2: 508 (1961); https://doi.org/10.1063/1.1731961.
- 14. M. A. Rampi and G. M. Whitesides, *Chem. Phys.*, **281**, Nos. 2–3: 373 (2002); https://doi.org/10.1016/S0301-0104(02)00445-7.
- 15. J. Jortner, M. Bixon, A. A. Voityuk, and N. Rösh, *J. Phys. Chem.*, **106**, No. 33: 7599 (2002); https://doi.org/10.1021/jp014232b.
- 16. E. G. Petrov, Ya. R. Zelinskyy. V. May, and P. Hänggi, J. Chem. Phys., 127: 084709 (2007); https://doi.org/10.1063/1.2768521.

- 17. E. G. Petrov, *JETP Lett.*, **108**, No. 5: 302 (2018); https://doi.org/10.1134/S0021364018170101.
- 18. G. Petrov, *Phys. Status Solidi B*, **256**, No. 11: 1900092 (2019); https://doi.org/10.1002/pssb.201900092.
- 19. F. Chen, X. Li, J. Hihath, Z. Huang, and N. Tao, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, No. 49: 15874 (2006); https://doi.org/10.1021/ja065864k.
- X. D. Cui, A. Primak, X. Zarate, J. Tomfohr, O. F. Sankey, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, L. A. Nagahara, and S. M. Lindsay, *J. Phys. Chem. B*, 106, No. 34: 8609 (2002); https://doi.org/10.1021/jp0206065.
- Y. Zang, S. Ray, E.-D. Fung, A. Borges, M. H. Gartner, M. L. Steigerwald, G. Solomon, S. Patil, and L. Venkataman, J. Am. Chem. Soc., 140, No. 41: 13167 (2018); https://doi.org/10.1021/jacs.8b06964.
- 22. V. Mujica, M. Kemp, and M. Ratner, *J. Chem. Phys.*, **101**, No. 8: 6856 (1994); https://doi.org/10.1063/1.468315.
- E. G. Petrov, I. S. Tolokh, A. A. Demidenko, and V. V. Gorbach, *Chem. Phys.*, 193, No. 3: 237 (1995); https://doi.org/10.1016/0301-0104(95)00426-0.

© 2020 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 71.35.Ee, 73.20.Mf, 73.21.La

# Spatially Indirect Excitons' Spectroscopy in Germanium Quantum Dots

S. I. Pokutnyi

O. O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, N.A.S. of Ukraine, 17, General Naumov Str., UA-03164 Kyiv, Ukraine

As shown, taking into account the centrifugal energy in the Hamiltonian of an exciton with spatially separated electron and hole (the hole moves in the germanium quantum dot, and the electron is localized over the spherical interface of the silicon matrix-quantum dot) leads to the appearance of quasistationary states in the zone of surface exciton states, which transform into stationary states with increasing quantum dot radius. As determined, the absorption spectra of the nanosystem interband consist of energy bands, which are formed by electron transitions between quasi-stationary and stationary states, and the intraband absorption spectra consist of zones formed by electron transitions between stationary states.

Показано, що врахування відцентрової енергії в Гамільтоніяні екситона з просторово розділеними електроном і діркою (дірка рухається у квантовій точці германію, а електрон локалізується над сферичною поверхнею поділу квантова точка-матриця кремнію) приводить до появи квазистаціонарних станів у зоні поверхневих екситонних станів, які з ростом радіюса квантової точки переходять у стаціонарні стани. Встановлено, що спектри міжзонного поглинання наносистеми складаються з енергетичних зон, утворених електронними переходами між квазистаціонарними та стаціонарними станами, а спектри внутрішньозонного поглинання складаються із зон, які формуються електронними переходами між стаціонарними станами.

**Key words:** indirect excitons, quasi-stationary states, quantum dots.

Ключові слова: непрямі екситони, квазистаціонарні стани, квантові точки.

(Received 10 December, 2019)

# **1. INTRODUCTION**

Ge/Si heterostructures with germanium quantum dots (QDs) are of the second type of heterostructures. Inside them, the main electron level is located in the silicon matrix, and the main hole level is in the germanium QD. When studying the optical properties of Ge/Si nanosystems with germanium QDs, experimental work [1] was the first to reveal the spatial separation of electrons and holes, as a result of which electrons were localized above the QD surface, and holes moved into QDs. The transition between such states was indirect in space. In experimental studies [1, 2], it was established that, in nanosystems consisting of germanium QDs located in silicon matrices, the excitation of spatially indirect excitons (SIE) is possible.

In Ref. [3], heterostructures, which are linear germanium QD chains on silicon substrates, were obtained using the method of electron beam lithography. The average radii of QD of germanium did not exceed 30 nm. In Ge/Si heterostructures with germanium QDs, it was established in experimental works [1, 2] that low-temperature optical absorption and photoluminescence spectra were caused by interband electron transitions from the valence band of germanium QD to the conduction band of the silicon matrix. The photoluminescence signal of nanostructures in the infrared spectral region 0.20-1.14 eV was observed up to room temperature [1, 2].

The theory predicts that exciton containing a hole in QD volume and electron localized above outer spherical interface (QD-silicon matrix), has the binding energy two orders of magnitude higher than exciton in appropriate bulk semiconductors [4, 5]. Electron and the hole are separated by centrifugal potential, as well as polarization interaction with curved interface (QD-silicon matrix) [5]. The energy spectrum of this exciton depends on QD size [5]. Due to low electron and hole wave function overlap, an SIE shows the long lifetime [1, 2].

## 2. THEORETICAL DETAILS

# 2.1. The Energy Spectrum of a Spatially Indirect Exciton in a Nanosystem

Quantitative estimation of the QD size corresponding to various exciton states can be carried out using the real nanosystem [1–3] containing the germanium QD with a radius *a* and permittivity  $\varepsilon_2 = 16.3$ , in silicon matrix with  $\varepsilon_1 = 11.7$ . In this nanosystem, a hole with effective mass  $(m_h / m_0) = 0.39$  moves in QD volume, and electron with effective mass  $(m_e / m_0) = 0.98$  moves in silicon matrix  $(m_0$  is free electron mass),  $r_e$  and  $r_h$  are electron and hole distances from the QD centre [4, 5]. In nanosystem, the main electronic level is located in silicon matrix, and the main hole level is in the QD. The energy of electron-hole Coulomb interaction and energy polarization interaction causes localization of the electron in a potential well above the surface of the QD [4–8]. For simplicity, we assume that a hole h with effective mass  $m_h$  is located at the QD centre (with  $r_h = 0$ ), and an electron e with effective mass  $m_e$  is localized over the spherical surface of the QD in the silicon matrix ( $r_e = r$  is distance of the electron e from the QD centre).

In the model of quasi-zero-dimensional nanosystem within the framework of the effective-mass approximation, the Hamiltonian of the SIE takes the form [6]:

$$H(r,a) = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{ex}} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu_{ex}r^2} - \frac{e^2}{\tilde{\varepsilon}r} - \frac{e^2\beta a^3}{\varepsilon_1 r^2 \left(r^2 - a^2\right)} + \frac{e^2\beta}{\varepsilon_2 a} + E_g,$$
(1)

where the first term is the kinetic energy operator of the SIE,  $\mu_{ex} = m_e m_h / (m_e + m_h)$  — reduced mass of the SIE, the second term describes the centrifugal energy of the SIE (where  $L^2 = l(l+1)$ , l = 0, 1, 2, ... — orbital quantum number of an electron), the third term describes the energy of electron-hole Coulomb interaction, the fourth and fifth terms describes the energy of the polarization interaction of an electron and a hole with a QD surface,  $\tilde{\varepsilon} = 2\varepsilon_1\varepsilon_2 / (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)$  is the permittivity of the nanosystem,  $\beta = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) / (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)$  is the nanosystem parameter,  $E_a$  is the bandgap energy of the silicon matrix.

To estimate the energy spectrum of the ground state of an exciton (n = 1, l), a variational method was used. The average value of the Hamiltonian (1) SIE on hydrogen-like wave functions is obtained in [6]:

$$E_{1,l}(a, j_{l}(a)) = \langle R_{1,l}(r) | H(r, a) | R_{1,l}(r) \rangle, \qquad (2)$$

where

$$R_{1,l}(r) = A_l(r-a)^l \exp\left(-j_l(r-a) / a\right),$$
(3)  
$$A_{1,l}^2 = (2j_l / a)^{3+2l} \left(4(2l)! j_l^2 + 4(2l+1)! j_l + (2l+2)!\right)^{-1},$$

are the hydrogen-like radial wave functions,  $j_l(a)$  is variational parameter. From the results of a variational calculation of the energy y  $E_{1,l}(a)$ (2) of the ground state of the SIE, it follows that, in contrast to excitons in a bulk material when radius of QD *a* increased, starting from the size

$$a_{c}^{*}(1,l) \leq a \leq a_{c}(1,l),$$
 (4)

the band of exciton quasi-stationary states appears above the bottom of

the conduction band of the silicon matrix. With a further increase of QD radius,

$$a > a_{c}(1,l) > a_{c}^{*}(1,l),$$
 (5)

the quasi-stationary states become the stationary states in the band gap of the silicon matrix [6]. The critical QD radii for these states  $(n = 1, l \le 3)$  have corresponding values [6]:  $a_c(1, l) = 8.04$  nm; 11.1 nm;  $15.5 \text{ nm}; a_{c}(1, l) = 6.54 \text{ nm}; 8.35 \text{ nm}; 11.95 \text{ nm}; 17.34 \text{ nm}.$ 

The results shown that upper boundary of the quasi-stationary states band  $E_{1,l}^{\max}(a)$  takes the maximum value for (n = 1, l = 3), and  $E_{1,l=3}^{\max}(a = a_c^*(1, l = 3)) \cong 248.4 \text{ meV}$ . In the interval

$$a \ge \tilde{a}_{c}(1,l) = 20.8 \text{ nm},$$
 (6)

exciton stationary states  $E_{1,l}(a)$  (2) approach to the states of 2D SIE localized close to flat interface (germanium-silicon) [6]. The energy of this exciton [6-8] is equal to:

$$E_{1,l}(a) = -E_{ex}^{2D}, \ E_{ex}^{2D} = 2\hbar / \mu_{ex} \left(a_{ex}^{2D}\right)^2, \tag{7}$$

where  $E_{ex}^{2D} = 82$  meV is the binding energy of 2D SIE. The 2D SIE Bohr radius is defined as

$$a_{ex}^{2D} = \tilde{\varepsilon} \left( m_0 / \mu_{ex} \right) \left( \hbar^2 / m_0 e^2 \right), \tag{8}$$

where  $a_{ex}^{2D} = 2.6 \text{ nm}$ . Thus, the ground state (n = 1) of SIE energy spectrum  $E_{1,l}^{\max}(a)$  is formed by stationary states band with  $\Delta E = E_{ex}^{2D} = \hbar \omega_{ex}^{2D} = 82 \text{ meV}$ width and quasi-stationary states band with  $\Delta E = E^{\max} = 248.4 \text{ meV}$ width. It means that SIE energy spectrum is limited by -82 meV and 248.4 meV relatively to silicon matrix conduction band bottom. It clearly depends on the size of the QD and contains a finite number of exciton states (n = 1, l = 0, 1, 2, 3) that contribute to the formation of the nanosystem light absorption spectrum discussed in [6].

#### **3. RESULTS AND DISCUSSION**

Using the present model of a Ge/Si heterostructure with germanium QDs, it was shown [5] that interband and interband transitions between SIE states caused significant radiation in the infrared region of wavelengths in the energy range ( $\leq 330$  meV). This energy range ( $\leq 330$ meV) was contained in the spectral region 0.20-1.14 eV, which was observed in experiments [1-3]. Therefore, the present model of the Ge/Si heterostructure with germanium QDs partially explains the experi-

mental results [1-3].

It should be noted that SIE lifetime depends on the tunnelling rate of an electron and a hole through the potential barrier of QD-medium interface, and it can be expected that, varying the parameters of nanosystem materials, the SIE lifetime also changes.

The nature of the appearance of the zone of surface states of the exciton is described in a nanosystem containing germanium QD grown in the silicon matrix [5–8]. It is found that, with growth of the QD radius starting from the value of a greater than some critical radius of the quantum dot  $a_c^*(1, l)$ , quasi-stationary states first appear, which are converted into stationary states with increasing QD radius *a* (5).

#### 4. CONCLUSION

Quasi-stationary and stationary states form a zone of surface states of the exciton. Stationary states of the exciton in the nanosystem are located in the bandgap of the silicon matrix [5, 6]. They are bounded below by the level, which characterizes the ground state binding energy of a two-dimensional exciton. Quasi-stationary states of the exciton are located in the conduction band of the silicon matrix [6]. They are bounded from above by the boundary of the spectrum  $E_{1,l}^{\max}(a)$  Mechanisms underlying the formation of the interband and intraband absorption (emission) spectra in a nanosystem are proposed. It is shown that spectra of interband absorption (emission) consist of energy bands that are formed by electron transitions between quasi-stationary and stationary states, and intraband absorption spectra consist of zones that appear due to electron transitions between stationary states [5-10].

## REFERENCES

- A. I. Yakimov, A. V. Dvurechensky, and A. I. Nikiforov, *JETP Lett.*, 73, No. 10: 529 (2001); https://doi.org/10.1063/1.5049165.
- A. I. Yakimov, A. V. Dvurechensky, and N. P. Stepina, *JETP*, 92, No. 3: 500 (2001); https://doi.org/10.1134/1.1364747.
- J. V. Smagina, A. V. Dvurechensky, and V. A. Seleznev, Semiconductors, 49, No. 6: 749 (2015); https://doi.org/10.1134/S1063782615060238.
- 4. S. I. Pokutnyi, Semiconductors, 41, No. 11: 1323 (2007); https://doi.org/10.1134//S1063782607110097.
- 5. S. I. Pokutnyi, *Low Temp. Phys.*, **42**, No. 12: 1151 (2016); https://doi.org/10.1063/1.4973506.
- 6. S. I. Pokutnyi, *Low Temp. Phys.*, 44, No. 8: 819 (2018); https://doi.org/10.1063/1.5049165.
- 7. S. I. Pokutnyi, Semiconductors, 47, No. 6: 791 (2013); https://doi.org/10.1134/S1063782613060225.
- 8. S. I. Pokutnyi, Technical Physics Letters, 39, No. 3: 233 (2013);

#### S. I. POKUTNYI

- https://doi.org/10.1134/S1063785013030139.
- V. P. Dzyuba, S. I. Pokutnyi, and Y. N. Kulchin, J. Phys. Chem. C, 123, 9. No. 42: 26031 (2019); https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08892. S. I. Pokutnyi, *Semiconductors*, **53**, No. 16: 1 (2019);
- 10. https://doi.org/10.1134/S1063782619120212.

PACS numbers: 61.05.cp, 61.43.Gt, 68.37.Hk, 68.70.+w, 78.30.-j, 81.07.Wx, 82.80.Pv

# Influence of SiC Production Temperature on Its Physicochemical Characteristics

T. Tkachenko<sup>1</sup>, V. Yevdokymenko<sup>1</sup>, D. Kamenskyh<sup>1</sup>, V. Povazhny<sup>1</sup>, M. Filonenko<sup>2</sup>, V. Kremenetskii<sup>3</sup>, V. Vakhrin<sup>4</sup>, and V. Kashkovsky<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, N.A.S. of Ukraine, 50, Kharkivske Shose, UA-02160 Kyiv, Ukraine
<sup>2</sup>National Pedagogical Dragomanov University, 9, Pyrohov Str., UA-01601 Kyiv, Ukraine
<sup>3</sup>Technical Centre, N.A.S. of Ukraine, 13, Pokrovska Str., UA-04070 Kyiv, Ukraine
<sup>4</sup>LLC 'Polycrystal', 10/10, Prof. Podvysots'ky Str., Office 60, UA-01103 Kyiv, Ukraine

Silicon carbide, due to unique physicochemical properties (thermal and chemical stability, oxidation and corrosion resistance, high hardness, resistance to radiation damage), is used to produce oxygen-free ceramics, semiconductors, Schottky diodes, UV sensors, covering of the spaceship hull, and for the fusion reactor wall. Dependent on the way and obtaining condition, some properties of the silicon carbide are changed. In this paper, SiC with morphologies of both particles and whiskers is grown by a direct carbothermal reduction for a shorter holding time of 1 h at 1400–1900°C. Effects of process conditions on the phase composition and morphology of the samples are investigated using XRF, XRD, FTIR–ATR and SEM–EDS, respectively. The XRD results show that the final product is identified as  $\beta$ -SiC having lattice parameter a = 4.3365-4.3575 Å that is in close agreement with the reported value of 4.3589 Å. The thickness of the SiC whiskers is increased with the growth of temperature. The results obtained also show that the characteristics of the synthesised SiC particles strongly depend on the heat-treatment conditions.

Карбід кремнію завдяки своїм унікальним фізико-хемічним властивостям (термо- та хемічній стійкості, стійкості до окиснення та корозії, високій твердості, радіяційній стійкості) застосовується для виготовлення безкисневої кераміки, напівпровідників, діодів Шотткі, УФ-датчиків, покриття

#### 670 T. TKACHENKO, V. YEVDOKYMENKO, D. KAMENSKYH et al.

корпусів космічних кораблів і при виготовленні стінок термоядерних реакторів. Залежно від способу й умов одержання деякі властивості карбіду кремнію змінюються. У цій роботі вирощували SiC як у вигляді частинок, так і віскерів шляхом прямої карботермальної синтези із часом контакту в 1 год. при 1400–1900°С. Вплив умов процесу на фазовий склад і морфологію зразків досліджували з використанням, відповідно, рентґенофлюоресцентної аналізи, РФА, інфрачервоної спектральної аналізи Фур'є із перетворенням і СЕМ–ЕДА. Результати РФА показали, що кінцевий продукт був ідентифікований як  $\beta$ -SiC, що має параметер ґратниці a = 4,3365-4.3575 Å, що узгоджується з літературним значенням 4,3589 Å. Товіцина віскерів SiC збільшувалася зі зростання температури. Одержані результати також показали, що характеристики синтезованих частинок SiC сильно залежать від умов термічного оброблення.

**Key words:** silicon carbide, carbothermal reduction, silicon dioxide, whiskers, heat treatment conditions.

Ключові слова: карбід кремнію, карботермічне відновлення, діоксид кремнію, віскери, умови термічного оброблення.

(Received 4 December, 2019)

## **1. INTRODUCTION**

Silicon carbide due to its unique properties (high melting point, chemical and radiation resistance) has been widely used in the nuclear industry, microelectronics, as an abrasive material with high microhardness, in the jewellery industry, for the manufacture of refractories, in the contexture of composite materials, for melting silicon technical purity and so on [1, 2]. The operation, in many cases, in the extreme conditions of modern devices (in particular, radio electronics) puts more severe conditions on the relevant products and, above all, on increasing their efficiency. Devices made of silicon carbide are capable of operating efficiently under high temperatures (up  $600^{\circ}$ C) under conditions of high ionizing radiation [3].

There are approximately 250 crystalline forms of silicon carbide (polytype) compounds having similar crystalline structures [4]. The mechanism of formation and thermodynamic stability of different polytypes have not been fully investigated and depend on the temperature conditions, the amount and nature of the impurities, the nature of the gas atmosphere in which the synthesis is carried out, the conditions for the kinetic growth of a single crystal of silicon carbide [5].

The unique properties of silicon carbide lead to an intensive search for ways to improve the technological aspects of both obtaining the original material and the final product with the necessary physical and chemical properties. It should be emphasised that publications of recent years are focused on fundamental and applied aspects, which are aimed at the development of existing developments in silicon carbide and, in particular, the mechanism of its production, the speed of the stages of synthesis reactions, the influence of various factors on the formation of the final product, *etc.* [2, 6–12]. The aim of our work was the investigation of heat treatment on the silicon carbide obtaining.

#### 2. EXPERIMENTAL DETAILS

High pure SiO<sub>2</sub> was obtained in our department by the method described in [13]. Activated carbon was purchased from Farmak, Ukraine. They were mixed to uniformity, and the mixture was placed at the bottom of a graphite crucible. The air-dried mixture was converted to silicon carbide in VCI-3.5 furnace under a vacuum and argon atmosphere. The configuration of the reaction oven is shown in Fig. 1. After the evacuation of furnace chamber to about 950 mbar, argon gas was introduced at a flowing rate range of 6-12 l/h during the overall experiment. Silica and carbon were converted into SiC at different reaction temperatures 1400–1900°C for 1 hour using a one-step heating cycle in a furnace with the heating of  $10^{\circ}$ C/min. After the reaction, the temperature was allowed to cool down to room temperature with a controlled cooling of 20°C/min. The products were purified by treating at 800°C in intervals of 30 min muffle oven in the air to remove residual carbon. Obtained SiC exhibited a colour varying from grey to light green, which was related to the temperatures of synthesis.

Silicon and other components in raw materials and obtained carbides were analysed by Expert 3L XRF analyser. The scanning electron microscopy (SEM) images were taken using JSM e 6490LV JEOL micro-



Fig. 1. Configuration of the reaction oven.

scope working at 20.0 kV with energy dispersion spectroscopy (EDS, attached to the SEM). The phase identification of the products was examined by under x-ray diffraction (XRD) using a MiniFlex 300/600 diffractometer (Rigaku, Japan). The diffraction patterns were recorded using Cu $K_{\alpha}$  radiation ( $\lambda = 1.5418$  Å), the operating voltage of 40 kV and current of 15 mA. XRD pattern of samples was obtained in the 20 range between 10° and 85° with a step of 0.02°. FTIR analysis of the obtained MCC was performed using IRAffinity-1S FTIR spectrometer (Shimadzu, Japan) equipped with a Quest ATR Diamond GS-10800X (Specac, UK) within the wavenumber range of 4000 to 400 cm<sup>-1</sup>. The porous properties of the prepared carbides were characterized using N<sub>2</sub> adsorption at -195.8°C on a specific surface area and porosity analyser Nova 1200e (Quantachrome, USA).

#### **3. RESULTS AND DISCUSSION**

Major mineral and trace elements in raw materials and prepared carbides at different temperatures were determined via XRF (Table 1). Initial silica was high pure (SiO<sub>2</sub> content—99.994% mass.). Draws at-

Elements, % (mass.)	${ m SiO}_2$	С	SiC					
			1400°C	1500°C	1600°C	1700°C	1800°C	1900°C
Al		1.45						
$\mathbf{Si}$	46.74	11.80	46.20	68.34	69.95	70.04	70.04	70.04
Р		5.54						
$\mathbf{S}$		1.90						
Κ		6.75						
Ca		29.95	0.77	0.63				
Ti		0.48						
Mn		0.17						
Fe	ppm 39	2,79	0.06	0.05				
Ni		ppm 320						
Cu		$\operatorname{ppm}374$						
$\mathbf{Zn}$		0.11						
$\mathbf{Sr}$		0.06						
$\mathbf{Zr}$		ppm $35$	ppm 14	ppm 10		ppm 7	ppm 9	$ppm \ 12$
Mo		ppm 67						
Ba		0.09						

TABLE 1. XRF analysis of raw materials and obtained SiC.

tention to the essential content of various elements in the initial carbon material. However, they are part of the ash residue, which is only 1.32% mass. The final products contain only major mineral Si, and not more than 0.1% of the trace Ca, Fe and several ppms Zr.

Figure 1 shows the XRD pattern of the initial silica and prepared SiC at different reacting temperatures. The x-ray diffractogram of the powdered silicon shows characteristic features of amorphous materials (Fig. 2). With the increase of temperature, the peak intensity of  $\beta$ -SiC in the reduced samples became stronger, corresponding to the decrease



Fig. 2. XRD patterns of initial SiO<sub>2</sub> (1) and obtained carbides for 1 h at different temperatures:  $2-1400^{\circ}$ C,  $3-1500^{\circ}$ C,  $4-1600^{\circ}$ C,  $5-1700^{\circ}$ C,  $6-1800^{\circ}$ C,  $7-1900^{\circ}$ C.

TABLE 2. Crystallographic data of 3C-SiC.

Data	1400°C	1500°C	1600°C	1700°C	1800°C	1900°C
Chemical formula	$\mathrm{SiO}_2$	$\rm SiC/SiO_2$	$\rm SiC/SiO_2$	SiC	SiC	SiC
Concentration, $\%$	100	79/21	94/6	100	100	100
Crystal system		Cubic/ /Tetragonal	Cubic/ /Tetragonal	Cubic	Cubic	Cubic
Space group		216: $F$ -43 $m$ /	216: $F$ -43 $m/$	216:	216:	216:
Space group		/92: P41212	/92: P41212	F-43m	F-43m	F-43m
Lattice						
parameters, Å						
a		4.3365/4.9636	4.3365/4.9636	4.3415	4.3477	4.3575
b		4.3365/4.9636	4.3365/4.9636	4.3415	4.3477	4.3575
С		43365/6.9223	4.3365/6.9223	4.3415	4.3477	4.3575
L, nm		11.48	11.86	11.98	29.47	22.17

of silica peaks intensities. XRD analysis of the obtained carbides at 1500°C and 1600°C revealed that the product powder was mainly  $\beta$ -SiC together with a small fraction of  $SiO_2$  (Table 2). In the samples subjected to reduction until 1700°C, only  $\beta$ -SiC was present. Prepared SiC particles have the same five characteristic diffraction peaks  $(2\theta = 35.56^{\circ}, 41.06^{\circ}, 60.06^{\circ}, 71.84^{\circ} \text{ and } 75.64^{\circ})$  in the XRD patterns, confirming the pure 3C-SiC phase. A minor shift observed in the peak for 3C-SiC phase is caused by an increase in the lattice parameter a due to an increase in temperature (Table 2). The value of a obtained at 1900°C is in close proximity to the standard value (a = 4.3589 Å) (JCPDS: 29-1129). The strong and sharp diffraction peaks indicate that the products are highly crystalline. The average crystallite sizes (L) of the heat-treated samples calculated from the Selyakov–Scherrer equation by selecting the maximum intensity peak observed at  $2\theta = 35.65^{\circ}$  for 3*C*-SiC are listed in Table 2. Since the sample obtained at 1400°C was substantially amorphous in nature, no attempt was made to evaluate the crystallite size. The existence of a small peak at  $2\theta = 34^{\circ}$  in the diffractogram for the reduction of the sample higher than 1500°C might be assigned to the diffraction of the crystal plane of  $\alpha$ -SiC. However, no other  $\alpha$ -SiC reflections are observed. A small peak  $(2\theta = 34^\circ)$  can be ascribed to the stacking faults within the 3C-SiC structure (JCPDS: 29-1129) [5].

The FTIR spectrum of initial  $SiO_2$  and obtained carbides is shown in Fig. 3. The spectrum of the raw material shows typical adsorption



Fig. 3. FTIR spectra of initial  $SiO_2$  (1) and obtained carbides for 1 h at different temperatures: 2-1400°C, 3-1500°C, 4-1600°C, 5-1700°C, 6-1800°C, 7-1900°C.

bands at 1074, 800 and 457 cm<sup>-1</sup>. The vibrations' peaks are assigned to Si-O-Si asymmetric and Si-O symmetric stretching modes [14] and the bending mode Si-O-Si as a weak band [15], respectively.

In Figure 3, it can be observed that synthesized SiC at  $1400-1500^{\circ}$ C have FTIR peak at 795 and 783 cm<sup>-1</sup> corresponded to Si-C symmetric stretching vibration and peaks near 1074 and 457 cm<sup>-1</sup> indicating the existence of SiO<sub>2</sub>. As also indicated by both FTIR and XRD analysis, the SiC obtained at 1500°C contains a very small amount of silicon di-



Fig. 4. SEM micrographs at various magnification of obtained carbides at different temperatures: a-c-1400°C, d-f-1500°C, g-i-1600°C, j-l-1700°C, m-o-1800°C, p-r-1900°C.

oxide. At 1600°C and higher temperatures, it is found that the Si–O–Si stretching and anti-stretching vibration peaks have disappeared, which signifies complete transformation  $SiO_2$  to SiC.

The SEM images of the all synthesized SiC at various magnifications are compared in Fig. 4, and these were verified to be SiC particles by EDS (Fig. 5). The EDS results further confirm the formation of a SiC and are in good agreement with the XRF, XRD and FTIR–ATR analysis. Moreover, it is clear that samples are composed of SiC crystals together with SiC whiskers that are homogenously distributed and randomly oriented. At lower temperature 1500°C, because of the lower reaction rate, SiC whiskers were rare, as shown in Fig. 4, d-f. However, whiskers were generally a few micrometres in length and 60–200 nm in diameter. The diameter of the whiskers increased with increasing temperatures. It is unambiguous that SiC whiskers were formed at 1500– 1900°C, while the lengths decrease and quantities increase with the



Fig. 5. EDS analysis of obtained carbides at different temperatures:  $a = 1400^{\circ}$ C,  $b = 1500^{\circ}$ C,  $c = 1600^{\circ}$ C,  $d = 1700^{\circ}$ C,  $e = 1800^{\circ}$ C,  $f = 1900^{\circ}$ C.

Obtained at, °C	$S_{ m BET}$ , ${ m m}^2/{ m g}$	$V_t$ , cm <sup>3</sup> /g	D, nm
1400	4.3	0.013	3.30
1500	11.5	0.031	5.84
1600	11.0	0.023	3.32
1700	3.1	0.006	6.78
1800	1.8	0.004	20.12
1900	4.1	0.005	4.56

**TABLE 3.** Specific surface area,  $S_{\text{BET}}$ , total pore volume,  $V_t$ , and pore dimensions, D, of the samples.

rise in temperature (Fig. 4, d-s). These depend on the reaction pathway for the SiC formation [16]. Obviously, the coating surface is very rough, and some cracks and holes can be found too, indicating the formation of a porous structure. These defects offer the diffusion channels for oxygen to attack the substrate and may lead to the degradation of the oxidation protective ability of the coating. As per the EDS of the area shown in Fig. 5, c-f, the main elements of the layer are Si, C and O, which indicates that SiC has been oxidized [17] or a small amount of unreacted silica remained [18]. The presence of Pt in the EDS spectra is the signature of Pt grid used for mounting the powder samples.

Table 3 provides data on the specific surface area (BET), total pore volume and pore dimensions of the samples obtained at 1400–1900°C. It can be seen that with increasing temperatures samples have a wide range of pore dimensions and thus low specific surface area.

#### **4. CONCLUSION**

 $\beta$ -Silicon carbide particles and whiskers were prepared by direct carbothermal reduction of bio-SiO<sub>2</sub> and activated carbon. In addition, the mixture was heat treated at various temperatures. The minimum temperatures that the mixture was almost converted to silicon carbide for a shorter holding time of 1 h was 1700°C. EDX analysis of obtained particles and whiskers observed by SEM confirms the presence of Si and C, indicating the presence of SiC.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

The catalytic experiments and laboratory installation assembling have been funding by Target Complex Program of Scientific Research of N.A.S. of Ukraine from the development of scientific principles of rational use of natural resource potential and sustainable development, project 14, 2015–2019.

## REFERENCES

- 1. Y. P. Simonenko, Novyye Podkhody k Sintezu Tugoplavkikh Nanokristallicheskikh Karbidov i Oksidov i Polucheniyu Ul'travysokotemperaturnykh Keramicheskikh Materialov na Osnove Diborida Gafniya [New Approaches to the Synthesis of Refining Nanocrystalline Carbides and Oxides and Production of Ultra-Temperature Ceramic Materials Based on Hafnium Diboride] (Disser. for Dr. Chem. Sci.) (Moscow: N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, R.A.S.: 2016) (in Russian).
- V. A. Karelin, A. N. Strashko, A. V. Sazonov, and A. V. Dubrovin, *Resource-Efficient Technologies*, 2: 50 (2016); https://doi.org/10.1016/j.reffit.2016.06.002.
- 3. M. Usman, *Impact of Ionizing Radiation on 4H-SiC Devices* (Dr. Thesis for Teknologie Dr.) (Stockholm: Microelectronics and Applied Physics School of Information and Communication Technology (ICT) KTH Royal Institute of Technology: 2012).
- 4. J. Fan and P. K. Chu, *Silicon Carbide Nanostructures* (Switzerland: Springer International Publishing: 2014); https://doi.org/10.1007/978-3-319-08726-9\_2.
- 5. M. Neumann, R. Noske, A. Taubert, B. Tierscha, and P. Strauch, *J. Mater. Chem.*, 22: 9046 (2012); https://doi.org/10.1039/C2JM30253E.
- H. Yan, B. Wang, X. M. Song, L. W. Tan, S. J. Zhang, G. H. Chen, S. P. Wong, R. W. M. Kwok, and W. M. L. Leo, *Diam. Relat. Mater.*, 9: 1795 (2000); https://doi.org/10.1016/S0925-9635(00)00308-3.
- O. A. Ageyev, A. Ye. Belyayev, N. S. Boltovets, B. C. Kiselev, R. V. Konakova, A. A. Lebedev, V. V. Milenin, O. B. Okhrimenko, V. V. Polyakov, A. M. Svetlichnyy, and D. I. Cherednichenko, *Karbid Kremniya: Tekhnologii*, *Svoystva, Primenenie* (Kharkov: ISMA: 2010) (in Russian).
- L. G. Ceballos-Mendivil, R. E. Cabanillas-Lypez, J. C. Tánori-Cyrdova, R. Murrieta-Yescas, P. Zavala-Rivera, and J. H. Castorena González, *Energy Procedia*, 57: 533 (2014); https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.10.207.
- 9. M. K. Trivedi, G. Nayak, R.M. Tallapragada, S. Patil, O. Latiyal, and S. Jana, J. Powder Metall. Min., 4: 1 (2015); http://dx.doi.org/10.4172/2168-9806.1000132.
- 10. Voo Chung Sung Tony, Chun Hong Voon, Chang Chuan Lee, Bee Ying Lim, Subash Chandra Bose Gopinath, Kai Loong Foo, Mohd Khairuddin Mohd Arshad, Abdul Rahim Ruslinda, Uda Hashim, Mohd Nordin Nashaain, and Yarub Al-Douri, *Materials Research.*, **20**: 6 (2017); http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0277.
- 11. S. L. Shikunov and V. N. Kurlov, *Technical Physics*, **62**: 12 (2017); http://dx.doi.org/10.1134/S1063784217120222.
- 12. T. Aichingera, G. Rescherb, and G. Pobegen, *Microelectronics Reliability*, **80**: 68 (2018); https://doi.org/10.1016/j.microrel.2017.11.020.
- V. A. Yevdokymenko, D. S. Kamenskyh, V. I. Kashkovsky, and V. V. Vakhrin, Method of Producing Amorphous Silicon Dioxide from the Rice Husk (Patent 117881 UA. MKI B01J 19/24 C01B 33/00 C01B 33/023 (Bul. No. 18) (2018)) (in Ukrainian).
- 14. Thanh Nhan Tran, Thi Van Anh Pham, My Loan Phung Le, Thi Phuong Thoa Nguyen, and Van Man Tran, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, 4: 1 (2013);

#### ${\rm INFLUENCE\, OF\, SiC\, PRODUCTION\, TEMPERATURE\, ON\, ITS\, CHARACTERISTICS} \quad 679$

https://doi.org/10.1088/2043-6262/4/4/045007.

- 15. Yo. Li, Ch. Chen, Ji.-T. Li, Yu. Yang, and Zh.-M. Lin, *Nanoscale Res. Lett.*, 6: 454 (2011); https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-454.
- Ye Hua, Shuxin Bai, Hong Wan, Xingyu Chen, Ting Hu, and Jinyu Gong, J. Mater Sci., 54: 2016 (2019); https://doi.org/10.1007/s10853-018-3016-7.
- 17. Yangn Xiang, Luming Huang, and Zhaohui Chen, *Ceram. Int.*, **40**: 10303 (2014); https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.03.001.
- T. S. Kvashina, Yu. L. Krutskii, N. Yu. Cherkasova, R. I. Kuzmin, A. G. Tyurin, Doklady Akademii Nauk Vysshei Shkoly Rossiiskoi Federatsii— Proceedings of the Russian Higher School Academy of Sciences, No. 4 (37): 80 (2017) (in Russian); https://doi.org/10.17212/1727-2769-2017-4-80-90.

© 2020 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 68.37.Lp, 68.43.Nr, 78.30.-j, 78.40.-q, 78.67.Rb, 82.50.Hp, 82.80.Pv

# The Influence of Sulphur Dopants on Optical, Textural, Structural, and Photocatalytic Properties of Titanium Dioxide

M. V. Shapovalova<sup>1</sup>, T. A. Khalyavka<sup>1</sup>, N. D. Shcherban<sup>2</sup>, O. Y. Khyzhun<sup>3</sup>, V. V. Permyakov<sup>4</sup>, and S. N. Shcherbakov<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Institute for Sorption and Problems of Endoecology, N.A.S. of Ukraine, 13, General Naumov Str., UA-03164 Kyiv, Ukraine
<sup>2</sup>L. V. Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry, N.A.S. of Ukraine, Prospekt Nauky, 31, UA-03028 Kyiv, Ukraine
<sup>3</sup>I. M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, N.A.S. of Ukraine, 3, Krzhyzhanovs'kyy Str., UA-03142 Kyiv, Ukraine
<sup>4</sup>Institute of Geological Sciences, N.A.S. of Ukraine, 55-b, O. Honchar Str., UA-01054 Kyiv, Ukraine
<sup>5</sup>M. H. Kholodnyy Institute of Botany, N.A.S. of Ukraine, 2, Tereshchenkivs'ka Str., UA-01004 Kyiv, Ukraine

Nanoscale composite materials based on titanium dioxide with different content of sulphur are obtained by the sol-gel method. The samples were analysed using SEM-EDS microscopy, transmission electron microscopy (TEM), x-ray diffraction analysis (XRD), x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), UV-vis diffuse reflection spectra (DRUV), room temperature FT-IR spectroscopy, and BET method. X-ray powder diffraction reveals the phase of anatase in all composites and appearance of the rutile phase for the samples with sulphur. As established, doping with sulphur leads to a decrease in the crystallite sizes from 14.6 to 9.9 nm. Analysis of nitrogen sorptiondesorption isotherms for the synthesized samples shows the presence of a hysteresis loop, which is the evidence for mesoporous structure of the powders. The composite samples manifest a bathochromic shift as compared with the absorption band of pure  $TiO_2$ . As found, the modification of titanium dioxide with sulphur leads to band gap narrowing of the composites. Nanocomposite samples show photocatalytic activity in the destruction of safranin T under visible irradiation. It can be attributed to the appearance of absorption in the visible region, narrowing of band gap, participation of sulphur in the

#### 682 M. V. SHAPOVALOVA, T. A. KHALYAVKA, N. D. SHCHERBAN et al.

inhibition of electron-hole recombination, prolongation of charges lifetime, increasing efficiency of interfacial charge separation, and change in textural characteristics.

Наномасштабні композиційні матеріяли на основі діоксиду титану з різним вмістом сірки одержували методою золь-ґель. Зразки аналізували за допомогою мікроскопії SEM–EDS, просвітлювальної електронної мікроскопії (ТЕМ), рентґенівської дифракційної аналізи (XRD), рентґенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS), ультрафіолетових спектрів дифузного відбивання (DRUV), FT-IR-спектроскопії за кімнатної температури та методи ВЕТ. Рентґенівська дифракція порошку виявила фазу анатазу у всіх композитах і появу фази рутилу для зразків із сіркою. Встановлено, що легування сіркою приводить до зменшення розмірів кристалітів з 14,6 до 9,9 нм. Аналіза ізотерм сорбції-десорбції азоту для синтезованих зразків показала наявність петлі гістерези, що є свідченням мезопористої структури порошків. Композитні зразки виявили батохромний зсув порівняно зі смугою поглинання чистого TiO<sub>2</sub>. Було встановлено, що модифікування діоксиду титану сіркою приводить до звуження зонної щілини композитів. Нанокомпозитні зразки виявляли фотокаталітичну активність при руйнуванні сафраніну Т під видимим опроміненням. Це можна пояснити появою поглинання у видимій області, звуженням зонної щілини, участю сірки у гальмуванні електронно-діркової рекомбінації, подовженням часу життя зарядів, підвищенням ефективности міжфазного зарядового розділення та зміною у текстурних характеристиках.

Key words: titanium dioxide, sulphur, safranin T, photocatalysis, visible light.

Ключові слова: діоксид титану, сірка, сафранін Т, фотокаталіза, видиме світло.

(Received 4 December, 2019)

## **1. INTRODUCTION**

It is known that titanium dioxide is widely used as a photocatalyst due to its thermal stability, non-toxicity and low cost. However, it has some disadvantages, such as low quantum yield, high band gap, high electron-hole recombination, and it also absorbs only UV light, so it is photocatalytically active only under UV irradiation.

Over last years, researchers focused on the problem of expanding the absorption range of  $\text{TiO}_2$  because it seems more practical and favourable to use visible light rather than ultraviolet for the degradation of water pollutants in the presence of photocatalysts. Therefore, an urgent problem in photocatalysis is a search for photocatalytic systems active under visible light irradiation, which gives an opportunity of their widespread practical application. One of the ways to solve this
problem is the modification of titanium dioxide with different additives [1-6]. Recent studies have largely focused on doping TiO<sub>2</sub> with non-metallic elements such as N, S, C, F, *etc.* [7–11], that leads to an appearance of photocatalytic activity under visible light.

Therefore, the aim of our work was to obtain and characterize composite materials based on titanium dioxide and sulphur with photocatalytic activity under visible irradiation. Photocatalytic activity of the nanocomposites was evaluated through the degradation of cationic dye Safranin T (ST) under visible light irradiation. In addition, we investigated the effect of the sulphur amount in the composites on their physical and photocatalytic properties.

#### 2. EXPERIMENTAL

#### 2.1. Preparation of TiO<sub>2</sub> and S/TiO<sub>2</sub> Composites

Titanium dioxide was obtained by the sol-gel procedure using titanium (IV)-ethylate (Aldrich), citric acid (Alfa Aesar) and glycerol (Alfa Aesar). The mixture of titanium (IV)-ethylate, citric acid and glycerol was calcined at stepwise heating (200°C (for 30 min), 300°C (for 30 min), 400°C (for 30 min) and 500°C (for 30 min)) in the presence of air. Before annealing, the mixture was carefully stirred in order to obtain uniform mass. After cooling,  $TiO_2$  was triturated until smooth.

To synthesize TiO<sub>2</sub> doped with sulphur by the sol-gel procedure the same mixture (titanium (IV)-ethylate, citric acid, glycerol, but with additives of thiourea) was mixed at room temperature, carefully stirred in order to obtain uniform mass and calcined at stepwise heating (200°C (for 30 min), 300°C (for 30 min), 400°C (for 30 min) and 500°C (for 30 min)) in the presence of air. Then, the powders were cooled and triturated until smooth. The samples were labelled as  $1S/TiO_2$ ,  $2S/TiO_2$ ,  $3S/TiO_2$ ,  $4S/TiO_2$  (with the sulphur amount of 2, 3, 13, 17 mass.%, respectively).

#### 2.2. Methods and Instrumentation

For analysis of the sample composition (elemental analysis) and their morphology a scanning electron microscope (SEM JSM 6490 LV, JEOL, Japan) with an integrated system for electron microprobe analysis INCA Energy based on energy-dispersive and wavelengthdispersive spectrometers (EDS + WDS, OXFORD, United Kingdom) with HKL Channel system was used.

Transmission electron microscopy (TEM) JEM-1200 EX (JEOL, Japan) for the prepared materials was applied.

Phase composition of the samples was determined by x-ray diffrac-

tion analysis (XRD). A computerized Bruker D8 Advance diffractometer was equipped with  $\operatorname{Cu}K_{\alpha}$  ( $\lambda = 0.15406$  nm) radiation. All XRD peaks were checked and assigned to known crystalline phases. Average crystallite size was determined using broadening the most intensive reflex following the Debye–Scherrer equation:  $D = 0.9\lambda/B\cos\theta$ , where 0.9 is a constant,  $\lambda$  is a wavelength, nm. Interplanar distance (d, nm) was calculated using Wulff–Bragg's equation:  $n\lambda = 2d\sin\theta$ , where n = 1 is the order of reflection,  $\lambda = 0.154$  nm is the wavelength,  $\theta$  is the scattering angle, degrees. Thereby,  $d = n\lambda/2\sin\theta$ .

The presence of chemical elements and chemical bonds features in the samples were analysed using x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) with the UHV-Analysis-System equipment produced by SPECS Surface Nano Analysis Company (Berlin, Germany). The instrument is equipped with a semi-spherical analyser PHOIBOS 150. The XPS spectra, both core-level and valence band, were measured. The acquisition of the XPS spectra was made in an ion-pumped chamber of the system at a residual pressure of  $(8-9) \cdot 10^{-10}$  mbar and constant pass energy of 40 eV. The spectra were excited employing an x-ray  $MgK_{\alpha}$  source (E = 1253.6 eV). The spectrometer energy scale was calibrated using reference metals of pure gold and copper as described in other papers [12]. Since the XPS technique is sensitive to charging surface effects [13], we used the C1s line of adsorbed hydrocarbons as a reference to take into account the charging effect suggesting its binding energy value to be equal to 284.6 eV as recommended to do in the case of complex oxide-bearing materials [14].

The values of the specific surface area  $(S_{sp})$  of the samples as well as pore size distribution were determined using a Quantachrom Nova Win 2 device. The specific surface area of the samples was determined based on nitrogen adsorption-desorption isotherms using the Brunauer-Emmet-Teller (BET) approach. The pore radius  $(R_{max})$  and the pore volume  $(V_{tot})$  were calculated from the desorption branches of the isotherms using the Barret-Joiner-Halenda method [15].

Room temperature FT–IR spectra were recorded with a Perkin Elmer Spectrum One spectrometer in the spectral region of 4000-400 cm<sup>-1</sup> with spectral resolution of 4 cm<sup>-1</sup>.

Measurements of UV-vis diffuse reflection spectra (DRUV) of the powders were carried out at room temperature using a Perkin-Elmer Lambda Bio 35 spectrophotometer in the range from 1000 to 200 nm, which allowed converting data of the corresponding spectra using the Kubelka-Munch equation. Recording the diffuse reflection spectra in the coordinates  $F(R) = f(\lambda, nm)$ , where F(R) is the Kubelka-Munch function, was carried out with a special rate in cuvettes with a layer thickness of the investigated powder material of 3 mm and a reference sample (MgO). All the materials were ground directly in an agate mortar before recording the DRUV spectra and obtaining constant optical characteristics. The absolute and relative errors were  $\pm 0.01$  eV and  $\pm 0.3\%$  , respectively.

## 2.3. Photocatalytic Experiments

Photocatalytic activity of the samples was evaluated by rate constants of destruction  $(k_d)$  of cationic dye ST (C = 0.03 g/l) under UV irradiation. Before irradiation, the catalyst suspension (2 g/l) in an aqueous dye solution was kept in dark up to achieve adsorption equilibrium. The time of the sorption equilibrium establishment in the system powder–ST does not exceed 2 h for all samples.

Irradiation of aqueous solutions (pH-6.5) of dye was performed at room temperature in a reactor in the presence of air oxygen. The light source was a high-intensity Na discharge lamp GE Lucalox (Hungary) with power of 70 W, with emission in the visible range with maxima at 568, 590 and 600 nm.

Concentrations of the substrate were measured spectrophometrically using a Shimadzu UV-2450 spectrophotometer at  $\lambda = 520$  nm for ST. Photocatalytic rate constants for the model compound were calculated using the first order kinetic equation.

## **3. RESULTS AND DISCUSSION**

The obtained samples consist of fragmented agglomerates (Fig. 1, a). Investigation of the powders using energy-dispersive spectroscopy based on energy-dispersive technique proves that these materials include the elements Ti, O and S, no unexpected elements were detected



Fig. 1. SEM-image (a) and energy-dispersive spectrometry (EDS) spectrum (b) of the  $3S/TiO_2$  sample.

#### (Fig. 1, *b*).

Crystalline structure of the photocatalysts was identified using XRD. XRD pattern of pure titanium dioxide shows the reflexes of tetragonal modification of TiO<sub>2</sub> at  $2\theta = 25.38$ , 37.93, 48.17, 54.16, 55.09 and 62.88 (Fig. 2, *a*), which correspond to the (101), (004), (200), (105), (211), (213) planes, respectively and belongs to the anatase phase. Some authors [16, 17] reported that doping TiO<sub>2</sub> with sulphur inhibits the anatase-rutile phase transformation, but in our case introduction of sulphur into TiO<sub>2</sub> leads to the appearance of the reflex at  $2\theta = 27.4$  (110) corresponding to rutile TiO<sub>2</sub> (Fig. 2, *b*).



Fig. 2. XRD patterns of  $TiO_2(a)$  and  $S/TiO_2$  samples (b) (A-anatase, R-rutile).

Gample	Lattice parameters,	Interplanar spacing,	Crystallite size,
Sample	Å	(Miller index, <i>hk</i> )	$D_{hkl}$ , IIII
	a - 3 70030	0.350	1/ 6
$\mathrm{TiO}_2$	c = 9.31095	(101)	(101)
$1\mathrm{S}/\mathrm{TiO}_2$	a = 3.76161	0.352	9.9
	c = 9.48529	(101)	(101)
$2\mathrm{S}/\mathrm{TiO}_2$	a = 3.75125	0.351	10.9
	c = 9.49874	(101)	(101)
$3\mathrm{S}/\mathrm{TiO}_2$	a = 3.76682	0.351	10.5
	c = 9.43419	(101)	(101)
4S/TiO	a = 3.75136	0.352	9.9
45/110 <sub>2</sub>	c = 9.47095	(101)	(101)

**TABLE 1.** Phase composition and structural characteristics of the samples.

In addition, small shift towards higher diffraction angles for  $S/TiO_2$  samples is observed due to the incorporation of dopant ion into the  $TiO_2$  matrix [17]. Besides, an increase in the lattice parameters and interplanar spacing for  $S/TiO_2$  compare to  $TiO_2$  was observed (Table 1).

Therefore, the lattice parameters for pure TiO<sub>2</sub> are about a=3.70939 Å, c=9.31095 Å, while for S/TiO<sub>2~</sub> a=3.76161 Å, c=9.47095 Å, the interplanar spacing for pure TiO<sub>2</sub> is 0.350 Å and for S/TiO<sub>2</sub> is 0.352 Å (Table 1). Such an increase in the lattice parameters for S/TiO<sub>2</sub> compare to TiO<sub>2</sub> confirms the incorporation of sulphur ions into the TiO<sub>2</sub> lattice.

The crystallites size of the samples calculated through Debye– Scherrer equation in the pure  $\text{TiO}_2$  is equal to 14.6 nm. Doping with sulphur leads to a decrease of the crystallite sizes to 9.9 nm (Table 1), which is confirmed by the TEM images (Fig. 3). Therefore, the incorporation of S atoms into the lattice inhibits the crystal growth of the  $\text{TiO}_2$  particles.

Analysis of nitrogen sorption-desorption isotherms obtained at 20°C for the synthesized samples (Fig. 4, *a*) shows the presence of a hysteresis loop [18]. It was established that for all samples, nitrogen sorption isotherms belong to type IV in accordance with International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) classification with  $H_2$  type of hysteresis loop [19].

The pore size distribution for the samples is shown in Fig. 4, b. Predominance of the pores' radius ranging from 1.9 to 2.3 nm is characteristic of the composites.

Pore volume twice increased for the  $S/TiO_2$  samples (Table 2). The specific surface area of the composites increases from 28.4 (pure titanium dioxide) to 94.5 mI/g (4S/TiO<sub>2</sub>) (Table 2). Such a porous structure can provide a larger number of active sites for dye adsorption and latter photodestruction.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to verify the elemental content and charge state of the atoms composing the  $TiO_2$  and  $S/TiO_2$  samples. The survey XPS spectra are shown in Fig. 5.

The features of the XPS spectra in all samples can be attributed to the core-level electronic levels of titanium and oxygen atoms, and the presence of sulphur is detected for  $S/TiO_2$  composites. Modification of titanium dioxide with sulphur does not lead to the appearance of some fine-structure features or to change in the energy position of the XPS spectra of core-level electrons (Table 3).

It was noted that a sulphur-containing material was characterized by a binding energy value of around 170 eV [20]. In our samples, the peak at 168.9 eV is observed and proves the presence of sulphur (Fig. 5, 6, *a*). Binding energy of S2*p*-electrons in S/TiO<sub>2</sub> composites (Table 3, Fig. 6, a) corresponds to sulphur atoms in the compounds of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (Table 3, Fig. 6, *a*) [21, 22].

The data show the absence of additional admixtures except of ad-



Fig. 3. TEM-images: a—TiO<sub>2</sub>; b—3S/TiO<sub>2</sub> sample.



Fig. 4. Isotherms of nitrogen sorption-desorption obtained at 20°C for the investigated samples (a) and pore size distribution for the samples (b).

sorbed hydrocarbons (Fig. 6, *d*). The result proves that binding energy values of titanium in  $TiO_2$  and  $S/TiO_2$  correspond to the charge state +4  $(TiO_2)$  [21, 22].

Energy positions of the XPS spectra of core-level  $\text{Ti}2p_{3/2}$ - and O1selectrons (Table 3, Fig. 6, b, c) in the investigated samples are similar to previous researches [23] and was characterized by the values of binding energies of  $\text{Ti}2p_{3/2}$ - and O1s-electrons in  $\text{TiO}_2$  (458.6–459.1 eV for  $\text{Ti}2p_{3/2}$ -electrons and about 530.4 eV for O1s-electrons) [23].

It can be seen from Fig. 5, d that C1s spectra at 289.8 to 273.9 eV can be observed. The peak (about 285 eV) is thought to signal the presence of adventitious elemental carbon. This peak is lower for the S/TiO<sub>2</sub> sample, which is related to decreasing the carbon amount in the sample and may mean its relocation by sulphur. The hydrocarbons were

Sample	$S_{\scriptscriptstyle sp}$ , mI/g	$V_{tot}$ , cmi/g	$R_{ m max}$ , nm
TiO <sub>2</sub>	28.4	0.05	1.9
$1\mathrm{S}/\mathrm{TiO}_2$	61.7	0.08	1.7
$2\mathrm{S}/\mathrm{TiO}_2$	62.2	0.11	1.9
$3\mathrm{S/TiO}_2$	87.9	0.21	1.9
$4\mathrm{S/TiO}_2$	94.5	0.09	1.7

TABLE 2. Textural characteristics of the samples.



Fig. 5. XPS spectra of the studied samples:  $TiO_2(1)$  and  $4S/TiO_2(2)$ .

the only detected admixtures (Fig. 5 and 6, d).

The O1s binding energy of  $S/TiO_2$  increases by  $0.4\pm0.1$  eV compare to  $TiO_2$  (Table 3, Fig. 6, b). It means that addition/inclusion of sulphur atoms into  $TiO_2$  decreases negative charge state of oxygen. The above statement is supported also by increasing the binding energy value of the O2s subband (Fig. 7) (Table 2). Estimation of the elemental content gives the following data: Ti:O:C=21.7:46.8:31.5 for  $TiO_2$  and Ti:O:C:S=23.6:48.5:25.3:2.6 for  $S/TiO_2$ . Therefore, substantial decrease of the C content in the  $S/TiO_2$  sample compare to  $TiO_2$  is observed. The half-width of the main XPS valence band spectrum does not change in the above sequence of the compounds (Fig. 7).

The functional groups of the synthesized samples were characterized by FTIR transmittance spectroscopy and the corresponding spectra are shown in Fig. 8.

The bands near  $500-900 \text{ cm}^{-1}$  corresponding to the Ti–O–Ti stretching vibration, and near  $910-1050 \text{ cm}^{-1}$  to Ti–O [24, 25] are present in all samples (Fig. 8).

Core-level	$TiO_2$	$S/TiO_2$
${ m Ti}2p_{1/2}$	464.5	464.6
${ m Ti}2p_{3/2}$	458.8	458.8
01s	530.1	530.5
S2p		168.9
${ m Ti}3p$	37.4	37.4
O2s	22.1	22.4

TABLE 3. Binding energies of core-level electrons (±0.1 eV) of  $\rm TiO_2$  and S/TiO\_2.



Fig. 6. XPS spectra of core-level S2p (a), O1s (b), and Ti2p (c) electrons and valence electrons (d) of TiO<sub>2</sub> (1) and S/TiO<sub>2</sub> (2).

The presence of an additional band in the range of  $1100-1050 \text{ cm}^{-1}$  is related to S=O vibrations, while at  $1200-1100 \text{ cm}^{-1}$  to O<sub>2</sub> vibrations [26]. The presence of the band at  $1133 \text{ cm}^{-1}$  corresponds to the S–O vibration and more specifically to a characteristic frequency of bidentate SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> functional group coordinated to Ti<sup>4+</sup> ion [27]. The vibrations of Ti–O–S bond give a peak at 1040 cm<sup>-1</sup> that confirms the incorporation of sulphur into TiO<sub>2</sub> lattice [28]. The absorption band at 1630 cm<sup>-1</sup> refers to deformational vibrations in adsorbed water [29], at 2340 cm<sup>-1</sup> to the carbon



Fig. 7. XPS valence band spectra (including some higher core-level lines) of the  $TiO_2$  (1) and S/TiO<sub>2</sub> samples (2).



Fig. 8: FT-IR spectra of the nanocomposites:  $1 - \text{TiO}_2$ ;  $2 - 1\text{S}/\text{TiO}_2$ ;  $3 - 2\text{S}/\text{TiO}_2$ ;  $4 - 3\text{S}/\text{TiO}_2$ ;  $5 - 4\text{STiO}_2$ .

dioxide physically sorbed on the surface [30, 31]. In the region of about  $3200-3400 \text{ cm}^{-1}$  intensive broad absorption bands of  $\upsilon(OH)$  valence vibrations and adsorbed water molecules coordinated on the TiO<sub>2</sub> surface are observed for all the samples. These OH groups after irradiation with light form OH radicals, which are directly involved in the process of photodegradation of organic compounds.

The DRUV spectra of the investigated samples are shown in Fig. 9. Doping of titanium dioxide by sulphur leads to the appearance of bath-



Fig. 9. *a*—DRUV spectra of the samples:  $1 - \text{TiO}_2$ ;  $2 - 2\text{S}/\text{TiO}_2$ . *b*—Square of extinction coefficient as a dependence on incident irradiation energy for the powders:  $1 - \text{TiO}_2$ ;  $2 - 2\text{S}/\text{TiO}_2$ .

**TABLE 4.** Photocatalytic activity of the investigated samples in the destruction of Safranin T under visible light irradiation.

Sample	$k_d \cdot 10^{-4}, \ { m s}^{-1}$
TiO <sub>2</sub>	—
$1\mathrm{S/TiO}_2$	0.27
$2\mathrm{S/TiO}_2$	0.61
$3\mathrm{S/TiO}_2$	0.96
$4S/TiO_2$	1.76

ochromic shift, the absorption edge from  $\text{TiO}_2$  to composites is placed to a longer wavelength from 400 to 420 nm (Fig. 9, *a*).

In addition, modification of titanium dioxide with sulphur leads to reduce the energy required for photoactivation from  $3.23 \pm 0.01$  (TiO<sub>2</sub>) to  $3.04 \pm 0.01$  (4S/TiO<sub>2</sub>) eV.

The ST photodegradation was tested as a model reaction to evaluate photocatalytic activity of the S/TiO<sub>2</sub> powders. Prior to irradiation, photocatalyst-dye systems were kept in the dark to achieve sorption equilibrium. The adsorption-desorption equilibrium was achieved within 120 min. The sorption value of the dye on S/TiO<sub>2</sub> was 25, 28, 30 and 35%.

During the irradiation of Safranin T with visible light (in the absence and in the presence of titanium dioxide), the destruction of the dye did not occur (Table 4).

When the dye water solutions were irradiated with visible light in

the presence of the composites, a decrease of ST concentrations was observed. The photocatalytic activity of the composites upon irradiation by visible light can be attributed to the appearance of absorption in the visible region.

The rate of the process under visible irradiation was dependent on the catalyst composition and structure (Table 4). The  $4S/TiO_2$  sample was the most active. In addition, the values of photocatalytic activity constants correlate (R = 0.9) with adsorption parameters for the corresponding samples, indicating that the substrate molecules sorbed on the catalyst surface were first subjected to the photocatalytic transformation. The enhanced photocatalytic performance of the nanocomposites is attributable to the appearance of absorption in the visible light region, change in the band gap, participation of sulphur in the inhibition of electron-hole recombination, prolongation of charges lifetime, increasing efficiency of interfacial charge separation and change in the textural characteristics.

## 4. CONCLUSIONS

Mesoporous nanocomposite materials based on titanium dioxide and sulphur (various content) were obtained by sol-gel method. It was found that these materials have a uniform distribution of Ti, S and O. It was established that the nanocomposites crystallize in anatase-type structure, but doping with sulphur leads to the formation of the rutile structure. The additives of sulphur to  $TiO_2$  also lead to the reduction of particle size from 14.6 to 9.9 nm and increase of pore volume twice and specific surface area from 28.4 to 94.5 mI/g.

XRD, FTIR and XPS studies confirm the incorporation of sulphur into lattice as cations and modification as sulphate groups on the surface of  $TiO_2$ .

The composite samples showed a bathochromic shift to the longwave range and their band gap is decreased compared to the band gap of pure  $\text{TiO}_2$ . It was found that the nanocomposites were photocatalytically active in the destruction of cationic dye under visible light irradiation in contrast with pure titanium dioxide, which acts as a photocatalyst only under UV irradiation. It can be attributed to the appearance of absorption in the visible region, narrowing of the band gap, participation of sulphur in the inhibition of electron-hole recombination, prolongation of charges lifetime, increasing of efficiency of interfacial charge separation and change in textural characteristics.

## REFERENCES

- 1. M. Ismael, New J. Chem., 43: 9596 (2019); https://doi.org/10.1039/c9nj02226k.
- 2. G. Di Liberto, S. Tosoni, and G. Pacchioni, Phys. Chem. Chem. Phys., 21:

#### 694 M. V. SHAPOVALOVA, T. A. KHALYAVKA, N. D. SHCHERBAN et al.

21497 (2019); https://doi.org/10.1039/c9cp03930a.

- O. Linnik, E. Manuilov, S. Snegir, N. Smirnova, and A. Eremenko, J. Adv. Oxid. Technol., 12: 265 (2009); https://doi.org/10.1515/jaots-2009-0218.
- V. Kumaravel, S. Rhatigan, S. Mathew, J. Bartlett, M. Nolan, S.J. Hinder, P. K. Sharma, A. Singh, J. A. Byrne, J. Harrison, and S. C. Pillai, *J. Phys. Chem. C*, 123: 21083 (2019); https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06811.
- N. P. Smirnova, E. V. Manuilov, O. M. Korduban, Y. I. Gnatyuk, V. O. Kandyba, A. M. Eremenko, P. P. Gorbyk, and A. P. Shpak, *Nanomater. Supramol. Struct. Physics, Chem. Appl.* (2009); https://doi.org/10.1007/978-90-481-2309-4.
- T. A. Khalyavka, N. D. Shcherban, V. V. Shymanovska, E. V. Manuilov, V. V. Permyakov, and S. N. Shcherbakov, *Res. Chem. Intermed.*, 45: 4029 (2019); https://doi.org/10.1007/s11164-019-03888-z.
- M. Barberio, A. Imbrogno, D. Remo Grosso, A. Bonanno, and Fang Xu, J. Chem. Chem. Eng., 9: 245 (2015); https://doi.org/10.17265/1934-7375/2015.04.002.
- 8. N. Chorna, N. Smirnova, V. Vorobets, G. Kolbasov, and O. Linnik, Appl. Surf. Sci., 473: 343-351 (2019);

https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.154.

- S. Wang, L. Zhao, L. Bai, J. Yan, Q. Jiang, and J. Lian, J. Mater. Chem. A, 2: 7439 (2014); https://doi.org/10.1039/c4ta00354c.
- M. V. Bondarenko, T. A. Khalyavka, A. K. Melnyk, S. V. Camyshan, and Y. V. Panasuk, J. Nano- Electron. Phys., 10: 06039-1 (2018); https://doi.org/10.21272/jnep.10(6);06039.
- M. V. Bondarenko, T. A. Khalyavka, N. D. Shcherban, and N. N. Tsyba, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, 15: 99 (2017); https://doi.org/10.15407/nnn.15.01.0099.
- S. Rajagopal, D. Nataraj, O.Y. Khyzhun, Y. Djaoued, J. Robichaud, K. Senthil, and D. Mangalaraj, *Cryst. Eng. Comm.*, 13: 2358 (2011); https://doi.org/10.1039/c0ce00303d.
- 13. S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications* (Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag: 2003).
- V. V. Atuchin, O. Y. Khyzhun, O. D. Chimitova, M. S. Molokeev, T. A. Gavrilova, B. G. Bazarov, and J. G. Bazarova, J. Phys. Chem. Solids, 77: 101 (2015); https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2014.09.012.
- E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, J. Am. Chem. Soc., 73: 373 (1951); https://doi.org/10.1021/ja01145a126.
- E. M. Rockafellow, L. K. Stewart, and W. S. Jenks, *Appl. Catal. B Environ.*, 91: 554 (2009); https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.06.027.
- 17. L. Gomathi Devi and R. Kavitha, *Mater. Chem. Phys.*, 143: 1300 (2014); http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.11.038.
- 18. S. Lowell and J. Shields, *Powder Surface Area and Porosity* (London: Chapman & Hall: 1991).
- K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniewska, *Pur Appl. Chem.*, 57: 420 (1995).
- G. Colyn, M. Maicu, M. C. Hidalgo, and J. A. Navío, *Appl. Catal. B Environ.*, 67: 41 (2006); https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.03.019.
- 21. J. C. Riviere and M. Sverre, Handbook of Surface and Interface Analysis Methods for Problem-Solving (Boca Raton-London-New York: CRC Press: 2009).
- 22. D. Briggs and P. M. Seach, Practical Surface Analysis: Auger and X-Ray

Photoelectron Spectroscopy (Chichester: John Willey & Sons Ltd.: 1990).

- C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, and G. E. Muilenberg, Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy (Eden Prairie, Minnesota, USA: Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division: 1979).
- 24. A. Ansyn-Casaos, I. Tacchini, A. Unzue, and M. T. Martínez, *Appl. Surf. Sci.*, **270**: 675 (2013); https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.01.120.
- 25. Z. W. Qu and G. J. Kroes, *Phys. Chem. B*, **110**: 8998 (2006); https://doi.org/10.1021/jp056607p.
- 26. A. Davydov, *IK-Spektroskopiya v Khimii Poverkhnosti Okislov* (Novosibirsk: Nauka: 1984) (in Russian).
- D. I. Sayago, P. Serrano, O. Bohme, A. Goldoni, G. Paolucci, E. Roman, and J. A. Martin-Gago, Surf. Sci., 482: 9 (2001); doi: 10.1016/S0039-6028(00)00998-5.
- 28. S. T. Hussain, K. Khan, and R. Hussain, J. Nat. Gas Chem., 18: 383 (2009); https://doi.org/10.1016/S1003-9953(08)60133-4.
- Z. Ding, G. Q. Lu, and P. F. Greenfield, J. Phys. Chem. B, 104: 4799 (2000); https://doi.org/10.1021/jp993819b.
- E. T. Bender, P. Katta, A. Lotus, S. J. Park, G. G. Chase, and R. D. Ramsier, *Chem. Phys. Lett.*, 423: 302 (2006); https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.03.092.
- L. E. Davies, N. A. Bonini, S. Locatelli, and E. E. Gonzo, *Lat. Amer. Appl. Res.*, 35: 23 (2005).

PACS numbers: 61.05.Lp, 68.43.Mn, 68.43.Nr, 78.40.-q, 78.67.Bf, 81.16.Hc, 82.50.Hp

# Structure and Photocatalytic Properties of SnO<sub>2</sub> Doped with Titanium

M. Samsonenko<sup>1</sup>, S. Khalameida<sup>1</sup>, V. Sydorchuk<sup>1</sup>, A. Lakhnik<sup>2</sup>, and L. Kotynska<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute for Sorption and Problems of Endoecology, N.A.S. of Ukraine, 13, Naumov Str., UA-03164 Kyiv, Ukraine <sup>2</sup>G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine, 36, Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine

The analysis of the changes in structural, electronic, and photocatalytic properties of tin dioxide doped with titanium oxy-hydroxide TiO(OH)<sub>2</sub> by ultrasonic treatment of wet gel is carried out. The doped samples are characterized using XRD with a full profile analysis of the diffraction patterns, N<sub>2</sub> adsorption– desorption and UV–Vis spectroscopy. The absence of TiO<sub>2</sub>-phase reflections after calcining at 300–550°C and the changes in the lattice parameters *a* and *c* for the doped samples compared to the pure SnO<sub>2</sub> indicate the possible formation of solid solution. As a result of doping, more open meso-macroporous structure accessible for dyes molecules (Rhodamine B and Safranin T) is formed. Narrowing the band gap  $E_g$  and an increase in the absorption of visible light up to 10% at a wavelength of 550 nm are also observed. The doped sample, that is a solid solution based on SnO<sub>2</sub>, has the highest photocatalytic activity in process of degradation of organic pollutants under visible irradiation.

Проаналізовано зміни структурних, електронних і фотокаталітичних властивостей діоксиду олова допованого оксигідроксидом титану TiO(OH)<sub>2</sub> за ультразвукового оброблення вологого ґелю. Доповані зразки були охарактеризовані за допомогою метод: РФА з повнопрофільною аналізою дифрактограм, адсорбції-десорбції N<sub>2</sub> й електронної спектроскопії. Відсутність піків фази TiO<sub>2</sub> після прожарювання при 300–550°C та зміни параметрів ґратниці *a* і *с* для допованих зразків порівняно з вихідним SnO<sub>2</sub> свідчать про можливе утворення твердого розчину. В результаті допування утворюється більш відкрита мезо-макропорувата структура, яка доступна для молекул барвників (Родаміну Б і Сафраніну T). Також після допування та наступного термічного оброблення спостерігається звуження ширини забороненої зони  $E_g$  і збільшення поглинання видимого світла

697

до 10% за довжини хвилі у 550 нм. Допований зразок, який є твердим розчином на основі  $SnO_2$ , має найвищу фотокаталітичну активність у процесі деґрадації органічних забруднювачів за дії видимого світла.

**Key words:** SnO<sub>2</sub>, titanium, ultrasonic doping, solid solution, mesomacroporous structure, visible irradiation.

Ключові слова: SnO<sub>2</sub>, титан, ультразвукове допування, твердий розчин, мезо-макропорувата структура, видиме опромінення.

(Received 4 December, 2019)

### **1. INTRODUCTION**

Tin dioxide  $SnO_2$  is a wide band gap *n*-type semiconductor, which pays major attention in the fields of solar cells, gas sensors, lithium-ion batteries and photocatalysis. However, the broadband gap and slight absorption of radiation with wavelength > 400 nm prevent its photocatalytic activity under visible light. In general, the photocatalytic activity of oxides depends on multiple factors: crystal, surface and porous structure, specific surface area value, presence of structural (native) defects and impurities. A major limitation of any photocatalytic process originates from charge carrier recombination. An important approach to counteract charge carrier recombination is based on the coupling of different semiconductor components with desirable matching of their electronic band structures. As a rule, introduction of such 'extrinsic' defects into oxides structure, *i.e.*, their doping with metal or non-metal is one of the ways to improve the photocatalytic properties in processes of pollutants degradation, especially under the influence of visible light [1]. Particularly, SnO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> are central to photocatalysis [1]. As a result, of composite formation upon generation of heterointerfaces, light-induced charge separation takes place. Both oxides belong to the same crystal symmetry (tetragonal) with the space group D14 4h and two molecular units per primitive unit cell. They both crystallize within the rutile structure. Hence, they can easily form a solid solution. In addition, according to the Goldschmidt rule and Ringwood's modification [2], as a result of doping, isomorphic replacement in the crystal structure is possible: dopant ions (atoms) can replace the ions (atoms) of elements in the crystal lattice of oxide matrices. This substitution (full or partial) is possible, if several conditions are satisfied: /i/ ionic radii of metal differ by no more than 30%; /ii/ electrical neutrality of the crystal is maintained; /iii/ electronegativity of metals differs by no more than 0.4. We compared the values of ionic radii of titanium [3] and its electronegativity, which was calculated using Pauling model [4] with ones calculated for tin: 83 pm and 1.96, respectively, for tin against 75 pm and 1.54 for titanium. Besides, Ti and Sn

ions are isovalent. Therefore, they can substitute each other in the solid solution. The latter is confirmed in a number studies [5-11]. Coprecipitation, sol-gel methods are most often used for preparation of such compositions. At the same time, ultrasound (UST) based on solid dispersion processes is the effective but little explored technique for doping the oxides [12].

Thus, the aim of this work is to study the possibility of isomorphic replacement of tin with titanium in crystal structure of tin dioxide using titanium oxy-hydroxide as dopant. In addition, we evaluate of the activity of doped samples in the processes of photodegradation of organic pollutants during visible irradiation.

#### 2. EXPERIMENTAL

Initial  $\text{SnO}_2$  was obtained in the form of gel by precipitation using ammonia. The doping was performed by ultrasonic treatment (UST) of a wet gel mixture with titanium oxy-hydroxide TiO(OH)<sub>2</sub> as doping additive (5% w/w based on titanium dioxide) at a frequency of 22 kHz and a temperature of 90°C for 2 hours using an ultrasonic generator UZD-22/44. Doped samples were dried as well as subjected to thermal treatment (TT) in air at 300 and 550°C for 4 hours.

Diffractograms were obtained using a HZG-4 diffractometer with  $CoK_{\alpha}$  radiation ( $\lambda = 0.179$  nm) in the discrete mode in the angular interval of 20 from 20° to 110° with steps of  $\Delta 20$  equal to  $0.05^{\circ}$ . Exposure at each point was 5 s. A full profile analysis of the diffraction patterns was performed using the MAUD program [13, 14]. The porous structure was studied using nitrogen adsorption–desorption isotherms obtained with the use of an ASAP 2405N analyser (Micromeritics Instrument Corp). The specific surface area S as well as meso- and micropore volume  $V_{\rm me}$  and  $V_{\rm mi}$  were calculated using BET, BJH and *t*-methods, respectively. The total pore volume was determined by ethanol impregnation of granules of the samples dried at 150°C. The mesopore diameter  $d_{\rm me}$  was calculated from the curves of pore size distribution (PSD), which were plotted using the desorption branch of the isotherms.

Electron spectra of powders in the wavelength range 200–800 nm were obtained on a Shimadzu UV-2450 spectrophotometer. The value of the band gap  $E_g$  was calculated by the Planck equation:

$$E_g = 1239.5/\lambda,$$

where  $\lambda$  is the absorption edge, nm.

The photocatalytic activity test was performed by dyes degradation in an aqueous solution; thereto, rhodamine B (RhB) and safranin T (ST) with concentration  $C_0 = 1 \cdot 10^{-5}$  mol·l<sup>-1</sup> were used. The change in their concentration in the solution was controlled spectrophotometrically using the intensity of the absorption bands 552 and 520 nm during f 30–600 min. The photocatalytic degradation was carried out in a glass reactor using a 100 W LED Cool daylight lamp (Philips), which emits exclusively in the visible region and whose spectrum has a wide band of 500–700 nm with a maximum at 565 nm. A ratio of 80 mg of photocatalyst per 80 ml of dye solution was used.

## **3. RESULTS AND DISCUSSION**

Initial precipitated sample has composition closed to oxy-hydroxide  $SnO(OH)_2$  that is confirmed by DTA-TG data [12, 15]. According to the results of XRD analysis, it has a low crystalline structure, but the doped and calcined samples have a more perfect crystal structure. In spite of the strong background in the diffraction patterns, it is possible to note the shift (and in different directions) of the maxima of the reflections from the planes (110) and (101) for as-sonicated and additionally calcined doped samples compared with initial sample (Fig. 1). Full-profile analysis of the diffraction patterns revealed following (Table 1): 1) the absence of TiO<sub>2</sub> phase reflections after calcining at  $300-550^{\circ}C$ ; 2) the changes in the lattice parameters *a* and *c* for the



Fig. 1. XRD for  $SnO_2$ : 1—initial, 2—doped with titanium after UST at 90°C; 3—doped with titanium after UST at 90°C and TT at 550°C.

NT	Sample	Lattice par	rameters	*	<i>D</i> **, nm
No.		a b, nm	<i>c</i> , nm	<3>	
1	Initial $SnO_2$	0.4736	0.3188	0.00800	3.2
2	$SnO_2 + TT 300^{\circ}C$	0.4744	0.3189	0.00700	5.2
3	$SnO_2 + TT 550^{\circ}C$	0.4739	0.3188	0.00097	18.0
4	$SnO_2 + 5\%$ Ti UST 90°C	0.4748	0.3202	0.00950	3.0
<b>5</b>	$SnO_2 + 5\%$ Ti UST $90^{\circ}C + TT 300^{\circ}C$	0.4740	0.3188	0.00640	4.8
6	$SnO_2 + 5\%$ Ti UST $90^{\circ}C + TT$ $550^{\circ}C$	0.4737	0.3185	0.00052	16.5

**TABLE 1.** Unit cell parameters of initial and doped SnO<sub>2</sub>.

*Note:*  $< \epsilon >^*$ —the microdistortion of crystal lattice;  $D^{**}$ —the size of coherent scattering regions.



Fig. 2. Isotherms of nitrogen adsorption-desorption (a) and curves of PSD (b) for samples  $SnO_2$  (number of the samples corresponds to the number of the samples in the Table 2.)

doped samples compared to the pure  $\text{SnO}_2$ ; 3) some decrease in crystallite size *D* for doped samples compared with pure  $\text{SnO}_2$  samples.

All these changes may indicate the formation of a solid solution in a doped sample. Particularly, considerable increase in a and c parameters as well as strain concentration is observed after UST of SnO<sub>2</sub> gel with TiO(OH)<sub>2</sub> at 95°C. Indeed, theoretical values of lattice parameters for SnO<sub>2</sub> (cassiterite) are following: a = 0.47360 nm, c = 0.31857 nm [16]. Calculated values for precipitated SnO<sub>2</sub> are 0.4736 and 0.318 nm, respectively (Table 1), which are close to theoretical values.

Significant increase in a and c parameters (0.25 and 0.44%, respectively), may indicate that titanium is embedded into the SnO<sub>2</sub> lattice in the

form of TiOH-species, occupying interstitial positions. Therefore, the SnO<sub>2</sub> cell is expanded. Next calcinations of as-sonicated doped sample is accompanied by transformation of embedded TiO(OH)<sub>2</sub> into TiO<sub>2</sub> with OH-groups removal [17]. Under these conditions, substitution of Sn<sup>4+</sup> with Ti<sup>4+</sup> in the SnO<sub>2</sub> lattice and formation of a solid solution becomes possible. A slight decrease in *a* and *c* parameters (by 0.04 and 0.09%, respectively) as well as increase of strain concentration for doped and calcined at 550°C sample compared with ones for pure SnO<sub>2</sub> calcined at 550°C (Table 1) confirm this. Taking into account that Ti<sup>4+</sup> is smaller than Sn<sup>4+</sup>, the SnO<sub>2</sub> cell is expectedly contracted.

For comparison, it can be noted that changes in a and c lattice parameters for doped with titanium  $SnO_2$  samples were larger in [11] but titani-

No.	Sample	$\mathbf{S},\ \mathbf{m}^{2}\cdot\mathbf{g}^{-1}$	$V_{\Sigma}, \ \mathrm{cm}^{3} \cdot \mathrm{g}^{-1}$	$V_{\mathrm{ma}},\ \mathrm{cm}^3\cdot\mathrm{g}^{-1}$	$V_{ m me}$ , ${ m cm}^3 \cdot { m g}^{-1}$	$V_{\mathrm{mi}},\ \mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{g}^{-1}$	$d_{ m me}$ , nm
1	Initial $SnO_2$	176	0.10	0.00	0.02	0.08	2.4
2	$SnO_2 + TT 300^{\circ}C$	149	0.11	0.02	0.05	0.04	4.6
3	$SnO_2 + TT 550^{\circ}C$	26	0.10	0.015	0.085	—	12.6
4	$SnO_2 + UST 90^{\circ}C$	207	0.13	0.02	0.02	0.09	2.5
<b>5</b>	$SnO_2 + UST 90^{\circ}C + TT 300^{\circ}C$	125	0.14	0.03	0.07	0.04	4.7
6	$SnO_2 + 5\%$ Ti UST 90°C	201	0.21	0.095	0.03	0.085	2.4
7	$\mathrm{SnO}_2 + 5\% \operatorname{Ti} \mathrm{UST} 90^\circ\mathrm{C} + \mathrm{TT} 300^\circ\mathrm{C}$	122	0.23	0.13	0.09	0.01	4.7
8	$\rm SnO_2 + 5\%$ Ti UST 90°C + TT 550°C	19	0.18	0.09	0.08	0.01	13.9

**TABLE 2.** Porous structure parameters of the  $SnO_2$  samples.



Fig. 3. Electronic spectra in the UV and visible regions for  $\text{SnO}_2$  samples presented in co-ordinates of the Kubelka–Munk equation and the curve for reflection *vs.* wavelength (insert): *1*—initial; *2*—after TT at 300°C; *3*—doped with titanium after UST at 90°C; *4*—doped with titanium after UST at 90°C and TT at 300°C.

um contain was 10-50% in this work, and samples were calcined at higher temperature, namely 700°C.

Porous structure is also changed as a result of doping and calcinations of  $\text{SnO}_2$  which is clearly seen from the nitrogen isotherms of adsorption-desorption: the isotherms are transformed from type I without hysteresis for initial to type IV with pronounced hysteresis for doped and calcined samples (Fig. 2, *a*). The PSD curves (Fig. 2, *b*) indicate the shift of pore size toward larger values and bi-modal structure formation as a result of doping and next calcinations.

The porous structure parameters of the doped and calcined  $\text{SnO}_2$  samples are given in Table 2. It can be seen that UST promotes noticeable increase in specific surface area *S* due to some increase of micro- and mesopores content. On the contrary, following calcinations lead to significant reduction in *S* but increase in size of mesopores. Higher content of meso- and macropores' volume is a feature of the doped and calcined samples. Therefore, more open mesoporous or meso-macroporous structure is formed.

The bathochromic shift of the absorption edge  $\Delta\lambda$  is observed on the UV–Vis spectra for doped and calcined samples (Fig. 3). As a result, the band gap  $E_g$  decreases compared to the initial sample (Table 3). Thus, the band gap  $E_g$  are 3.2 and 3.3 eV for undoped SnO<sub>2</sub> calcined at 300°C and 550°C, respectively. This is associated with transformation of tin oxy-hydroxide to tin dioxide [12, 18]. At the same time,  $E_g$  are 2.8, 2.9 and 2.7 eV for SnO<sub>2</sub> samples doped with Ti<sup>4+</sup> and calcined at 300 and 550°C, respectively. Also, there is an increase in the absorption of visible light up to 10% at a wavelength of 550 nm for all the samples compared to the initial sample (inset to Fig. 3).

All samples tested shown photocatalytic activity in dyes degradation under visible illumination (Table 3, Fig. 4), which in itself is interesting. But a more important task is to compare the activity of undoped and doped samples. As can be seen from Table 3, doped samples are more active in processes RhB and ST degradation than undoped samples prepared under the same conditions (samples nos. 5 and 6 against samples nos. 2 and 3). Photocatalytic properties of semiconductors depend on their electronic characteristics, crystal and porous structure, specific surface area and degree of surface hydroxylation, and, therefore, adsorption capacity towards the substrate as well as impurities and structure defects presence [1, 10–12]. However, these factors may affect in different directions. For example, photocatalytic activity increases if specific surface area increases and band gap decreases. In this case, the specific surface area for the doped samples is lower, and the band gap for them is also smaller. As mentioned above, doped samples possess higher activity. Therefore, influence of electronic characteristics prevails. The latter are determined by presence of a solid solution (see above). Its formation is accompanied by the occurrence of dis-

No.	Sample	$E_g$ , eV	RhB, $K_d \cdot 10^{-5}$ , s <sup>-1</sup>	ST, $K_d \cdot 10^{-5}$ , s <sup>-1</sup>
1	${ m InitialSnO_2}$	4.2	9.2	4.5
2	$\mathrm{SnO}_2 + \mathrm{TT} \ \mathrm{300^\circ C}$	3.2	2.2	3.6
3	$\mathrm{SnO}_2 + \mathrm{TT}~\mathrm{550^\circ C}$	3.3	1.6	1.0
4	$SnO2 + UST 90^{\circ}C$	4.2	12.5	-
<b>5</b>	${\rm SnO_2}$ + 5% Ti UST 90°C	2.8	6.0	3.9
6	$SnO_2 + 5\%TiUST90^\circ C + TT300^\circ C$	2.9	7.7	3.2
7	$SnO_2 + 5\%$ Ti UST 90°C + TT 550°C	2.7	8.1	5.4

TABLE 3. Photocatalytic properties of doped SnO<sub>2</sub>.

 $K_d$ —rate constant of Rhodamine B and Safranin T degradation.



Fig. 4. Kinetic curves for the degradation of Safranin T in the presence of SnO<sub>2</sub>: 1—initial; 2—after TT at 550°C; 3—doped with titanium after UST at 90°C and TT at 550°C; 4—without photocatalyst.

tortions, which manifest itself in an increase in strain concentration. These defects of structure can reduce the electron-hole recombination rate (acting like a hole capturer) and, as a result, increase the activity of the photocatalyst [10, 19].

Convincing evidence of this can be the activity of the doped sample, calcined at 550°C, in the process of Safranin degradation. Indeed, this sample showed maximal activity: rate constant of Safranin T degradation  $K_d$  is 5.4·10<sup>-5</sup> s<sup>-1</sup> that is 1.2 times more than for pure SnO<sub>2</sub>, although the specific surface area of the latter is 9 times higher, and the

content of surface OH-groups is 90% less. Therefore, the main reason for increased activity is precisely the presence of a solid solution in photocatalyst.

## 4. CONCLUSIONS

Ultrasonic doping of  $\text{SnO}_2$  with titanium oxy-hydroxide on the stage of wet gel allows to change the structure parameters of resulted composition over a wide range. Calcined at 550°C sample, that is a solid solution based on  $\text{SnO}_2$ , has meso-macroporous structure and the highest photocatalytic activity under visible irradiation in process of dyes degradation in aqueous medium.

## REFERENCES

- 1. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahneman, *Chem. Rev.*, 95: 69 (1995).
- 2. J. N. Lalena and D. A. Cleary, *Principles of Inorganic Materials Design* (New Jersey: John Wiley and Sons: 2010).
- 3. R. D. Shannon, Acta Cryst. A, 32: 751 (1976).
- 4. W. B. Jensen, J. Chem. Educ., 73, No. 1: 11 (1996).
- 5. J. Lin, J. C. Yu, D. Lo, and S. K. Lam, J. Catal., 183: 368 (1999).
- 6. K. Zakrzewska and M. Radecka, *Procedia Engineering*, **47**: 1077 (2012); https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.09.337.
- 7. K. Sakthiraj, and K. B. Kumar, Int. J. ChemTech Res., 6, No. 3: 2216 (2014).
- S. M. Hassan, A. I. Ahmed, and M. A. Mannaa, Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 4, No. 3: 400 (2019); https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2019.06.004.
- X. M. Liu, S. L. Wu, P. K. Chu, J. Zheng, and S. L. Li, Materials Science and Engineering: A, 426, Nos. 1-2: 274 (2006); https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.04.032.
- 10. L. Ran, D. Zhao, X. Gao, and L. Yin, *Cryst. Eng. Comm.*, **17**, No. 22: 4225 (2015); https://doi.org/10.1039/c5ce00184f.
- Y. Cao, W. Yang, W. Zhang, G. Liu, and P. Yue, New Journal of Chemistry, 28, No. 2: 218 (2004); https://doi.org/10.1039/b306845e.
- S. V. Khalameida, M. N. Samsonenko, V. V. Sydorchuk, V. L. Starchevskyy, O. I. Zakutevskyy, and O. Yu. Khyzhun, *Theor. Exp. Chem.*, 53, No. 1: 40 (2017); https://doi.org/10.1007/s11237-017-9499-5.
- L. Lutterotti, S. Matthies, and H.-R. Wenk, Proc. of the 12th International Conf. on Textures of Materials (ICOTOM-12) (August 9-13, 1999) (Ottawa: NRC Research Press: 1999), vol. 1, p. 1599.
- 14. L. Lutterotti, S. Matthies, and H.-R. Wenk, *IUCr: Newsletter of the CPD*, 21: 14 (1999).
- M. Samsonenko, O. Zakutevskyy, S. Khalameida, B. Charmas, and J. Skubiszewska-Zięba, Adsorption, 25, No. 3: 451 (2019); https://doi.org/10.1007/s10450-019-00036-2.
- 16. Landolt-Börnstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science

and Technology (Ed. O. Madelung) (Berlin: Springer: 1983), vol. 17, p. 133.

- 17. M. Irani, K. A. M. Gasem, B. Dutcher, and M. Fan, *Fuel*, 183: 601 (2016); https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.06.129.
- S. Khalameida, M. Samsonenko, J. Skubiszewska-Zięba, and O. Zakutevskyy, Adsorption Science and Technology, 35, Nos. 9–10: 853 (2017); https://doi.org/10.1177/0263617417722251.
- M. Crişan, D. Mardare, A. Ianculescu, N. Drăgan, I. Niţoi, D. Crişan, and B. Vasile, *Applied Surface Science*, 455: 201 (2018); https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.124.

© 2020 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 61.05.cp, 68.37.Lp, 78.55.Hx, 78.67.Bf, 79.60.Ht, 81.07.Bc, 81.40.Tv

# Вплив структурної розупорядкованости на люмінесцентні властивості Eu<sup>2+/3+</sup> в нанорозмірному Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

О. В. Хоменко<sup>1</sup>, І. В. Березовська<sup>1</sup>, М. І. Полєтаєв<sup>2</sup>, М. Є. Хлебникова<sup>2</sup>, Н. П. Єфрюшина<sup>1</sup>, В. П. Доценко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України, Люстдорфська дорога, 86, 65080 Одеса, Україна <sup>2</sup>Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, 65082 Одеса, Україна

Показано можливість одержання нанорозмірного (10–70 нм)  $Al_2O_3$ , активованого йонами  $Eu^{2^+}$ , методою газодисперсної синтези. Методами люмінесцентної спектроскопії встановлено, що у продуктах синтези частина йонів Eu стабілізується у стані окиснення +2 і випромінює в спектральному діяпазоні 360–450 нм з максимумом при  $\cong$  400 нм. Кінетика затухання цієї люмінесценції характеризується константою  $\tau \cong$  405 нс, що близька до типових значень для переходів  $5d \rightarrow 4f$  йонів Eu<sup>2+</sup> у неорганічних сполуках.

It is shown the possibility of preparation of nanosize (10–70 nm) Eu<sup>2+</sup>-doped  $Al_2O_3$  by gas-disperse synthesis. By means of luminescent spectroscopy, it is found that some part of Eu ions is stabilized in the +2 oxidation state in the synthesis products and emits in the 360–550 nm range with a maximum at  $\cong$  400 nm. Decay kinetics of this luminescence is characterized by a time constant of  $\tau \cong$  405 ns, which is close to the typical values for  $5d \rightarrow 4f$  transitions of Eu<sup>2+</sup> ions in inorganic compounds.

Ключові слова: наночастинки, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, люмінесцентні властивості, Eu, дефекти.

Key words: nanoparticles, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, luminescence properties, Eu, defects.

(Отримано 4 грудня 2019 р.)

#### 1. ВСТУП

В останній час нанорозмірний оксид алюмінію (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), активований

йонами Eu<sup>2+/3+</sup>, привертає підвищену увагу дослідників з огляду на перспективи його використання в якості прекурсора для одержання прозорої люмінесцентної кераміки, яка, зокрема, може знайти застосування в дозиметрії йонізувального випромінення [1]. Оксид алюмінію (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) існує в численних модифікаціях, але термодинамічно стійкою є лише  $\alpha$ -модифікація. В її структурі кожен йон Al<sup>3+</sup> оточений деформованим (C<sub>3</sub>) октаедром з шістьох атомів Оксиґену, тоді як в метастабільних модифікаціях ( $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\delta^*$ ,  $\theta$ ) йони Al<sup>3+</sup> займають як тетраедричні (Al<sub>tetr</sub>), так й октаедричні (Al<sub>oct</sub>) позиції. Фазові перетворення між цими модифікаціями в основному пов'язані зі змінами в розташуванні атомів Алюмінію в міжвузлях [2].

Для одержання матеріялів на основі  $Al_2O_3$ , активованого  $Eu^{2+/3+}$ , використовуються різноманітні методи: іскрове плазмове спікання [1], імпульсне лазерне осадження [3], електролітичне окиснення в плазмі [4, 5], різні варіянти золь-ґель-технології [5]. В [3, 6] відзначено факт часткової віднови Eu<sup>3+</sup> до Eu<sup>2+</sup> в процесі синтези без використання додаткового аґента-відновника. Так, активовані Eu<sup>2+</sup> плівки γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> було одержано в [3] в процесі імпульсного лазерного осадження. Методами флюоресцентної спектроскопії показано наявність в одержаних плівках двох типів центрів Eu<sup>2+</sup>, що характеризуються максимумами смуг люмінесценції при 490 і 585 нм. Авторами [4] показано, що в плівках γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, одержаних методою електролітичного окиснення в плазмі, крім Eu<sup>3+</sup>, присутні також йони Eu<sup>2+</sup>, які зумовлюють смугу люмінесценції з максимумом при 510 нм. В роботі [1] досліджено люмінесцентні властивості прозорої кераміки на основі  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>2+/3+</sup>, одержаної методою іскрового плазмового спікання. Встановлено, що широку смугу з  $\lambda_{\text{макс}} = 410$  нм в спектрі люмінесценції одержаної кераміки зумовлено переходами  $4f^65d \rightarrow 4f^7$  в йонах  $\mathrm{Eu}^{2+}$ . В цілому з аналізи літературних даних випливає, що залежно від фазового складу, умов синтези положення максимуму емісії йонів  $Eu^{2+}$  в  $Al_2O_3$  варіює в надзвичайно широкому діяпазоні від 400 до 585 нм [1, 3-7]. Причини цього залишаються нез'ясованими.

Мета цієї роботи полягала в одержанні нанорозмірного  $Al_2O_3$ , активованого йонами  $Eu^{2+/3+}$ , і вивченні впливу особливостей структури, ступеня розупорядкованости на люмінесцентні властивості домішкових йонів.

#### 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Зразки нанорозмірного активованого йонами  $Eu^{3+/2+} Al_2O_3$  з номінальною концентрацією Eu у 0,001 і 0,01 ат.% було одержано методою газодисперсної синтези (ГДС), заснованої на горінні порошків металів внаслідок екзотермічних окиснювальних реакцій між ними та газоподібним окиснювачем (як правило,  $O_2$ ). Як було показано раніше, ГДС забезпечує сприятливу морфологію частинок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та добру дисперґованість кінцевого продукту в різних середовищах [8], що створює потенціял для одержання люмінесцентних керамічних матеріялів шляхом пресування під тиском. Особливості методи та деталі використаної в даній роботі експериментальної установки представлено в [8]. Для одержання активованого йонами Європію  $Al_2O_3$  відповідну кількість оксиду європію  $Eu_2O_3$  (99,99%) попередньо розчиняли в азотній кислоті HNO<sub>3</sub> (чда). Кристалогідрат оксалату європію  $Eu_{2}(C_{2}O_{4})_{3} \cdot nH_{2}O$  був осаджений з одержаного гарячого розчину (80°С) шляхом додавання концентрованого розчину щавлевої кислоти (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Осад фільтрували та сушили при 100°С протягом 10 год. на повітрі. Після цього розраховані кількості порошку Аl (марка АСД-4) з середнім розміром частинок у 4,8 µм і  $Eu_2(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$  ретельно змішувалися в етанолі. Після сушіння на повітрі одержані суміші піддавали дисперґуванню в струмі азоту й упорскували через внутрішню трубку в потік кисню. Після займання від зовнішнього джерела спостерігалося стійке двофазне дифузійне пилове полум'я. Конденсовані продукти згоряння алюмінію збирали за допомогою поліетилентерефталатного фільтра.

Фазовий склад одержаних зразків аналізували до та після додаткового випалу при температурах  $T_{\text{вип}} = 800, 1000, 1130, 1200$  i 1300°С протягом 3 год. на повітрі й у відновлювальному середовищі (СО). Рентґенофазове дослідження (РФА) зразків проводили на автоматизованому дифрактометрі Shimadzu LabX XRD-6000 з використанням випромінення  $CuK_{\alpha}$  ( $\lambda = 1,5418$  Å). Збір даних було виконано в режимі покрокового сканування (20-крок — 0,02°) з часом рахунку 8 с на одному кроці. Морфологію зразків аналізували за допомогою просвітлювальної електронної мікроскопії (ПЕМ) на електронному мікроскопі Philips EM-400. Спектри випромінення та збудження у видимій і УФ-області спектру реєстрували за кімнатної температури на спектрофлюориметрі Fluorolog FL-3-22 (Horiba Jobin Yvon) з ксеноновою лампою в якості джерела збудження. Аналізу кінетики люмінесценції проводили методою рахування час-корельованих одиничних фотонів при збудженні люмінесценції випроміненням світлодіоди з  $\lambda_{\text{макс}} = 330$  нм і тривалістю імпульсу в 1-2 нс.

#### 3. РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

Рентґенограму вихідного зразка  $Al_2O_3$ : $Eu^{2+/3+}$  (з номінальною концентрацією Eu y 0,01 ат.%) представлено на рис. 1. Вона виявилася аналогічною до дифрактограми нелеґованого зразка [9]. Слід також зазначити, що дифракційні рефлекси є гострими та вузькими, що вказує на відносно високий ступінь кристалічности зразка. Із рисунку 1 видно, що положення основних піків добре узгоджується з даними ICDD PDF 2 (No. 46–1215) для  $\delta^*$ -модифікації. Згідно з даними РФА, вихідний зразок  $Al_2O_3$ : $Eu^{2+/3+}$  є сумішшю метастабільних модифікацій ( $\delta^*$ ,  $\delta$ ,  $\theta$ )  $Al_2O_3$ , серед яких домінує  $\delta^*$ -фаза.

Раніше було показано, що крива диференційної термічної аналізи (ДТА) вихідного номінально чистого  $Al_2O_3$  демонструє сильний екзотермічний ефект у діяпазоні 1130–1400°С з максимумом при 1296°С, який відповідає переходу метастабільної модифікації оксиду алюмінію ( $\theta$ ) до  $\alpha$ -модифікації [10]. Це фазове перетворення добре вивчено, і на даний час відомо, що  $\alpha$ - $Al_2O_3$  формується в процесі зародкоутворення та росту кристалітів. У повній відповідності з даними ДТА [10] випал при 800°С не привів до зміни фазового складу вихідних зразків, а випал при 1000°С супроводжувався появою в його складі  $\theta$ -фази  $Al_2O_3$ . Після випалу при 1130°С домінувальною фазою стає  $\theta$ -модифікація, проте перетворення  $\delta^* \rightarrow \theta$ - $Al_2O_3$  конку-



Рис. 1. Порівняння рентґенограми вихідного  $Al_2O_3$ : $Eu^{2^+/3^+}$  (1) із даними ICDD PDF-2 (No. 46-1215) для номінально чистого  $\delta^*$ - $Al_2O_3$  (2).<sup>1</sup>



Рис. 2. Мікрофотографія (ПЕМ) вихідного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>2+/3+</sup>.<sup>2</sup>

рує з утворенням  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, що виступає в якості основної фази після випалу при 1200°С. Рентґенограма зразка після випалу при 1300°С протягом 3 год. збігається з літературними даними для  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, хоча слідові кількості (<2 мас.%)  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> також були знайдені.

Встановлено, що повне перетворення вихідних зразків в  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> відбувається при випалі за температури у 1300°С протягом  $\geq 6$  год.

На рисунку 2 представлено мікрофотографію (ПЕМ) вихідного  $Al_2O_3$ : $Eu^{2^{+/3^+}}$ . Видно, що частинки зразка мають сферичну форму з діяметром у 10–70 нм, і ніяких явних проявів коалесценції частинок і формування аґломератів не спостерігається. Можна припустити, що короткий час, протягом якого частинки піддаються впливу високої температури, і швидке охолодження до кімнатної температури зумовлюють сферичну форму кристалітів і обмежують їхню аґреґацію.

На рисунку 3 зіставлено спектри люмінесценції номінально чистого  $Al_2O_3$  й активованого йонами  $Eu^{2+/3+}$   $Al_2O_3$  (Eu 0,01 ат.%) до і після випалу при 1200°С у відновлювальному середовищі CO. Спектер номінально чистого  $Al_2O_3$  складається з широкої смуги в області 340–550 нм з локальними максимумами при 383 та 395 нм і плечем при  $\cong 463$  нм. Подібна смуга спостерігається і в спектрі  $Al_2O_3$ : $Eu^{2+/3+}$ . Видно, що введення Європію в  $Al_2O_3$  приводить до появи в спектрі люмінесценції зразка відносно інтенсивної смуги з максимумом при  $\cong 420$  нм і ряду смуг в області 570–650 нм, зумовлених  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ -переходами (j = 0-3) у йонах  $Eu^{3+}$ . Із рисунку 3 видно, що випал  $Al_2O_3$ : $Eu^{2+/3+}$  у відновлювальному середовищі (CO) за температури у 1200°С супроводжується зникненням смуги з максимумом при 383



Рис. 3. Спектри люмінесценції номінально чистого  $Al_2O_3$  (1),  $Al_2O_3$ : $Eu^{2^+/3^+}$  до (2) і після (3) випалу при 1200°С. Спектри зареєстровано при  $\lambda_{_{36уд}} = 325$  нм (293 К).<sup>3</sup>

нм і зниженням відносної інтеґральної інтенсивности люмінесценції в області 400–480 нм. Після випалу у відновлювальному середовищі в спектрі люмінесценції  $Al_2O_3:Eu^{2+/3+}$  домінує смуга в області 350–450 нм з  $\lambda_{\text{макс}} \cong 400$  нм. Її форма, спектральне положення є характерними для переходів  $4f^65d \rightarrow 4f^7$  у йонах  $Eu^{2+}$  в оксидних сполуках. Подібна смуга з  $\lambda_{\text{макс}} = 410$  нм, яку зумовлено переходами  $4f^65d \rightarrow 4f^7$  у йонах  $Eu^{2+/3+}$ , спостерігалася раніше в спектрі люмінесценції прозорої кераміки на основі  $\alpha$ - $Al_2O_3:Eu^{2+/3+}$ , одержаної методою іскрового плазмового спікання [1]. Таким чином, можна зробити висновок, що спектер люмінесценції вихідного  $Al_2O_3:Eu^{2+/3+}$  є суперпозицією смуг, зумовлених емісією власних дефектів  $Al_2O_3$  ( $\lambda_{\text{макс}} \cong 385$  нм, 420 нм) і переходами  $4f^65d \rightarrow 4f^7$  у йонах  $Eu^{2+}$  ( $\lambda_{\text{макс}} = 400$  нм). Типовим видом власних дефектів у різних модифікаціях  $Al_2O_3$  є Оксиґенові вакансії. Їхня концентрація у  $\delta^*$ - $Al_2O_3$ , одержаному методою ГДС, визначається рядом чинників, в тому числі парціяльним тиском  $O_2$  в зоні реакції, швидкістю охолодження продуктів горіння, але очікується, що вона відносно висока, оскільки одним з проміжних продуктів горіння Al є субоксид складу  $Al_2O_2$  [11, 12].

Спектри збудження люмінесценції  $Al_2O_3:Eu^{2+/3+}$  залежать від  $\lambda_{\text{люм}}$ . В інтервалі  $\lambda_{\text{люм}} = 370-530$  нм вони складаються з широких, погано розділених смуг, що ускладнює надійну інтерпретацію їх. На рисунку 4 представлено спектри збудження люмінесценції номінально чистого й активованого  $Eu^{2+/3+}$   $Al_2O_3$ , зареєстровані при однакових умовах. Видно, що в спектрі номінально чистого зразка домінує широка смуга в області 300-390 нм, типова для дефектів у неорганічних сполуках. Спектер збудження люмінесценції вихідного  $Al_2O_3:Eu^{2+/3+}$  відрізняється від спектру номінально чистого  $Al_2O_3$  та є подібним до спектрів, зумовлених переходами  $4f^7 \rightarrow 4f^65d$  в йонах  $Eu^{2+}$  у розупорядкованих оксидних системах і сполуках з низькою точковою симетрією позицій, які займають йони  $Eu^{2+}$ .

Зроблений раніше висновок про наявність  $Eu^{2+}$  також підтверджується аналізою кінетики згасання люмінесценції  $\alpha$ - $Al_2O_3:Eu^{2+/3+}$ . На рисунку 5 представлено криву згасання люмінесценції  $\alpha$ - $Al_2O_3:Eu^{2+/3+}$ , зареєстровану при  $\lambda_{\text{люм}} = 400$  нм. Видно, що вона не є строго експоненційною, однак далека експоненційна стадія кінетики затухання люмінесценції може бути охарактеризована константою  $\tau \cong 405$  нс. Ця величина є типовою для переходів  $4f^65d \rightarrow 4f^7$  у йонах  $Eu^{2+}$  в неорганічних сполуках [13]. Крім того, у випроміненні присутня повільна складова, ймовірно, мікросекундного діяпазону, викликана емісією власних дефектів у структурі  $\alpha$ - $Al_2O_3$ .

На рисунку 6 представлено спектри люмінесценції зразків  $Al_2O_3$ :  $Eu^{2^{2+/3^+}}$  (номінальна концентрація Eu = 0,001 і 0,01 ат.%) до і після випалу при 1200°С на повітрі, зареєстровані при  $\lambda_{36v\pi} = 395$  нм.



**Рис. 4.** Спектри збудження люмінесценції номінально чистого (1) й активованого йонами  $\operatorname{Eu}^{2^{+/3^{+}}}(2)\operatorname{Al}_2O_3$ , зареєстровані при  $\lambda_{\text{люм}} = 410$  нм (293 К).<sup>4</sup>

Видно, що вони складаються з розширених, погано розділених смуг в області 570–710 нм, зумовлених  ${}^5D_0 \to {}^7F_i$ -переходами (j = 0-4) у йонах Eu<sup>3+</sup>, що характерно для розупорядкованих систем. Це узгоджується з літературними даними для Eu<sup>3+</sup> в метастабільних модифікаціях  $Al_2O_3(\gamma, \theta)$ , синтезованих різними хемічними методами [3, 7, 14–16]. Причиною неоднорідного розширення смуг  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{i}$ переходів (j = 0-4) у йонах  $Eu^{3+}$  є структурна розупорядкованість. Вона може бути викликана як наявністю сформованих у процесі синтези дефектів (зокрема Оксиґенових вакансій), так і деформацією поліедра металу завдяки істотній ріжниці йонних радіюсів Al<sup>3+</sup> (0,53 Å) і Eu<sup>3+</sup> (0,95 Å). Як видно з рис. 6, фазовий перехід  $\delta^*, \theta \rightarrow \alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> після випалу вихідного зразка за температури у 1200°С не супроводжується істотними змінами в спектрах люмінесценції йонів Eu<sup>3+</sup>. Це означає, що неоднорідне розширення смуг  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{i}$ переходів (j = 0-4) у йонах Еи<sup>3+</sup> зумовлено не стільки наявністю структурних дефектів, скільки деформаціями поліедра металу внаслідок істотної ріжниці йонних радіюсів Al<sup>3+</sup> і Eu<sup>3+</sup>.

## 4. ВИСНОВКИ

Нанорозмірний (10–70 нм)  $Al_2O_3$ , активований йонами  $Eu^{2+/3+}$ , одержано методою горіння.

Встановлено, що кінцевий продукт являє собою суміш метастабільних модифікацій ( $\delta^*$ ,  $\delta$ ,  $\theta$ ) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, серед яких домінує  $\delta^*$ -фаза. Методами люмінесцентної спектроскопії показано, що в кінцевих продуктах синтези частина йонів Європію стабілізується в стані окиснення +2. Також виявлено люмінесценцію дефектів різної 714



Рис. 5. Крива згасання люмінесценції  $Al_2O_3$ : Eu<sup>2+/3+</sup> (Eu 0,01 ат.%), підданого додатковому випалу за 1200°С у відновлювальному середовищі (CO). Криву зареєстровано при  $\lambda_{\text{люм}} = 400$  нм.<sup>5</sup>



Рис. 6. Спектри люмінесценції йонів  $Eu^{3+}$  у вихідному  $Al_2O_3$  (1 — Eu 0,01 ат.%, 2 — Eu 0,001 ат.%) і підданому додатковому випалу за 1200°С на повітрі (3 — Eu 0,01 ат.%, 4 — Eu 0,001 ат.%). Спектри зареєстровано при  $\lambda_{36v\pi} = 395$  нм (293 К).<sup>6</sup>

природи, що за інтенсивністю випромінення порівнянна із такою йонів Eu<sup>2+</sup>.

Встановлено, що неоднорідне розширення смуг  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{j}$ переходів (j = 0-4) у йонах Eu<sup>3+</sup> в  $\delta^{*}$ ,  $\theta$  та  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> зумовлено не стільки наявністю структурних дефектів, скільки деформаціями поліедра металу внаслідок істотної ріжниці йонних радіюсів Al<sup>3+</sup> (0,53 Å) і Eu<sup>3+</sup> (0,95 Å).

Завдяки сприятливому розподілу частинок за розміром, їхній сферичній морфології нанорозмірний  $Al_2O_3$ :Eu<sup>2+/3+</sup>, синтезований методою газофазного горіння, є перспективним прекурсором для одержання прозорої люмінесцентної кераміки, яка може знайти застосування в дозиметрії йонізувального випромінення.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА-REFERENCES

- N. Kawano, T. Kato, G. Okada, N. Kawaguchi, and T. Yanagida, Optical Materials, 88: 67 (2019); http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2018.11.002.
- 2. I. Levin and D. Brandon, J. Am. Ceram. Soc., 81: 1995 (1998); http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02581.x.
- A. Pillonet, A. Pereira, O. Marty, and C. Champeaux, J. Phys. D: Appl. Phys., 44: 375402 (2011); http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/44/37/375402.
- 4. K. Smits, D. Millers, A. Zolotarjovs, R. Drunka, and M. Vanks, *Applied Surface Science*, **337**: 166 (2015); http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.085.
- 5. S. Stojadinović and R. Vasilić, *J. Lumin.*, **199**: 240 (2018); http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.03.062.
- 6. Y. Yang, B. Wang, A. Cormack, E. Zych, H. J. Seo, and Y. Wu, Optical Materials Express, 6: 2404 (2016); http://dx.doi.org/10.1364/OME.6.002404.
- 7. N. Rakov and G. S. Maciel, *J. Lumin.*, **127**: 703 (2007); http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2007.04.001.
- 8. A. N. Zolotko, N. I. Poletaev, and Ya. I. Vovchuk, *Comb. Expl. Shock Waves*, **52**: 252 (2015); http://dx.doi.org/10.1134/S0010508215020094.
- V. P. Dotsenko, I. V. Berezovskaya, E. V. Zubar, N. P. Efryushina, N. I. Poletaev, Yu. A. Doroshenko, G. B. Stryganyuk, and A. S. Voloshinovskii, J. Alloys. Comp., 550: 159 (2013); http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.09.053.
- 10. I. V. Berezovskaya, N. I. Poletaev, M. E. Khlebnikova et al., *Methods Appl. Fluoresc.*, 4: 034011 (2016); http://dx.doi.org/10.1088/2050-6120/4/3/034011.
- 11. Y. Huang, G. A. Risha, V. Yang, and R. A. Yetter, *Comb. Flame*, **156**: 5 (2009); http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2008.07.018.
- 12. N. I. Poletaev and A. V. Florko, Comb. Expl. Shock Waves, 43: 414 (2007); http://dx.doi.org/10.1007/s10573-007-0056-8.
- S. H. M. Poort, A. Meyerink, and G. Blasse, J. Phys. Chem. Solids, 58: 1451 (1997); http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3697(97)00010-3.
- M. A. F. Monteiro, H. F. Brito, M. C. F. C. M. Felinto, G. E. S. Brito,
   E. E. S. Teotonio, F. M. Vichi, and R. Stefani, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 108: 237 (2008); http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.03.045.
- 15. O. Ozuna and G. A. Hirata, *Appl. Phys. Lett.*, **84**: 1296 (2004); http://dx.doi.org/10.1063/1.1650908.
- A. A. Kaplyanskii, A. B. Kulinkin, A. B. Kutsenko, S. P. Feofilov, R. I. Zakharchenya, and T. N. Vasilevskaya, *Phys. Solid State*, 40: 1310 (1998); http://dx.doi.org/10.1134/1.1130551.

- <sup>2</sup> Fig. 2. TEM image of as-prepared Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>2+/3+</sup>.
- <sup>3</sup> Fig. 3. Emission spectra of as-prepared Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>2+/3+</sup> (2) and sample annealed at 1200°C (3). The spectra were recorded upon excitation with  $\lambda_{exc} = 325$  nm (293 K).

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute, N.A.S. of Ukraine,

<sup>86,</sup> Lustdorfs'ka Doroga,

UA-65080 Odesa, Ukraine

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>I. I. Mechnikov Odesa National University,

<sup>2,</sup> Dvoryans'ka Str.,

UA-65082 Odesa, Ukraine

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Fig. 1. Comparison of x-ray diffraction pattern of as-prepared  $Al_2O_3$ :Eu<sup>3+</sup> (1) with data from ICDD database (PDF 2 #46-1215) for pure  $\delta^*$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2).

 $<sup>^4</sup>$  Fig. 4. Excitation spectra of as-prepared  $\rm Al_2O_3$  (1) and  $\rm Eu^{2+/3+}-doped$  (2)  $\rm Al_2O_3$  recorded for the emission  $\lambda_{em} = 410$  nm (293 K). <sup>5</sup> Fig. 5. Decay curve for the emission of  $Al_2O_3:Eu^{2+/3+}$  (Eu 0.01 at.%) annealed at 1200°C in re-

Fig. 5. Decay curve for the emission of  $Al_2O_3$ .Eu (Eu 0.01 at.%) annealed at 1200 C in reduction atmosphere (CO) ( $\lambda_{em} = 400$  nm). <sup>6</sup> Fig. 6. Emission spectra of Eu<sup>3+</sup> ions in as-prepared Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1—Eu 0.01 at.%, 2—Eu 0.001 at.%) and sample annealed at 1200°C (3—Eu 0.01 at.%, 4—Eu 0.001 at.%). The spectra were recorded upon excitation with  $\lambda_{exc} = 395$  nm (293 K).

© 2020 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 68.35.Ct, 68.37.Ps, 68.49.Sf, 68.55. J-, 72.20.-i, 78.70.Gq, 81.15.Cd

# Effect of Activator Concentration on the Morphology of Thin Films of $Y_2O_3$ :Eu Obtained by Radio-Frequency Sputtering

O. M. Bordun<sup>1</sup>, I. O. Bordun<sup>1</sup>, I. M. Kofliuk<sup>1</sup>, I. Yo. Kukharskyy<sup>1</sup>, I. I. Medvid<sup>1</sup>, Zh. Ya. Tsapovska<sup>1</sup>, and D. S. Leonov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ivan Franko National University of Lviv, 50, Drahomanov Str., UA-79005 Lviv, Ukraine <sup>2</sup>Technical Centre, N.A.S. of Ukraine, 13, Pokrovska Str., UA-04070 Kyiv, Ukraine

Thin  $Y_2O_3$ :Eu films with activator concentrations of 1, 2.5, and 5 mol.% are obtained by radio-frequency (RF) ion-plasma sputtering. A study of the surface morphology of thin films by atomic force microscopy (AFM) show that, with an increase in the activator concentration, the average size of the crystalline grains forming the films increases. Based on the analysis of the results of grain-size distribution, it is found that, at activator concentrations of 1 and 5 mol.%, monomodal distributions are observed, and, at an activator concentration of 2.5 mol.%, a bimodal distribution is observed due to the growth of secondary grains. An analysis of the lognormal dependence is carried out that is used to describe the size distribution of crystalline grains.

Методою високочастотного (ВЧ) йонно-плазмового розпорошення одержано тонкі плівки  $Y_2O_3$ :Еи з концентрацією активатора у 1, 2,5 і 5 мол.%. Дослідження морфології поверхні тонких плівок методою атомно-силової мікроскопії (АСМ) показали, що із зростанням концентрації активатора зростає середній розмір кристалічних зерен, які формують плівки. На основі аналізи результатів розподілу розмірів зерен встановлено, що за концентрацій активатора у 1 і 5 мол.% спостерігаються мономодальні розподіли, а за концентрації активатора у 2.5 мол.% спостерігається бімодальний розподіл за рахунок зростання вторинних зерен. Проведено аналізу логнормальної залежности, яку використано для опису розподілу розмірів кристалічних зерен.

Key words: yttrium oxide, thin film, nanocrystallite, lognormal distribution.

Ключові слова: оксид ітрію, тонка плівка, нанокристаліт, логнормальний розподіл.

717

(Received 21 July, 2020)

#### **1. INTRODUCTION**

Today, interest in thin films of metal oxide materials is due to the wide possibilities of their use in optoelectronics and instrument engineering. Among them, a special place is occupied by materials doped with rare-earth ions (REI), one of the most used among which is europium  $Eu^{3+}$ . In particular,  $Y_2O_3$ :  $Eu^{3+}$  is the most efficient phosphor that emits in the red region of the spectrum [1-3]. Considering the linear dependence of the luminance of the glow on the current density and excitation energy, well-known manufacturers use only  $Y_2O_3$ :Eu<sup>3+</sup> as the red component of projection televisions, as well as when creating flat fullcolour vacuum fluorescence displays (VFD) and displays with field emission (DFE). The combination of small sizes of crystalline particles and the presence of a dopant, a luminescent centre, and a Eu<sup>3+</sup> ion provide a uniform screen coating during the deposition of thin  $Y_2O_3$ :Eu<sup>3+</sup> films consisting of nanocrystalline grains. This improves the efficiency and stability of luminescence and the expansion of potential applications [4–6]. Taking into account that the luminescence efficiency in thin  $Y_2O_3$ : Eu<sup>3+</sup> films is determined by the size, morphological, and structural characteristics of nanoparticles, we studied the effect of the concentration of the Eu<sup>3+</sup> activator on these characteristics. The films were obtained by the method of radio-frequency (RF) ion-plasma sputtering, which is considered optimal for applying semiconductor and dielectric films and allows you to control the structure and stoichiometry of the resulting films [7]. Among the high-precision methods for determining the size and morphology of nanoparticles, there is atomic force microscopy (AFM), which was used in this work.

## 2. EXPERIMENTAL TECHNIQUE

Thin films of  $Y_2O_3$ : Eu<sup>3+</sup> with a thickness of 0.2–1.0 µm obtained by RF ion-plasma sputtering and discrete evaporation in vacuum on fused  $\upsilon$ -SiO<sub>2</sub> quartz substrates. RF sputtering was carried out in an argon atmosphere in a system using the magnetic field of external solenoids for compression and additional ionization of the plasma column. The feed-stock was  $Y_2O_3$  grade ' $\mu$ TO- $\mu$ ' and Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with grade 'oc. $\mu$ '. The activator concentration was 1, 2.5 and 5 mol.%. After the deposition of the films, they were heat-treated in air at a temperature of 950–1000°C.

Using the x-ray diffraction analysis (Shimadzu XDR-600), the structure and phase composition of the films were studied. X-ray diffraction studies showed the presence of a polycrystalline structure with a predominant orientation in the (222) plane. The form of the obtained dif-

718
fraction patterns is almost analogous to the diffraction patterns of pure  $Y_2O_3$  films, which we presented in [8]. All diffraction maxima are identified according to the selection rules and belong to the space group  $T_h^7 = Ia^3$ , which indicates the cubic structure of the obtained films. The surface morphology of films was investigated using an atomic

The surface morphology of films was investigated using an atomic force microscope (AFM) 'Solver P47 PRO'. Processing of experimental data and calculation of surface morphology parameters was carried out using the Image Analysis 2 software package.

### **3. RESULTS AND DISCUSSION**

Microphotographs of the surface of  $Y_2O_3$ : Eu<sup>3+</sup> films obtained by the RF sputtering with different activator concentrations are shown in Fig. 1.



Fig. 1. Image of the surface morphology of thin  $Y_2O_3$ : Eu films obtained by RF sputtering in an argon atmosphere at activator concentrations of 1.0 mol.% (a, b), 2.5 mol.% (c, d) and 5 mol.% (e, f). Images a, c, e are two-dimensional; b, d, f are three-dimensional.



Continuation Fig. 1.

**TABLE 1.** Parameters of crystalline grains of thin Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu films.

Demometer	Eu <sup>3+</sup> activator concentration					
Parameter	<b>1.0</b> mol.%	2.5  mol.%	5.0 mol.%			
Root mean grain diameter, nm	15.7	63.1	196.0			
Root mean square roughness, nm	0.7	5.7	34.1			
Max height grains, nm	6.1	48.4	213.6			

The topography of the samples was quantitatively characterized by standard parameters: root mean square roughness, maximum grain height with diameter and grain height, which were calculated according to AFM data for sections of the same size ( $2000 \times 2000$  nm). The characteristic parameters of thin Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films with different activator concentrations are given in Table 1. As can be seen from the results obtained, the activator concentration has a significant effect on the size of crystalline grains and the surface roughness of the films.

An analysis of AFM images (Fig. 1) and parameters of crystalline grains (Table 1) on the surface of  $Y_2O_3$ :Eu films shows that with an increase in the activator concentration in thin  $Y_2O_3$ :Eu films, the sizes of crystalline grains that form these films grow. Such an increase in the size of crystalline grains and, in particular, an increase in the root mean square roughness parameter indicates a complication of the surface structure.

A comparison of the histograms of the distribution of grain heights (Fig. 2) shows that an increase in the activator concentration in thin  $Y_2O_3$ :Eu films leads to the formation of sharper peaks on the film surface.

An increase in the size of crystalline grains and a simultaneous de-



Fig. 2. Grain distribution on the AFM image of thin  $Y_2O_3$ : Eu films obtained by RF sputtering with an activator concentration of 1.0 mol.% (*a*), 2.5 mol.% (*b*) and 5.0 mol.% (*c*).

crease in the concentration of grains in thin  $Y_2O_3$ :Eu films with an increase in the activator concentration (Fig. 1) indicate the possibility of the transition of the surface of the  $Y_2O_3$ :Eu film with an increase in the activator concentration to a more nanostructured state due to crystallization of the surface layer.

The characteristic size distributions of grain diameters in thin  $Y_2O_3$ :Eu films with different activator concentrations are shown in Fig. 3.

A thorough inspection, which analysed the growth of crystalline grains and the evolution of crystalline structures [9], showed that polycrystalline thin films with a thickness of about 1  $\mu$ m or less often have 2D similar structures, for which most grain boundaries are perpendicular to the film thickness. Most of the materials analysed in [9] have nonequilibrium grains with sizes that are smaller than the film thickness and form two-dimensional structures only after annealing. Based on numerous results in Ref. [9], it was also concluded that the for-



Fig. 3. Distribution of grain diameters and calculated approximation of the diameter distribution on AFM images of thin  $Y_2O_3$ :Eu films obtained by RF sputtering with an activator concentration of 1.0 mol.% (*a*), 2.5 mol.% (*b*) and 5.0 mol.% (*c*).

mation of grains in thin films is difficult to describe accurately on the basis of model concepts or analysis of experiments that are used to study foam or monolayers. In general, the grain sizes in polycrystalline films are lognormally distributed in size.

In some cases, further grain growth occurs due to the 'abnormal' or predominant growth of several grains, which usually have specific crystallographic orientation ratios relative to the plane of the substrate surface. When the number of growing grains leads to a 'matrix' of grains with static limits, a bimodal grain size distribution develops, which is called the growth of secondary grains [10]. Grains that grow abnormally often have a limited or uniform texture. Secondary grain growth in thin films usually includes evolution in the distribution of grain textures, as well as evolution in grain size distribution. Using the chi-squared  $\chi^2$  Pearson criterion, it was found that the size distribution of grain diameters in thin Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu films at different activator concentrations describes a lognormal distribution. Recall that a random variable has a lognormal distribution, if its logarithm has a normal distribution. The lognormal distribution is fully described by two parameters:  $\mu$  (mathematical expectation) and  $\sigma$  (standard deviation) of the associated normal distribution.

To analyse the results of grain diameter size distributions in thin  $Y_2O_3$ :Eu films with a change in activator concentration, we use the lognormal distribution technique [11].

The density function of the lognormal distribution with parameters  $\mu$  and  $\sigma$  has the form:

$$f(d) = \frac{1}{d\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{\left(\ln(d) - \mu\right)^2}{2\sigma^2}\right\},\qquad(1)$$

The parameters  $\mu$  and  $\sigma$  are calculated by the relations:

$$\mu = \ln\left(\overline{d}\right) - 0.5\ln\left(V^2 + 1\right),\tag{2}$$

$$\sigma = \sqrt{\ln\left(V^2 + 1\right)},\tag{3}$$

where  $\overline{d} = M(d) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} n_i d_i$  is expected value, *n* is sample size,

V=S/M is coefficient of variation,  $S=\sqrt{D}$  is standard deviation,

$$D=rac{n}{n-1}ig(Mig(d^2ig)-M^2(d)ig) ext{ is dispersion, } Mig(d^2ig)=rac{1}{n}\sum_{i=1}^n n_i d_i^2 ext{ .}$$

Based on the calculations, it was found that at an activator concentration in thin films of  $Y_2O_3$ :Eu 1.0 mol.% and 5.0 mol.% Monomodal distributions are observed with maxima of grain diameters at 19 and 137 nm, respectively. At an activator concentration of 2.5 mol.%, a bimodal distribution is observed with maxima of about 41 and 160 nm. The characteristic parameters of the lognormal distribution of grain diameters in thin  $Y_2O_3$ :Eu films with a change in the activator concentration are given in Table 2.

Analysing the obtained values of the coefficient of variation for the distribution of the diameter sizes of low-dimensional grains, we notice

**TABLE 2.** Parameters of the lognormal distribution of grain sizes in thin  $Y_2O_3$ :Eu films.

Concentration of activator, mol.%	<i>E</i> ( <i>d</i> ), nm	μ	σ	S, nm	V
1.0	19.3	2.85	0.48	9.7	0.50
2.5	40.7	3.58	0.50	21.7	0.53
2.5	159.7	5.05	0.22	35.4	0.22
5.0	137.4	4.79	0.51	75.7	0.55

a somewhat significant scatter in the values of grain sizes, due to the asymmetry of the lognormal distribution and the presence of a 'long' right tail. Given the relationship between lognormal and normal divisions, going over to the normal distribution, it is easy to see that the data set under study is homogeneous, since, for thin films of  $Y_2O_3$ :Eu with a concentration of 1 mol.%, 2.5 mol.% and 5 mol.%, the coefficient of variation is equal to  $V_n = 0.176$  and  $V_n = 0.125$ , respectively [11].

For the distribution of large grains in thin  $Y_2O_3$ :Eu films with an activator concentration of 2.5 mol.%, an even more uniform distribution pattern and, correspondingly, smaller mean square deviations S (the coefficient of variation for the corresponding normal distribution is equal to  $V_n = 0.044$ ) are observed. In addition, it can be seen from the obtained results (Table 2) that, regardless of the activator concentration in thin  $Y_2O_3$ :Eu films, the lognormal distribution for describing low-dimensional grains is characterized by close values of the shape parameter  $\sigma = 0.48-0.51$ . Moreover, for these distributions, with an increase in the activator concentration, an increase in the scale parameter  $\mu$  is observed from 2.85 to 4.79.

#### 4. CONCLUSIONS

It has been established that during RF ion–plasma sputtering polycrystalline  $Y_2O_3$ :Eu films consisting of nanometre grains are formed. According to AFM data, it is shown that with an increase in the activator concentration from 1 to 5 mol.%, the average diameters of crystalline grains grow from 15.7 nm to 196.0 nm. Based on the analysis of grain size distribution results, it was found that at an activator concentration of 1.0 and 5.0 mol.%, monomodal distributions are observed, and, at an activator concentration of 2.5 mol.%, a bimodal distribution is observed due to the growth of secondary grains. The obtained dependences of the grain size distributions are well described by the lognormal dependence with close values of the shape parameter  $\sigma$  and the scale parameter  $\mu$  growing with increasing activator concentration.

#### REFERENCES

- 1. N. Yamamoto, Cathodoluminescence (Croatia: InTech: 2012).
- Q. Dai, M. E. Foley, C. J. Breshike, A. Lita, and G. F. Strouse, J. Am. Chem. Soc., 133, No. 39: 15475 (2011).
- 3. P. Packiyaraj and P. Thangadurai, J. Luminescence, 145: 997 (2014).
- 4. C. Shanga, X. Shang, Y. Qu, and M. Li, *Chem. Phys. Lett.*, **501**, Nos. 4–6: 480 (2011).
- 5. O. M. Bordun, I. O. Bordun, I. Yo. Kukharskyy, Zh. Ya. Tsapovska, and

M. V. Partyka, J. Appl. Spectrosc., 84, No. 6: 1072 (2018).

- 6. H. M. Abdelaal, A. Tawfik, and A. Shaikjee, *Mater. Chem. Phys.*, **242**: 122530 (2020).
- 7. E. V. Berlin and L. A. Seydman, *Ionno-Plazmennyye Protsessy v Tonkoplenochnoy Tekhnologii* (Moscow: Tekhnosfera: 2010) (in Russian).
- 8. O. M. Bordun, I. O. Bordun, and I. Yo. Kukharskyy, J. Appl. Spectrosc., 82, No. 3: 390 (2015).
- 9. C. V. Thompson, Sol. State Phys., 55: 270 (2001).
- 10. C. V. Thompson, J. Appl. Phys., 58: 763 (1985).
- 11. P. Holgate, Comm. in Stat. Theory and Meth., 18, No. 12: 4539 (1989).

PACS numbers: 61.43.Bn, 61.48.-c, 62.23.St, 71.15.Dx, 71.15.Mb, 71.20.Nr, 82.75.Fq

### Електронна структура нанопоруватих фаз оксиду цинку

М. В. Коваленко<sup>1</sup>, О. В. Бовгира<sup>1</sup>, В. Є. Дзіковський<sup>1</sup>, Р. В. Бовгира<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Університетська, 1, 79000 Львів, Україна <sup>2</sup>Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С.Підстригача НАН України, вул. Наукова, 3<sup>6</sup>, 79000 Львів, Україна

Нанопоруваті фази або поліморфи — це різноманітні структури неорганічних твердих тіл, що мають зазвичай один і той же склад, що й об'ємний кристал, і різні властивості та можливості застосування. Тому синтеза чи то прогнозування нових класів нанопоруватих структур для певної сполуки мають велике значення та набувають значного інтересу. Зважаючи на таке, в межах теорії функціонала густини з Габбардовими поправками на Кулонову взаємодію (метода GGA + U) з використанням підходу «знизу вгору» проведено теоретичне передбачення нанопоруватих фаз низької щільности на основі фуллереноподібних нанокластерів ZnO, зокрема цеолітоподібних структур SOD, LTA та FAU. Встановлено структурні параметри для трьох нових нанопоруватих фаз (CAN, LOS i FRA), які можуть розширити сімейство нанопоруватих фаз ZnO. Всі нові нанофази можна класифікувати як неорганічні матеріяли з відкритим каркасом (подібно до алюмосилікатних цеолітів). Встановлено особливості електронного спектру нових нанофаз і показано, що електронні властивості окремих складових частин зберігаються й у складеній нанопоруватій фазі. Дослідження показує, що всі нанопоруваті фази є напівпровідниковими матеріялами з забороненою зоною, ширшою, ніж у об'ємного кристалу ZnO. Порожниста будова складових частин нанопоруватих фаз приводить до їхньої високої пружности та гнучкости в порівнянні з кристалічними аналогами. Нанопоруваті фази, якщо їх синтезувати, надають можливості для леґування різного роду домішками з метою керованої зміни їхньої електронної структури. Також синтеза таких нанофаз уможливить використовувати їх для гетерогенної каталізи, молекулярного транспорту тощо. Таким чином, висновки, одержані в даній роботі, є корисними для подальшого розширення спектру властивостей і можливостей застосування матеріялів на основі ZnO.

727

#### 728 М. В. КОВАЛЕНКО, О. В. БОВГИРА, В. Є. ДЗІКОВСЬКИЙ, Р. В. БОВГИРА

Nanoporous phases or polymorphs are different inorganic solid structures of the same composition with corresponding bulk crystal usually have vary properties and applications. Thereby, synthesizing or predicting new classes of nanophases for an individual compound are of extensive significance and have been attaining appreciable interest. A few assembled nanoporous phases (SOD, LTA and FAU) based on fullerene-like nanoclusters of ZnO with novel structures and properties have been predicted using a 'bottom-up' approach within the density functional theory with Hubbard corrections for Coulomb interaction (GGA + U method). Among these structures, three phases are reported for the first time (CAN, LOS and FRA), which could considerably extend the family of nanoporous phases of ZnO. We also show that all these nanoporous phases can be classified analogically to the aluminosilicate-zeolites' inorganic openframework compounds. The structural and electronic properties of these nanoporous ZnO phases have been investigated. The hollow cage structures of the appropriate building block are well saved in all of them that leads to their high elasticity and flexibility as well as low-density nanoporosity. Furthermore, the electronic properties of the separate components are also preserved. The band analysis detects that these new nanophases are semi-conductive with large value of band gap comparing to a bulk crystal of ZnO. We suggest that nanoporous character of such structures could be applied as a band-gap engineering method for morphologically and electronically oriented functional materials. Furthermore, due to nanoporosity of these phases, it could be used for gas separation, heterogeneous catalysis, water purification, batteries, etc. In addition, such researches provide a basis for further successful building of other nanoporous phases of semiconducting II-VI compounds, where different nanophases might be also observed.

Ключові слова: ZnO, нанопорувата фаза, електронні властивості, теорія функціонала густини, Габбардові поправки, заборонена зона.

Keywords: ZnO, nanoporous phase, electronic properties, DFT, Hubbard corrections, band gap.

(Отримано 5 грудня 2019 р.; після доопрацювання — 26 грудня 2019 р.)

# 1. ВСТУП

Оксид цинку (ZnO) — загальновідомий напівпровідниковий матеріял, який має велику кількість цікавих та унікальних властивостей порівняно з іншими напівпровідниками, що зумовлює значну цікавість до цього матеріялу зі сторони науковців [1]. Однією з причин підвищеного зацікавлення науковців до ZnO є й те, що на його основі можна синтезувати велику кількість наноструктур різної розмірности, включаючи нанострижні, нанотрубки, нанострічки, нанокластери, нанотетраподи тощо [2]. Завдяки своїм властивостям оксид цинку застосовують у різноманітних галузях науки та техніки; відмінні люмінесцентні властивості та широка заборонена зона зумовлюють можливість побудови, наприклад, наногетероструктур; п'єзоелектричні властивості знайшли застосування в наноґенераторах, біосумісність — в чутливих газових сенсорах, висока прозорість і феромагнетизм за кімнатної температури — в оптоелектронних і спінтронних пристроях [3]. Сьогодні актуальним залишається прагнення науковців синтезувати та прогнозувати нові класи наноструктур, серед яких нанопоруваті фази мають особливе значення та викликають значний інтерес. Поряд з інтенсивними експериментальними спробами пошуку нових фаз, також повідомляється і про спроби суто теоретичного передбачення структури таких нанофаз з перших принципів [4–8].

З моменту відкриття особливих властивостей і широкого практичного впровадження алюмосилікатних цеолітів у площині обміну йонами, розділенні газів на складові частини, очищенні води та каталізі однією з найбільш досліджуваних стала область неорганічних матеріялів з відкритим каркасом. В цій області особлива увага концентрується на поруватих і нанопоруватих структурах або поліморфах, оскільки саме такі матеріяли відіграють важливу роль у багатьох сферах застосування. Передбачення структури таких каркасів є основним завданням у процесі пошуку нових нанопоруватих фаз [9].

Властивості поруватих структур тісно пов'язані з їхньою будовою та визначають придатність для різних застосувань; тому синтеза конкретної архітектури є надзвичайно важливою і для більшости випадків залишається складним завданням. В експериментах найчастіше використовується підхід «зверху вниз», що включає розбирання батьківської «цеолітової» структури для одержання цільової топології [10]. Проте в 2007 році у роботі [4] запропоновано теоретичний підхід для можливої стабілізації нових нанопоруватих фаз на основі оксидних матеріялів через використання менших нанопор як будівельних блоків можливих нових фаз і показано, що немає бар'єру, щоб зупинити такі нанопори від злиття й утворення нанопоруватих фаз низької щільности, зокрема SOD, LTA та FAU (ці абревіятури відповідають типовим цеолітам за номенклатурою Міжнародної асоціяції цеолітів (IZA) [11]). Подальше теоретичне дослідження присвячено пошуку нових нанопоруватих фаз на основі найменшого стабільного нанокластера  $(ZnO)_{12}$  [7]. Також група дослідників у роботі [8] передбачає можливість побудови нанофаз на основі  $(ZnO)_{12}$  і кубічного нанокластера  $(ZnO)_{16}$  та визначає вісім стабільних фаз з чотирма типами взаємодії між (ZnO)<sub>12</sub>, а у випадку (ZnO)<sub>16</sub> — три стабільних фази, які мають три типи зв'язування між собою. А у роботі [12] з використанням GW-методи та теорії функціоналу густини досліджують, як нанопоруватість фаз впливає на їхню ширину забороненої зони.

В даній роботі ми на основі підходу «знизу вгору» представляємо результати першопринципних розрахунків структурних та електронних властивостей нових нанопоруватих фаз на основі фуллереноподібних нанокластерів ZnO. Сподіваємося, що наша робота посприяє цілеспрямованому експериментальному виявленню таких нанопоруватих фаз і складе основу для їхньої ідентифікації.

#### 2. МЕТОДИКА РОЗРАХУНКІВ

Оптимізацію геометрії структур і зонноенергетичні розрахунки проведено в межах теорії функціоналу густини (DFT), імплементованої в програмний пакет Quantum-Espresso [13]. Для опису обмінно-кореляційної енергії електронної підсистеми використано наближення узагальненого ґрадієнту (GGA) в параметризації Пердью, Бурке, Ернцергофа (РВЕ) [14]. Параметри розрахунків: для максимальної кінетичної енергії базисної сфери пласких хвиль використано значення у 500 еВ, інтеґрування в першій Бріллюеновій зоні проведено з використанням сітки спеціяльних  $\mathbf{k}$ -точок простору, зґенерованої за схемою Монхорста-Пака [15], зокрема, 12×12×6 (вюрцитоподібний кристал ZnO), 8×8×8 (кристал ZnO типу цинкової обманки), 14×14×14 (кристал ZnO типу кам'яної солі), 6×6×6 (нанопорувата фаза SOD),  $4 \times 4 \times 4$  (LTA),  $5 \times 5 \times 10$  (CAN),  $5 \times 5 \times 6$  (LOS), 5×5×2 (FRA). Взаємодію між ядрами й електронами змодельовано з використанням ультрам'яких псевдопотенціялів [16]; при цьому 3d- і 4s-електрони Zn розглядалися як валентні електрони.

Відомою проблемою першопринципних розрахунків для напівпровідників є завищення енергетичного положення дна зони провідности та d-станів йонів Zn, що зумовлює, в свою чергу, заниження значення ширини забороненої зони (*E*<sub>g</sub>). З метою подолання цих проблем у роботі використано наближення GGA з Габбардовими поправками на Кулонову взаємодію — так звану методу GGA + U [17]. Ця метода успішно застосовувалася для розрахунку структури й електронного спектру ZnO різної розмірности [18–22]. Із застосуванням двох Габбардових поправок для *p*-орбіталей Оксиґену  $(U_p = 7,55 \text{ eB})$  і *d*-орбіталей Цинку  $(U_d = 10,5 \text{ eB})$  одержано, наприклад, для вюрцитоподібного кристалу ZnO значення ширини забороненої зони, яке дорівнює 3,44 eB, що відмінно узгоджується з експериментальними даними [23]. Структурні параметри оптимізувалися за ефективним алґоритмом Бройдена, Флетчера, Голдфарба, Шанно (BFGS) [24–27]. Збіжність оптимізації вважалася досягнутою тоді, коли величини сил, що діють на атоми, ставали меншими, ніж 0,05 eB/Å, а напруження комірки — 0,1 ГПа.

#### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Гексагональна фаза кристалу ZnO з погляду пошуку стійких і стабільних матеріялів для нанопоруватих структур відповідає всім необхідним вимогам, оскільки вона стабільна за кімнатної температури, складається з потрійно координованих атомів Zn i O, а проведені попередні теоретичні дослідження підтверджують можливість побудови нанопоруватих фаз на основі нанокластера (ZnO)<sub>12</sub> [7, 8]. Цей нанокластер завдяки своїй високосиметричності та великій ширині забороненої зони є стабільним кластером оксиду цинку найменшого розміру. На базі такого нанокластера побудовано низку нанопоруватих структур ZnO, серед яких найбільш дослідженими є SOD, LTA та FAU [12, 28]. Автори пропонують фази, побудовані за допомогою зв'язків, які формують кільця різної структури між кластерами (ZnO)<sub>12</sub>. Наприклад, у випадку содаліту (SOD) — це структура, відома нам як структура зрізаного октаедра, яка, подібно до нанокластера (ZnO)<sub>12</sub>, складається з вісьмох шестикутників і шістьох чотирикутників, які підпорядковуються правилу ізольованих чотирикутників, і формує структуру через зв'язування 12 спільних чотирикутників (рис. 1, *a*) [8], тоді як фазу LTA сформовано з содалітових структур, які зв'язуються між собою через чотирикутні грані (рис. 1, б), а FAU — чотирма шестикутними гранями.

Спочатку розглянемо структури та властивості електронного спектру трьох структурних фаз кристалу ZnO: типу вюрциту (wz ZnO), цинкової обманки (zb ZnO) та кам'яної солі (rs ZnO), а також вже попередньо досліджених нанопоруватих фаз, зокрема SOD та LTA з метою встановлення адекватного відтворення результатів попередніх досліджень і для глибшого розуміння застосування підходу «знизу вгору» для моделювання нанопоруватих фаз. Для всіх структур спочатку проведено релаксацію структури, тобто пошук рівноважних



**Рис. 1.** Рівноважні структури нанопоруватих фаз ZnO: SOD (*a*) та LTA (б). Світлими кульками зображено атоми Zn, тоді як темними — атоми O.<sup>1</sup>

структурних параметрів, за яких повна енергія системи була б мінімальною. В таблиці 1 подано одержані рівноважні параметри досліджуваних структур, а на рис. 1 представлено оптимізовані структури нанопоруватих фаз ZnO SOD і LTA. З рисунку 1 видно, що наші структури відображають нанопоруваті фази, одержані попередніми дослідниками [8, 28].

В таблиці 1 також подано порівняння результатів наших розрахунків з попередніми теоретичними розрахунками, а також з наявними експериментальними даними. Як показують результати розрахунків з використанням методи GGA, одержані дані узгоджуються з попередніми теоретичними даними та призводять до недооцінки значень ширини забороненої зони, а також до переоцінки параметрів ґратниці. Якщо розглянути результати обчислень з використанням

Структура (група симетрії)	Метода	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	$E_g$ , eB	<i>V</i> , Å <sup>3</sup>
GGA		3,325	5,253	0,76	25,15
wz ZnO	GGA + U	3,274	5,192	3,44	24,13
	PAW (PBE) [8]	3,285	5,262	0,82	24,88
(P63mc)	DFTB [28]	3,249	5,205	3,73	23,8
	Експеримент [31]	3,242	5,188	3,44	
	GGA	4,651		0,57	25,15
zb ZnO	GGA + U	4,592		3,29	24,21
_	PAW (PBE) [32]	4,587		1,22	
(F43m)	DFTB [28]	4,63		4,16	25,2
	Експеримент [33]	4,58		3,27	
	GGA	4,341		0,67	20,44
ma 7m0	GGA + U	4,276		3,57	19,55
IS ZIIO	GW [33]	4,25		4,27	
(Fm3m)	PAW (PBE) [32]	4,248		0,84	20,45
(1 ///0///)	Експеримент	4,28		2,45 [34] 3,5 [35]	
COD	GGA	5,6798		1,01	30,54
SOD	GGA + U	5,608		3,53	29,4
$(Pm\overline{3}n)$	PAW (PBE) [8]	5,638		1,06	30,48
(1 11 0 11)	DFTB [28]	5,732		4,22	31,38
LTA	GGA	10,839		1,47	37,51
	GGA + U	10,853		3,98	$37,\!67$
$(Fm\overline{3}c)$	PAW (PBE) [8]	10,725		1,61	36,95
(1 11 3 6)	DFTB [28]	10,89		4,57	37,94

**ТАБЛИЦЯ 1.** Параметри ґратниці (*a* [Å] і *c* [Å]), значення ширини забороненої зони ( $E_g$  [eB]) та об'єм комірки в розрахунку на одну формульну одиницю ZnO (V [Å<sup>3</sup>]) досліджуваних структур.<sup>2</sup>

методи GGA + U (табл. 1), то бачимо, що узгодження значень параметрів ґратниці та ширини забороненої зони з даними експерименту поліпшується.

Параметри ґратниці відрізняються від експериментальних даних в межах 1%, а  $E_g$  — в межах 2% для кристалу ZnO типу цинкової обманки та кам'яної солі. Все це разом вказує на те, що цю методику можна застосовувати для моделювання параметрів електронного спектру нанофаз. Також слід зазначити, що довжина зв'язку між атомами Цинку та Оксиґену в усіх структурах становить від 1,98 до 2,00 Å, що знаходиться в межах експериментальних даних щодо довжини зв'язку в кристалі ZnO [29–30].

Для розуміння електронних властивостей нових нанопоруватих фаз спочатку розраховано електронні спектри для трьох кристалічних фаз ZnO та нанопоруватих фаз SOD і LTA з використанням методи GGA і GGA + U. Результати розрахунків показують, що всі фази оксиду цинку мають напівпровідникові властивості з прямою (wz i zb ZnO) або непрямою (rs ZnO) забороненою зоною, що відповідає наявним експериментальним даним (табл. 1). На рисунку 2 для прикладу представлено зонноенергетичну діяграму, а також розподіл парціяльної густини станів для вюрцитоподібного кристалу ZnO. З рисунка бачимо, що вершина валентної зони кристалу ZnO формується в основному внесками від 2р-орбіталей Оксиґену, тоді як дно зони провідности сформовано в основному внесками від 4sорбіталей Zn і 2*p*-обіталей О. Орбіталі 3*d*-електронів Zn розташовані в енергетичній області 7,5-8,5 eB нижче вершини валентної зони, що відповідає експериментальним фотоелектронним спектрам [36-37]. Також варто відзначити ефективність опису електронної структури монокристалів ZnO у різних фазах за допомогою методи GGA + U, яка є менш ресурсозатратною з точки зору використання машинного часу у порівнянні з гібридними методами HSE і B3LYP.

Якщо ж розглядати нанофази SOD і LTA (рис. 3, 4), то бачимо, що вони теж проявляють напівпровідникові властивості, ширина забороненої зони складає 3,53 еВ для SOD та 3,98 еВ для LTA, що узгоджується з даними попередніх теоретичних розрахунків [8, 28]. Слід відмітити, що значення  $E_g$  для цих нанопоруватих фаз є більшими, ніж у випадку вюрцитоподібного ZnO та пов'язані з тим фактом, що електронні властивості окремих будівельних блоків зберігаються й у зібраній нанопоруватій фазі.

Детальний розгляд парціяльних внесків від атомових орбіталей нанопоруватих фаз SOD і LTA (рис. 3, 4) показує, що основний внесок у формування вершини валентної зони вносять 2*p*-орбіталі О подібно до випадку кристалу ZnO типу вюрциту. Крім того, як для кристалу ZnO, так і для нанопористих фаз, 2*p*-стани O і 3*d*-стани Zn в основному розподіляються в енергетичному вікні на 0,5–9,0 еВ нижче вершини валентної зони та показують електронний резонанс, що перед-



**Рис. 2.** Зонноенергетична діяграма та розподіл парціяльної густини станів кристале ZnO типу вюрциту. Горизонтальною штриховою лінією відмічено положення рівня Фермі.<sup>3</sup>



**Рис. 3.** Зонноенергетична діяграма та розподіл парціяльної густини станів нанопоруватої фази SOD. Горизонтальною штриховою лінією відмічено положення рівня Фермі.<sup>4</sup>

бачає сильну гібридизацію між ними.

Таким чином, у нанопоруватих фазах зв'язувальним станам відповідають гібридизовані стани між 2p-O і 3d-Zn подібно до випадку кристалу ZnO. Переважальна p-d-гібридизація використовує тетракоординатну структуру зв'язку кожного атома в цих зібраних фазах, що робить можливою нанопоруватість каркасів.

На наступному етапі цієї роботи ми, натхненні підходом «знизу вгору» щодо складання нових фаз, провели теоретичне прогнозування структури трьох нових нанопоруватих фаз, які можна класифікувати відповідно до цеолітових структур бази IZA [11] як CAN, LOS i FRA



**Рис. 4.** Зонноенергетична діяграма та розподіл парціяльної густини станів нанопоруватої фази LTA. Горизонтальною штриховою лінією відмічено положення рівня Фермі.<sup>5</sup>



**Рис. 5.** Рівноважні структури нанопоруватих фаз ZnO: CAN (*a*), LOS (*b*) і FRA (*b*). Світлими кульками зображено атоми Zn, тоді як темними — атоми O.<sup>6</sup>

(рівноважні структури зображено на рис. 5).

Одержані геометричні параметри ґратниці наведено в табл. 2. Вибір цих нанопоруватих фаз не є випадковим, оскільки кожна наступна фаза формується з попередньої. Перша з розглянутих структур, — фаза CAN, — формується з п'ятьох шестикутників і шістьох чотирикутників із зиґзаґоподібним зв'язком, що включає три шестикутники (рис. 5, *a*). Фаза LOS формується зі структури CAN і структури, яка складається з шістьох чотирикутників і одинадцятьох шестикутників (рис. 5, *б*). Найцікавішою з точки зору побудови є нанопорувата фаза FRA, яка включає в себе дві нанофази SOD і

Структура (група симетрії)	Метода	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	$E_g$ , eB	V, Å <sup>3</sup>
CAN	GGA	7,88	3,348	0,95	30,01
(P63/m)	GGA + U	7,739	3,332	$3,\!61$	28,81
LOS	GGA	7,940	6,6504	0,95	30,26
$(P\overline{6}3c)$	GGA + U	7,796	6,6497	3,59	29,16
FRA	GGA	7,986	16,606	0,96	30,57
(P321)	GGA + U	7.878	16.409	3.51	29.4

**ТАБЛИЦЯ 2.** Параметри ґратниці (*a* [Å] і *c* [Å]), значення ширини забороненої зони ( $E_g$  [eB]) та об'єм комірки в розрахунку на одну формульну одиницю ZnO (V[Å<sup>3</sup>]) нанопоруватих фаз CAN, LOS і FRA.<sup>7</sup>



**Рис. 6.** Зонноенергетична діяграма та розподіл парціяльної густини станів нанопоруватої фази CAN. Горизонтальною штриховою лінією відмічено положення рівня Фермі.<sup>8</sup>

LOS, сполучені між собою (рис. 5, *в*). Також слід зазначити, що всі сформовані нанофази відповідають схемі пакування відповідних цеолітових структур [11].

Щоб зрозуміти, чи нанопоруваті фази мають нові властивості, ми провели дослідження електронного спектру цих структур. На рисунках 6–8 зображено зонноенергетичні діяграми нанофаз CAN, LOS і FRA, які показують, що всі одержані структури мають напівпровідникові властивості з шириною забороненої зони від 3,51 до 3,61 еВ залежно від фази (табл. 2,  $E_g$ ). Одержані значення  $E_g$ , як і у нанопоруватих фазах SOD і LTA, є більшими, ніж у вюрцитоподібного кристалу ZnO, що підтверджує той факт, що електронні властивості складових частин зберігаються у складеній нанопоруватій фазі.

Для більш глибокого розуміння електронної структури нанопоруватих фаз CAN, LOS і FRA ми також розрахували, окрім зонноенергетичних діяграм, розподіли парціяльної густини станів, подані на рис. 6–8. Розподіл густини станів для нанопоруватої фази САN (рис. 6) показує, що вершину валентної зони в основному формують 2*p*-орбіталі О, тоді як дно зони провідности сформовано внесками від 4*s*-орбіталей Zn, подібно до фази SOD та LTA.

Подібна схема розподілу парціяльної густини станів спостерігається й у випадку нанофаз LOS і FRA з тією лише ріжницею, що зі зростанням кількости будівельних блоків у нанопоруватій фазі зростає густина станів відповідних внесків. Також слід відмітити, що, подібно до нанофаз SOD і LTA, у фазах CAN, LOS і FRA 2*p*-стани O і



**Рис. 7.** Зонноенергетична діяграма та розподіл парціяльної густини станів нанопоруватої фази LOS. Горизонтальною штриховою лінією відмічено положення рівня Фермі.<sup>9</sup>



**Рис. 8.** Зонноенергетична діяграма та розподіл парціяльної густини станів нанопоруватої фази FRA. Горизонтальною штриховою лінією відмічено положення рівня Фермі.<sup>10</sup>

3*d*-стани Zn сильно гібридизовані, знаходяться у валентній зоні та відповідають зв'язувальним станам.

Слід відмітити, що значення ширини забороненої зони трьох нових нанофаз ZnO виявилися вищими, ніж для вюрцитоподібного кристалу ZnO, і завдяки структурі з відкритим нанопоруватим каркасом, якщо синтезувати їх, дають можливість леґування різного роду домішками як засобу для керованої зміни їхньої електронної структури.

Також для всіх розглянутих в досліджені об'єктів ми розрахували об'єм, який припадає на одну формульну одиницю ZnO, що наведено в таблицях 1 і 2. Аналіза одержаних результатів показує, що об'єм на одну формульну одиницю у нанофазах більший на 21-56%в залежності від фази в порівнянні з вюрцитоподібним кристалом ZnO. Якщо порівнювати з кристалом ZnO типу кам'яної солі, то об'єм, що припадає на одну формульну одиницю, зростає в залежності від фази на 47-92%. Таке зростання об'єму приводить до більшої гнучкости та пружности нових порожнистих нанофаз. Таким чином, ці нанопористі фази, якщо їх зможуть успішно синтезувати, стануть одними з найбільш перспективних кандидатів на заміну дорогих і механічно крихких матеріялів.

Ще однією перспективною ділянкою застосуванням нанопоруватих фаз на основі ZnO є їхнє використання в якості акумуляторів водню завдяки відкритому нанопоруватому каркасу та значно більшому об'єму, який припадає на одну формульну одиницю, в порівнянні з кристалами ZnO, що уможливлює значно ефективніше розподіляти та зберігати молекули водню в межах пор.

### 4. ВИСНОВКИ

В межах теорії функціоналу густини проведено теоретичне прогнозування структури нових нанопоруватих фаз ZnO з використанням підходу «знизу вгору». Показано ефективність опису електронної структури ZnO у різних фазах за допомогою методи GGA + U. Встановлено структурні параметри для нанофаз CAN, LOS і FRA та розраховано їхні електронні спектри. Результати розрахунків показують, що всі нові нанофази ZnO є напівпровідниковими матеріялами з шириною забороненої зони, більшою, ніж у вюрцитоподібного кристалу ZnO. Цікаво відмітити, що електронні властивості складових частин нанопоруватої структури зберігаються у зібраній нанофазі. Розрахунки об'єму комірки на одну формульну одиницю ZnO показують, що нанопоруваті фази мають більшу гнучкість і пружність у порівнянні з кристалічними фазами об'ємного кристалу ZnO. Ми сподіваємося, що наша робота сприятиме посиленню експериментальної роботи в цій галузі, оскільки нанопоруватість структур уможливить (за успішної синтези), наприклад, леґувати їх різного роду домішками, що, в свою чергу, забезпечить можливість керованої зміни їхньої електронної структури.

# ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА-REFERENCES

- 1. M. Willander, *Zinc Oxide Nanostructures: Advances and Applications* (Singapore: Pan Stanford Publisher: 2014).
- 2. Y. B. Hahn, Korean J. Chem. Eng., 28, No. 9: 1797 (2011); https://doi.org/10.1007/s11814-011-0213-3.
- 3. A. Kołodziejczak-Radzimska and M. Jesionowski, *Materials*, 7: 2833 (2014); https://doi.org/10.3390/ma7042833.
- 4. J. Carrasco, F. Illas, and S. T. Bromley, *Phys. Rev. Lett.*, **99**: 235502 (2007); https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.235502.
- 5. M. Woodley and R. Catlow, R. Nat. Mater., 7: 937 (2008); https://doi.org/10.1038/nmat2321.
- S. M. Woodley, M. B. Watkins, A. A. Sokol, S. A. Shevlin, and C. R. A. Catlow, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**: 3176 (2009); https://doi.org/10.1039/b902600b.
- Y. Yong, B. Song, and P. He, J. Phys. Chem. C, 115: 6455 (2011); https://doi.org/10.1021/jp200780k.
- Z. Liu, X. Wang, J. Cai, G. Liu, P. Zhou, K. Wang, and H. Zhu, J. Phys. Chem. C, 117: 17633 (2013); https://doi.org/10.1021/jp405084r.
- P. Guo, J. Shin, A. Greenaway, J. Gi Min, J. Su, H. J. Choi, L. Liu,
   P. A. Cox, S. B. Hong, P. Wright A, and X. Zou, *Nature*, 524: 74 (2015); https://doi.org/10.1038/nature14575.
- W. J. Roth, P. Nachtigall, R. E. Morris, P. S. Wheatley, V. R. Seymour, S. E. Ashbrook, P. Chlubná, L. Grajciar, M. Položij, A. Zukal, O. Shvets, and J. Čejka, *Nature Chemistry*, 5: 628 (2013); https://doi.org/10.1038/nchem.1662.
- 11. Ch. Baerlocher and L.B. McCusker, *Database of Zeolite Structures*, http://www.izastructure.org/databases/.
- 12. I. Demiroglu, S. Tosoni, F. Illas, and S. T. Bromley, Nanoscale, 6: 1181 (2014); https://doi.org/10.1039/C3NR04028C.
- P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme et al., J. Phys. Condens. Matter, 29: 465901 (2017); https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa8f79.
- 14. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**: 3865 (1996); https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- 15. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B*, **13**: 5188 (1971); https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188.
- 16. D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **41**: 7892 (1990); https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892.
- 17. M. Cococcioni and S. de Gironcoli, *Phys. Rev. B*, **71**: 035105 (2005); https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.035105.
- O. V. Bovgyra and M. V. Kovalenko, 2015 International Young Scientists Forum on Applied Physics (YSF) (Dnipropetrovsk, 2015), p. 1; https://doi.org/10.1109/YSF.2015.7333157.
- O. V. Bovgyra and M. V. Kovalenko, J. Nano- Electron. Phys., 8: 2031 (2016); https://doi.org/10.21272/jnep.8(2).02031.

- O. Bovgyra, M. Kovalenko, R. Bovhyra, and V. Dzikovskyi, J. Phys. Stud., 23: 4301 (2019); https://doi.org/10.30970/jps.23.4301.
- 21. R. Bovhyra, D. Popovych, O. Bovgyra, and A. Serednytsky, *Applied Nanoscience*, 9, No. 5: (1967); https://doi.org/10.1007/s13204-018-0706-z.
- O. Bovgyra, M. Kovalenko, V. Dzikovskyi, and M. Moroz, 2019 IEEE 2nd Ukraine Conference on Electrical and Computer Engineering (UKRCON), (Lviv, Ukraine, 2019), p. 726; https://doi.org/10.1109/UKRCON.2019.8879928.
- 23. A. Mang, K. Reimann, and St. Rübenacke, Solid State Commun., 94: 251 (1995); https://doi.org/10.1016/0038-1098(95)00054-2.
- C. G. Broyden, IMA Journal of Applied Mathematics, 6, Iss. 3: 222 (September 1970); https://doi.org/10.1093/imamat/6.3.222.
- 25. R. Fletcher, Comput. J., 13: 317 (1970); https://doi.org/10.1093/comjnl/13.3.317.
- 26. D. Goldfarb, Math. Comput., 24: 23 (1970); https://doi.org/10.1090/S0025-5718-1970-0258249-6.
- 27. D. F. Shanno, Math. Comput., 24: 647 (1970); https://doi.org/10.1090/S0025-5718-1970-0274029-X.
- V. N. Tuoc, T. D. Huan, N. V. Minh, and N. T. Thao, J. Phys.: Conf. Ser., 726: 012022 (2016); https://doi.org/10.1088/1742-6596/726/1/012022.
- U. Seetawan, S. Jugsujinda, T. Seetawan, A. Ratchasin, C. Euvananont, C. Junin, C. Thanachayanont, and P. Chainaronk, *Mater. Sci. Appl.*, 2: 1302 (2011); https://doi.org/10.4236/msa.2011.29176.
- S. D. Birajdar, P. P. Khirade, V. Bhagwat, A. V. Humbe, K. Jadhav, J. All. Comp., 683: 513 (2016); https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.043.
- W. Göpel, J. Pollmann, I. Ivanov, and B. Reihl, *Phys. Rev. B*, 26: 3144 (1982); https://doi.org/10.1103/PhysRevB.26.3144.
- 32. X. Ma, Y. Wu, Y. Lv, and Y. Zhu, J. Phys. Chem. C, 117: 26029 (2013); https://doi.org/10.1021/jp407281x.
- 33. H. Dixit, R. Saniz, D. Lamoen, and B. Partoens, J. Phys.: Condens. Matter, 22: 125505 (2010); https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/12/125505.
- 34. J. A. Sans, A. Segura, F. J. Manjón, B. Marí, A. Muñoz, and M. J. Herrera-Cabrera, *Microelectron. J.*, 36: 928 (2005); https://doi.org/10.1016/j.mejo.2005.05.010.
- S. J. Chen, Y. C. Liu, C. L. Shao, C. S. Xu, Y. X. Liu, L. Wang, B. B. Liu, and G. T. Zou, J. Appl. Phys., 98: 106106 (2005); https://doi.org/10.1063/1.2177928.
- R. A. Powell, W. E. Spicer, and J. C. McMenamin, *Phys. Rev. Lett.*, 27: 97 (1971); https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.27.97.
- C. J. Vesely, R. L. Hengehold, and D. W. Langer, *Phys. Rev. B*, 5: 2296 (1972); https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.2296.

UA-79060 Lviv, Ukraine.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Ivan Franko National University of Lviv,

<sup>8</sup>a, Kyryla ta Mefodiya Str.,

UA-79005 Lviv, Ukraine

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Ya. S. Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics, N.A.S. Ukraine, 3b, Naukova Str.,

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Fig. 1. The relaxed structure of ZnO nanoporous phases: SOD (a) and LTA ( $\delta$ ). Light and dark spheres represent Zn and O atoms, respectively.

<sup>6</sup> Fig. 5. The relaxed structure of ZnO nanoporous phases: CAN (a), LOS (d), and FRA (e). Light and dark spheres represent Zn and O atoms, respectively. <sup>7</sup> **TABLE 2.** Lattice parameters (a [Å], c [Å]), band gap energy ( $E_g$  [eV]) and volume per ZnO unit

(V[Å<sup>3</sup>]) of the CAN, LOS and FRA nanoporous phases. <sup>8</sup> Fig. 6. Band structure and partial density of states of nanoporous phase CAN. The horizontal

dash line indicates the Fermi level.

<sup>9</sup> Fig. 7. Band structure and partial density of states of nanoporous phase LOS. The horizontal dash line indicates the Fermi level. <sup>10</sup> Fig. 8. Band structure and partial density of states of nanoporous phase FRA. The horizontal

dash line indicates the Fermi level.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> **TABLE 1.** Lattice parameters (a [Å], c [Å]), band gap energy (E<sub>g</sub> [eV]) and volume per ZnO unit  $(V[Å^3])$  for investigated structures. <sup>3</sup> Fig. 2. Band structure and partial density of states of wurtzite ZnO phase. The horizontal dash

line indicates the Fermi level.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Fig. 3. Band structure and partial density of states of nanoporous phase SOD. The horizontal dash line indicates the Fermi level.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Fig. 4. Band structure and partial density of states of nanoporous phase LTA. The horizontal dash line indicates the Fermi level.

© 2020 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 78.70.-g, 79.60.-i, 82.75.-z, 82.80.Pv, 87.64.Dz, 87.64.kj, 87.85.Qr

# Влияние условий получения на электронную структуру наноразмерного гидроксиапатита кальция

Н. А. Курган, В. Л. Карбовский, Л. И. Карбовская, С. С. Смоляк

Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, бульв. Акад. Вернадского, 36, 03142 Киев, Украина

Досліджено вплив застосування на заключному етапі синтези різних розчинників (вода, етанол, ацетон, гліцерин, ізопропанол) і температурних режимів 200–1100°С на електронну структуру нанорозмірного гідроксиапатиту кальцію. Встановлено значну зміну електронної будови гідроксиапатиту кальцію в порядку застосування: етанол  $\rightarrow$  изопропанол  $\rightarrow$  ацетон  $\rightarrow$  гліцерин  $\rightarrow$  вода, що проявляється у збільшенні енергії зв'язку остовних електронів атомів Са, Р й О та свідчить про відтік електронної густини з атомів Са та зміну симетрії Оксиґенових тетраедрів. Дані ЯМРдосліджень уможливлюють зробити висновок про те, що використання зазначених розчинників і температурних режимів 200–900°С не приводить до змін у структурі, пов'язаних зі змінами положення OH-груп.

The influence of various solvents (water, ethanol, acetone, glycerol, isopropanol) and temperature conditions of 200–1100°C during the final stage of the synthesis on the electronic structure of nanoscale calcium hydroxyapatite is studied. A significant change in the electronic structure of calcium hydroxyapatite is revealed in the order of use: ethanol  $\rightarrow$  isopropanol  $\rightarrow$  acetone  $\rightarrow$  glycerol  $\rightarrow$  water. This change appears in an increase of the binding energy of core electrons of calcium, phosphorus and oxygen atoms and is evidence of the outflow of electron density from calcium atoms and a change in the symmetry of oxygen tetrahedra. NMR data suggest that the use of these solvents and temperature conditions of 200–900°C does not lead to changes in the structure associated with changes in the position of OH-groups.

Ключові слова: нанорозмірний гідроксиапатит кальцію, електронна структура, рентґенівська фотоелектронна спектроскопія, синтеза.

**Key words:** nanoscale calcium hydroxyapatite, electronic structure, x-ray photoelectron spectroscopy, synthesis.

(Отримано 6 грудня 2019 р.)

743

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

В течение последних десятилетий, материалы на основе гидроксиапатита кальция (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>, ГАП) привлекали внимание благодаря своей высокой биосовместимости [1, 2], близостью к биополимерам [3, 4] и высоким остеогенным потенциалом [5, 6]. ГАП способствует восстановлению кости посредством остеокондуктивных механизмов, не вызывая никакой местной или системной токсичности, воспаления или внешней реакции организма [5, 7-9]. Последние исследования также показали, что ГАП частицы подавляют рост многих видов раковых клеток [10, 11]. В настоящее время ГАП является материалом для различных биомедицинских применений, таких, например, как замена костных и периодонтальных дефектов [12,13], альвеолярного позвоночника [14], имплантатов среднего уха [15], стоматологических материалов [16] и биологически активным покрытием на металлических костных имплантатах [17]. При этом считается, что именно ГАП в наноразмерный форме является наилучшим материалом для использования при замене костной ткани и её регенерации [18, 19]. Исследования показали, что биоматериалы на основе наноразмерных ГАП проявляют повышенное рассасывание [20, 21] и гораздо более высокую биологическую активность [19, 22], чем образцы микронного размера. Однако, несмотря на всесторонние исследования наноразмерного ГАП [23], нерешёнными остаются проблемы получения нанопорошков ГАП, которым свойственны биоактивность и надёжный беспримесный состав [24], что позволяет достичь максимально возможной биосовместимости, регулируемой биоактивности и способствовать процессам восстановления костной ткани. Одним из способов решения этой проблемы является дополнительная постобработка свежесинтезированных образцов ГАП в различных растворах. Такие исследования также важны и для понимания влияния заключительных процедур мокрого метода (промывания и сушка осадка) на характеристики порошков.

Данная работа посвящена результатам исследования электронной структуры наноразмерного гидроксиапатита кальция, полученного при постобработке синтезированных образцов в различных растворах (вода, этанол, ацетон, глицерин, изопропанол). Кроме того, прокаливание образцов происходило в разных температурных режимах от 200°С до 1100°С, что позволило исследовать весь процесс формирования наночастиц.

# 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы гидроксиапатита кальция были синтезированы в виде по-

рошка растворным химическим методом — путём осаждения из водных растворов нитрата кальция  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  и двузамещённого фосфата аммония  $(NH_4)_2HPO_4$  с дополнительной промывкой на последнем этапе синтеза водой, этанолом, ацетоном, глицерином, изопропанолом и последующим прокаливанием на воздухе с выдержкой при температурах от 200°С до 1100°С в течение 2 часов. Методом атомно-силовой микроскопии установлены размеры частиц 20–100 нм.

Особенности морфологии образования наночастиц гидроксиапатита кальция при варьировании температурных режимов детально описаны в предыдущих исследованиях [25].

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФС) получены на фотоэлектронном спектрометре фирмы 'JEOL' — 'JSPM-4610' с использованием немонохроматического Mg $K_{\alpha}$  (1253,6 эВ) рентгеновского источника. Во время проведения эксперимента вакуум в аналитической камере составлял  $10^{-7}$  Па; точность определения энергии связи электронов — 0,1 эВ. Для калибровки рентгеновских фотоэлектронных спектров с учётом заряда, скапливающегося на непроводящем образце во время эксперимента, на его поверхность был нанесён тонкий слой золота. Калибровка рентгеновских фотоэлектронных спектров проводилась по энергии связи Au4f-линии золота, что позволило получить достаточно высокую точность определения энергий связи электронов для элементов исследуемых образцов.

Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) регистрировались на спектрометре фирмы 'Bruker' серии Avance 400, при комнатной температуре. ЯМР-спектры были получены с вращением образца под магическим углом (MAS ЯМР) на частотах 10 кГц и 15 кГц, что позволяет исключить эффекты, связанные с анизотропией и диполь-дипольным взаимодействием, но не исключает квадрупольные взаимодействия второго порядка.

Самосогласованный расчёт электронной структуры, полной и парциальной плотностей состояний проводился линейным методом МТ-орбиталей (ЛМТО) с учётом комбинированных поправок. В процедуру самосогласования включалась зарядовая плотность остовных состояний. Для обменно-корреляционной части потенциала использовалось приближение Барта-Хедина. Вычисления проводились в так называемом скалярно-релятивистском приближении, т.е. рассматривались все релятивистские эффекты (зависимость массы от скорости, дарвиновский член), за исключением спин-орбитального взаимодействия. В разложении волновой функции учитывались *s-*, *p-*, *d*-гармоники как для металлов, так и для неметаллов. Интегрирование по зоне Бриллюэна выполнялось улучшенным методом тетраэдров на сетке, соответствующей 3375 опорным точкам.

# 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ввиду того, что наиболее быстрый рост кристаллов ГАП происходит в интервале температур 600–700°С [22, 26–27], а размер частиц апатита при этом составляет 40 нм [25–26] и соответствует размеру частиц апатита в нативной кости, основное внимание было акцентировано именно на образцах, отожжённых при 700°С.

РФС-спектры атомов исследуемых соединений представлены на рис. 1. Спектры валентной полосы имеют слабо выраженную структуру ввиду малого сечения фотоионизации валентных электронов для возбуждаемого излучения, однако, очевидна их корреляция с расчётными полными плотностями состояний (ППС) (рис. 2).

Ввиду того, что энергетическое положение гибридизованных s-, p-состояний гидроксила OH<sup>-</sup> не может быть определено однозначно по данным рентгеновских эмиссионных спектров, были оценены вклады в ППС от подрешётки PO<sub>4</sub>, кальция и гидроксильных групп. Как видно из рис. 2, наибольший вклад в ППС вносят парциальные плотности состояний тетраэдрической кислородной матрицы. Вклад подрешётки металла значительно меньше, а гидроксильных групп нивелирован незначительной долей, преимуще-



Рис. 1. РФС-спектры валентных полос исследуемых соединений ГАП, промытых различными органическими соединениями: 1 — водой; 2 — глицерином; 3 — ацетоном; 4 — изопропанолом; 5 — этанолом. Отжиг образцов производился при температуре 700°С в течение 2 часов.<sup>1</sup>



**Рис. 2.** Полная плотность состояний (ППС)  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  и вклад в ППС кристалла:  $1 - PO_4$ -тетраэдров; 2 - подрешётки металла; <math>3 -гидроксильных групп.<sup>2</sup>

ственно в область до 10 эВ. Однако именно состояния гидроксила, как видно из расчётных данных (рис. 2, 3), формируют потолок валентной полосы — особенность около 2,5 эВ, отражающей и косвенное взаимодействие металлических ионов [26].

Анализ РФС-спектров остовных уровней атомов исследуемых соединений позволил однозначно интерпретировать превалирующие энергетические связи в структуре апатита. Для наглядности рассмотрены РФС-спектры одного соединения, однако наблюдаемые закономерности характерны для всех исследованных образцов.

Наблюдаемый пик О 1s (рис. 3, *a*) указывает на энергию связи кислорода в различных конформациях: О–Р, О–С, О–Н. Причём связь О–Р отображает связь тетраэдра в структуре ГАП; в то же время появление связей О–С, О–Н, отображающих связи на поверхности наночастиц тоже нельзя исключать ввиду высокой удельной поверхности наночастиц [26]. Энергии связи, измеренные при 347,7 эВ и 133,5 эВ, характерны для  $Ca2p_{3/2}$  и  $P2p_{3/2}$  соответственно (рис. 3, *б*, *a*). Ввиду того, что в структуре апатита существует два неэквивалентных положения для атомов кальция — Са<sub>I</sub> и Са<sub>II</sub>, связь между которыми осуществляется опосредованно через атомы кислорода [26], то наблюдаемые пики  $Ca2p_{3/2}$  соответствуют связям  $Ca_{II}$ –ОН и  $Ca_{I}$ –О (рис. 3, *б*). Особенность на 133,5 эВ отображает Р–О связь в  $PO_4^{3-}$ -тетраэдре (рис. 3, *в*). Никаких особенностей, указывающих на взаимодействие атомов кальция и фосфата с поверхностными примесями [30] в исследуемых образцах не наблюдается.



Рис. 3. РФС-спектры остовных уровней атомов ГАП, промытого глицерином и отожжённого при температуре 700°С: *a*) O1*s*; *б*) Ca2*p*; *b*) P2*p*.<sup>3</sup>

ТАБЛИЦА.	Энергия	связи	электронов	( <b>)</b> B)	остовных	уровней	атомов	Ca,
оксидов Са,	а также о	бразцо	в ГАП, полу	ученн	ых при те	мператур	e 700°C.	•4

Соединение	01s	$Ca2p_{1/2}$	Ca2 $p_{3/2}$	$P2p_{3/2}$
Са-металл [28]	—	—	345,9	—
CaO[29]	531,5	—	347,1	
CaCO <sub>3</sub> [28]	531,9	—	347,3	
ГАП, промыт этанолом	530,0	350,3	346,7	132,6
ГАП, промыт изопропанолом	531,2	350,9	347,3	133,1
ГАП, промыт ацетоном	531,4	351,2	347,6	133,3
ГАП, промыт глицерином	$531,\! 6$	351,3	347,7	133,5
ГАП, промыт водой	532,0	351,5	348,0	133,7

Примечание: Значения энергии связи даны относительно энергии связи электронов C1s — 285,0 эВ. Погрешность измерений — 0,1 эВ.

Энергии связи остовных электронов атомов металлического Са, оксидов Са и образцов ГАП, полученных при температуре 700°С приведены в табл. Справочные данные приведены для удобства интерпретации результатов эксперимента.

Энергия связи  $Ca2p_{3/2}$  электронов атомов кальция в исследуемых образцах ГАП близка к энергии связи тех же электронов в CaO и CaCO<sub>3</sub>, что, по-видимому, связано с близкой степенью ионности

атомов кальция в этих соединениях.

При этом наблюдается существенное увеличение энергии связи  $Ca2p_{3/2}$  электронов в порядке возрастания: ГАП (этанол)  $\rightarrow$  ГАП (изопропанол)  $\rightarrow$  ГАП (ацетон)  $\rightarrow$  ГАП (глицерин)  $\rightarrow$  ГАП (вода), что указывает на уход электронной плотности от ионов кальция и возможную нормализацию структурных состояний кальция. Такая же закономерность наблюдается и для атомов кислорода и фосфора.

При использовании воды вместо раствора этанола наблюдаются значительные отклонения положений кислородных 1s-уровней: линия O1s кислорода увеличивает энергию связи на 2,0 эB, что свидетельствует о значительном искажении фосфатных тетраэдров. Линия Ca2 $p_{3/2}$  остовных электронов кальция сдвигается в сторону больших энергий связи на 1,3 эB, а линия Ca2 $p_{1/2}$  на 1,2 эB. Линия 2p-электронов фосфора смещается в сторону больших энергий связи на 1,1 эB. Следовательно, больший сдвиг наблюдается у электронных уровней, расположенных ближе к валентной зоне, что свидетельствует об увеличении доли ковалентной составляющей в общем балансе химсвязи и зарядовых состояний.

Таким образом, использование на последнем этапе синтеза различных растворителей приводит к заметным изменениям в кислородном окружении атомов кальция, фосфора в порядке применения ГАП (этанол)  $\rightarrow$  ГАП (изопропанол)  $\rightarrow$  ГАП (ацетон)  $\rightarrow$  ГАП (глицерин)  $\rightarrow$  ГАП (вода). Это проявляется в увеличении энергии связи остовных электронов атомов кислорода и фосфора и приводит к изменению симметрии тетраэдров.

Следует отметить, что в образцах наблюдается присутствие в следовых количествах органического ( $CH_x$ ) из органических растворителей и неорганического ( $CO_2^{3^-}$ ), скорее всего, в малых количествах образующегося во время синтеза, типов углерода, адсорбированных на поверхности наночастиц (рис. 4, *a*) [30–31]. Для наглядности рассмотрены РФС-спектры одного из образцов, однако наблюдаемые закономерности характерны для всех исследованных образцов, промытых органическими растворителями. Для образцов ГАП, промытых водой, наблюдается только наличие максимума при 285,6 эВ, характерного для неорганического типа углерода (рис. 4, *b*) [31].

Проследить изменения в структуре связанные с положением и концентрацией ОН-групп наиболее детально можно с помощью метода ЯМР. Известно, что ЯМР-<sup>31</sup>Р-линия довольно узкая для эталонного соединения (фосфорной кислоты), тогда как в образцах ГАП её интенсивность уменьшается, увеличивается её полуширина, а максимум несколько смещается в сторону высоких частот ( $\cong 850$  Гц).

В спектрах ЯМР <sup>31</sup>Р исследуемых соединений наблюдалось незначительное (в рамках погрешности эксперимента) смещение по-



**Рис. 4.** РФС-спектры C1*s*-уровня образцов ГАП, промытых глицерином (*a*) и водой (*б*) и отожжённых при температуре 700°С.<sup>5</sup>

ложения доминирующего сигнала как при изменении температуры от 200°C до 900°C (рис. 5), так и при изменении реагентов (рис. 6).

Существенное смещение спектра <sup>31</sup>Р в область более низких частот (рис. 7) происходит при температуре отжига свыше 1000°С, что указывает на увеличение магнитного экранирования ядер фосфора и электронной плотности на атомах фосфора.

Таким образом, можно заключить, что использование на заключительном этапе синтеза растворов воды, этанола, ацетона, глицерина и изопропанола не приводит к изменениям в структуре, которые связаны с изменениями положения ОН-групп. Температурный отжиг ГАП свыше 1000°С приводит к изменениям в подрешётке гидроксила — количество ионов ОН<sup>-</sup> уменьшается с увеличением температуры отжига.

### 4. ВЫВОДЫ

Установлено, что использование на последнем этапе синтеза органических растворителей и воды приводит к значительным изменениям электронного строения гидроксиапатита кальция. Наблюдается увеличение энергии связи остовных электронов атомов кальция, фосфора и кислорода в порядке увеличения: ГАП (этанол)  $\rightarrow$  ГАП (изопропанол)  $\rightarrow$  ГАП (ацетон)  $\rightarrow$  ГАП (глицерин)  $\rightarrow$ 



**Рис. 5.** ЯМР-<sup>31</sup>Р-спектры наноструктурного ГАП, промытого изопропанолом и отожжённого при разных температурах.<sup>6</sup>



**Рис. 6.** ЯМР-<sup>31</sup>Р-спектры образцов наноструктурного ГАП, промытого различными органическими соединениями: 1 — водой; 2 — изопропанолом; 3 — глицерином; 4 — этанолом; 5 — ацетоном. Отжиг образцов производился при температуре 700°С в течение 2 часов.<sup>7</sup>

 $\rightarrow$  ГАП (вода), что свидетельствует об оттоке электронной плотности с атомов кальция и изменении симметрии кислородных тетраэдров.

Наибольший вклад в ППС вносят парциальные плотности состояний тетраэдрической кислородной матрицы, а состояния гидроксила формируют потолок валентной полосы, отражающей косвенное взаимодействие металлических ионов.

В образцах наблюдается присутствие в следовых количествах органического (CH<sub>x</sub>) из органических растворителей и неорганического (CO<sub>2</sub><sup>3-</sup>), скорее всего, в малых количествах образующегося во время синтеза, типов углерода, адсорбированных на поверхности



**Рис. 7.** ЯМР-<sup>31</sup>Р-спектры наноструктурного ГАП, промытого водой и отожжённого при разных температурах.<sup>8</sup>

наночастиц.

Использование на заключительном этапе синтеза растворов воды, этанола, ацетона, глицерина, изопропанола и температурных режимов 200–900°С не приводит к изменениям в структуре, связанных с изменениями положения ОН-групп. Температурный отжиг свыше 1000°С приводит к изменениям в подрешётке гидроксила — количество ионов ОН<sup>-</sup> уменьшается с увеличением температуры отжига.

Коллектив авторов выражает благодарность проф. В. А. Дубку за предоставленные образцы ГАП.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА-REFERENCES

- A. Rabiei, T. Blalock, B. Thomas, J. Cuomo, Y. Yang, and J. Ong, *Mater. Sci. Eng. C*, 27, No. 3: 529 (2007); https://doi.org/10.1016/j.msec.2006.05.036.
- L. Chen, J. M. McCrate, J. C. M. Lee, and H. Li, Nanotechnology, 22, No. 10: 105708 (2011); https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/10/105708.
- D. Chen, C. Tang, K. Chan, C. Tsui, P. H. F. Yu, M. C. P. Leung et al., *Compos. Sci. Technol.*, 67, No. 7: 1617 (2007); <u>https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.07.034</u>.
- 4. I. M. Pelin, S. S. Maier, G. C. Chitanu, and V. Bulacovschi, *Mater. Sci. Eng.* C, 29, No. 7: 2188 (2009); https://doi.org/10.1016/j.msec.2009.04.021.
- P. O'Hare, B. J. Meenan, G. A. Burke, G. Byrne, D. Dowling, and J. A. Hunt, *Biomaterials*, **31**, No. 3: 515 (2010);
- https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.09.067.
  6. Y. Gu, K. Khor, and P. Cheang, *Biomaterials*, 25, No. 18: 4127 (2004);
- https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.11.030.
- P. Habibovic, M. C. Kruyt, M. V. Juhl, S. Clyens, R. Martinetti et al., J. Orthop. Res., 26, No. 10: 1363 (2008); https://doi.org/10.1002/jor.20648.
- 8. E. Marini, P. Ballanti, G. Silvestrini, F. Valdinucci, and E. Bonucci,

J. Orthopaed Traumatol., 5, No. 1: 34 (2004); https://doi.org/10.1007/s10195-004-0037-6.

- 9. T. Kokubo and H. Takadama, *Biomaterials*, 27, No. 15: 2907 (2006); https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.01.017.
- C. H. Hou, S. M. Hou, Y. S. Hsueh, J. Lin, H. C. Wu, and F. H. Lin, *Biomaterials*, 30, No. 23-24: 3956 (2009); https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.04.020.
- 11. J. Li, Y. Yin, F. Yao, L. Zhang, and K. Yao, *Mater. Lett.*, **62**, No. 17: 3220 (2008); https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.02.072.
- T. Furukawa, Y. Matsusue, T. Yasunaga, Y. Nakagawa, Y. Okada,
   Y. Shikinami et al., J. Biomed. Mater. Res., 50, No. 3: 410 (2000); https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(20000605)50:33.0.CO;2-Y.
- L. Trombelli, A. Simonelli, M. Pramstraller, U. M. E. Wikesjo, and R. Farina, J. Periodontol, 81, No. 9: 1256 (2010); https://doi.org/10.1902/jop.2010.100113.
- F. P. Strietzel, P. A. Reichart, and H. L. Graf, *Clin. Oral. Implants Res.*, 18, No. 6: 743 (2007); https://doi.org/10.1111/j.1600-0501.2007.01416.x.
- Q. Ye, K. Ohsaki, K. Li, D.J. Li, C.S. Zhu, T. Ogawa et al., Auris Nasus Larynx, 28, No. 2: 131 (2001); https://doi.org/10.1016/S0385-8146(00)00079-1.
- M. Sadat-Shojai, M. Atai, and A. Nodehi, Method for Production of Biocompatible Nanoparticles Containing Dental Adhesive (US Patent 8,357,732 (2013)); www.uspto.gov/web/patents/patog/week04/OG/html/1386 4/US08357732-20130122.html.
- 17. D. Blackwood and K. Seah, *Mater. Sci. Eng. C*, **29**, No. 4: 1233 (2009); https://doi.org/10.1016/j.msec.2008.10.015.
- M. Vallet-Regi, and J. M. Gonzalez-Calbet, Prog. Solid State Chem., 32, Nos. 1-2: 1 (2004); https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.07.001.
- Y. Cai, Y. Liu, W. Yan, Q. Hu, J. Tao, M. Zhang et al., J. Mater. Chem., 17, No. 36: 3780 (2007); https://doi.org/10.1039/B705129H.
- 20. Y. Wang, L. Liu, and S. Guo, *Polym. Degrad. Stab.*, **95**, No. 2: 207 (2010); https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.023.
- 21. Z. Dong, Y. Li, and Q. Zou, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, No. 12: 6087 (2009); https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.01.083.
- 22. S. V. Dorozhkin, Acta Biomater., 6, No. 3: 715 (2010); https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.10.031.
- M. Sadat-Shojai, M. T. Khorasani, E. Dinpanah-Khoshdargi, and A. Jamshidi, Acta Biomater., 9, No. 8: 7591 (2013); https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.04.012.
- Z. Z. Zyman, Kaltsii-Fosfatni Biomaterialy: Navchalnyi Posibnyk [Calcium-Phosphate Biomaterials: Tutorial] (Kharkiv: KhNU imeni V. N. Karazina: 2018) (in Ukrainian); З. З. Зиман, Кальцій-фосфатні біоматеріали: навчальний посібник (Харків: ХНУ імені В. Н. Каразіна: 2018).
- N. Kurgan, V. Karbivskyy, and V. Kh. Kasyanenko, Nanoscale Res. Lett., 10, No. 41: 1 (2015); https://doi.org/10.1186/s11671-015-0770-1.
- 26. V. L. Karbovskiy and A. P. Shpak, *Apatity i Apatitopodobnyye Soedineniya*. *Ehlektronnoye Stroyenie i Svoistva* [Apatite and Apatite-Like Compounds. Electronic Structure and Properties] (Kiev: Naukova Dumka: 2010) (in Russian); В. Л. Карбовский, А. П. Шпак, *Апатиты и апатитоподобные*

соединения. Электронное строение и свойства (Киев: Наукова думка: 2010).

- 27. S. V. Dorozhkin, *Mater.*, **2**, No. 4: 1975 (2009); https://doi.org/10.3390/ma2041975.
- 28. N. Ikeo, Y. Iijima, N. Niimura et al., *Handbook of X-Ray Photoelectron* Spectroscopy (Tokyo, Japan: JEOL Ltd: 1991).
- 29. B. Vincent Crist, Handbook of Monochromatic XPS Spectra: The Elements and Native Oxides (New York, USA: John Wiley & Sons Inc: 2000).
- E. O. Lypez, A. L. Rossi, B. S. Archanjo, R. O. Ospina, A. Mello, and A. M. Rossi, *Surf. Coat. Tech.*, 264: 163 (2015); https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.12.055.
- Y. Ruan, Z. Zhang, H. Luo, Ch. Xiao, F. Zhou, and R. Chi, *Minerals*, 8, No. 4: 141 (2018); https://doi.org/10.3390/min8040141.

G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine, 36, Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine

<sup>1</sup> Fig. 1. XPS spectra of the valence bands of the investigated HAP compounds washed with various organic compounds: *1*—water; *2*—glycerol; *3*—acetone; *4*—isopropanol; *5*—ethanol. Samples were annealed at a temperature of 700°C for 2 hours.

<sup>2</sup> Fig. 2. Total density of states (TDS) of  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  and the contribution to the TDS of the crystal:  $1-PO_4$ -tetrahedra; 2—metal sublattices; 3—hydroxyl groups.

<sup>3</sup> Fig. 3. XPS spectra of core levels of HAP atoms washed with glycerol and annealed at temperature 700°C: a) O1s;  $\delta$ ) Ca2p; c) P2p.

 $^4$  TABLE. The binding energy of electrons (eV) of core levels of Ca atoms, Ca oxides, as well as HAP samples obtained at a temperature of 700°C.

<sup>5</sup> Fig. 4. XPS spectra of the C1s level of HAP samples washed with (a) glycerol and ( $\delta$ ) water and annealed at a temperature of 700°C.

 $^6$  Fig. 5.  $^{31}{\rm P}$  NMR spectra of the nanostructured HAP washed with isopropanol and annealed at different temperatures.

<sup>7</sup> Fig. 6. <sup>31</sup>P NMR spectra of samples of nanostructured HAP washed with various organic compounds: *1*—water; *2*—isopropanol; *3*—glycerol; *4*—ethanol; *5*—acetone. Samples were annealed at a temperature of 700°C for 2 hours.

 $^8$  Fig. 7.  $^{31}{\rm P}$  NMR spectra of the nanostructured HAP washed with water and annealed at different temperatures.
© 2020 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 61.05.cp, 68.37.Lp, 68.65.Pq, 72.80.Tm, 75.75.Cd, 77.84.Lf, 81.70.Pg

### Електрофізичні властивості NiCo-наноструктурних композиційних матеріялів

О. М. Лісова, С. М. Махно, Г. М. Гуня, П. П. Горбик

Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України, вул. Генерала Наумова, 17, 03164 Київ, Україна

Синтезовано наночастинки NiCo та нанокомпозити нікель-кобальт на графенових нанопластинах (NiCo@ $\Gamma$ H $\Pi$ ), на високодисперсному кремнеземі (NiCo@SiO<sub>2</sub>), на неокиснених й окиснених багатошарових нанотрубках (NiCo@HБВНТ, NiCo@OБВНТ) методою хемічного співосадження карбонатів ніклю та кобальту з розчину гідразингідрату. Методою рентґенофазової аналізи показано присутність фаз ГНП, ніклю, кобальту, SiO<sub>2</sub>, БВНТ з розміром кристалітів у 15–30 нм. Зображення трансмісійного електронного мікроскопа вказують, що розмір металевих частинок сягає 20 нм, а їхніх аґломератів — до 200 нм. Методами термоґравіметрії встановлено, що всі системи мають незначну кількість хемічно зв'язаної води, окиснення металічної складової відбувається в інтервалі від 600 до 800 К для кожної системи індивідуально. Визначено дійсні й уявні складові комплексних діелектричної та магнетної проникностей дисперсних композитів методами надвисокочастотної інтерферометрії. Електропровідність на низьких частотах має вищі значення для композитів з неокисненими БВНТ. Нанокомпозити NiCo@ГНП є чутливими до парів ацетону, аміяку, етилового спирту. Процеси адсорбції в парах ацетону й аміяку перебігають з незворотньою втратою властивостей, що відбувається за рахунок окиснення металів на поверхні ГНП. Сенсорні властивості композитів NiCo@ГНП при використанні парів етилового спирту стабільні протягом багатьох циклів. Композити системи ПХТФЕ–NiCo@OБВНТ мають поріг перколяції у 0,07.

The nickel-cobalt (NiCo) nanoparticles and NiCo nanocomposites are synthesized on graphene nanoplates (NiCo@GNP), on finely dispersed silica (Ni-Co@SiO<sub>2</sub>), on non-oxidized and oxidized multilayer carbon nanotubes (NiCo@NMLCNT, NiCo@OMLCNT) by means of the chemical coprecipitation of the nickel and cobalt carbonates from hydrazine hydrate. The presence of GNP, nickel, cobalt, SiO<sub>2</sub>, and MLCNT phases with a crystallite size of 15-30nm is shown by x-ray phase analysis. The TEM images indicate that the size of metal particles reaches 20 nm, and their agglomerates have sizes up to 200

nm. As revealed by thermogravimetric methods, all the systems have an insignificant amount of chemically bound water, oxidation of the metal component occurs in the range from 600 to 800 K for each system individually. For the composite containing oxidized CNTs, the oxidation process of it upon heating is more intense that may be due to the smaller metal-particle size. The oxidation of such a system begins and ends at lower temperatures. The real and imaginary components of the complex dielectric and magnetic permeabilities of dispersed composites are determined by microwave interferometry methods. For composites containing MLCNT, the values  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$ ,  $\mu'$ ,  $\mu''$ are slightly higher in the microwave range. The differences in characteristics can be attributed to the additional processing of MLCNT and the presence of a large number of functional links on the surface. The real and imaginary components of the NiCo complex magnetic permeability significantly exceed the corresponding NiCo@GNP-composite values at high frequencies that may be due to the presence of the GNP in the nanostructured composites as well as NiCo particles. The electrical conductivity at low frequencies is higher for composites with unoxidized MLCNT. NiCo@GNP nanocomposites are sensitive to vapours of acetone, ammonia, and ethanol. The sensory properties of NiCo@GNP composites, when using ethyl alcohol vapours, are stable for many cycles. Composites of the PCTFE-NiCo@OMLCNT system have a percolation threshold of 0.07. The dependence of  $\varepsilon'$  at low frequencies reaches a value of 60, which indicates a significant separation surface area of the system components.

Ключові слова: вуглецеві наноматеріяли, багатошарові вуглецеві нанотрубки, нанопластини графенів, наноструктурні композити, металеві наночастинки, газоаналізатори, електрофізичні та магнетні властивості, НВЧ-діяпазон.

**Keywords:** carbon nanomaterials, multilayer carbon nanotubes, graphene nanoplates, nanostructured composites, metal nanoparticles, gas analysers, electrophysical and magnetic properties, microwave range.

(Отримано 4 грудня 2019 р.)

#### 1. ВСТУП

Металовмісні нанокомпозити, що містять наночастинки (НЧ) органічних і неорганічних матеріялів, привертають значну увагу фахівців протягом останніх років [1, 2] завдяки значній кількості можливих застосувань [3, 4]. Перспективними галузями впровадження подібних структур є каталіза й електрокаталіза [5, 6]. В електроніці такі композити застосовуються як електродні матеріяли для сонячних і паливних елементів [7, 8], електричних і біосенсорів [9, 10], а також як антикорозійні покриття та багато іншого. Вони набувають ліпших каталітичних, теплових, оптичних, електричних, а також магнетних властивостей у порівнянні з монометалічними та біметалічними частинками без присутности матриці. Отже, наявність матриці не тільки відіграє роль підкладинки, але є функціонально активним елементом [11]. Композити одержують на поверхні різних неорганічних (каолін, цеоліти, цирконій) та органічних (штучні та природні полімери, графітопохідні матеріяли) матриць [1, 6, 12, 13].

Багатошарові вуглецеві нанотрубки (БВНТ) набули широкого поширення в якості складових частин у нанокомпозитах, оскільки мають унікальні механічні, тепло- й електрофізичні властивості. БВНТ можуть бути використані для НВЧ-поглинання електромагнетного випромінення завдяки високій провідності, пористій і багатошаровій структурі, великій питомій поверхні та значному співвідношенню довжина/діяметер тощо [14].

На основі систем типу графен/метал створено конденсатори великої ємности, електродні та магнетні матеріяли різноманітного застосування з використанням ніклю, кобальту, заліза та ін. [5, 6]. Графенові нанопластини (ГНП), оксид графену та відновлені графени були використані для аналізи різних газів:  $H_2O$ ,  $NO_2$ , CO й  $NH_3$ та ін. [1, 2]. Чутливість пристроїв і простота оброблення графенових матеріялів робить їх привабливими об'єктами для досліджень і подальшого використання. Показано [3, 4], що актуальними є розробки гібридних композитів на основі графену або оксиду графену, до складу яких входили  $Fe_2O_3$ , ZnO,  $WO_3$ , SnO<sub>2</sub>.

Набувають широкого застосування графенові та гібридні матеріяли для потреб каталізи. Вивчалася каталітична активність систем з біметалічними включеннями, причому вказується на особливий синергізм властивостей біметалевих частинок і принципову відмінність від систем, що містять індивідуальні метали [7].

Важливість пошуку нових метод одержання та дослідження композитних матеріялів зумовлена їхньою багатофункціональністю, можливістю поєднання властивостей окремих матеріялів у складі композиту [4, 15]. Найчастіше біметалічні НЧ одержують одночасним відновленням йонів двох металів в умовах стабілізації хемічного складу, розмірів, форми частинок. НЧ мають різні форми, існують у вигляді стопів або контактних аґломератів типу ядро-оболонка та ін.

Методи одержання подібних систем достатньо різноманітні [8], але розмір частинок важко реґулювати та точно відтворити в ході кожного експерименту, що визначається способом одержання. Так, плазмохемічна синтеза [9] забезпечує високу продуктивність, але спосіб має широкий розподіл частинок за розмірами та значний вміст домішок. Біметалеві та триметалеві частинки, а також системи типу ядро-оболонка одержують методою радіолізи. Піролітичним способом синтезують частинки металу термічним розкладом із відповідних солей або гідрооксидів. До позитивних ознак можна віднести невисоку концентрацію домішок у кінцевих продуктах синтези та невеликий розподіл за розмірами частинок; однак вони мають значні розміри порядку 100–300 нм. Недоліками кріохемічної синтези є низькі температури та достатньо великі розміри одержаних частинок [9].

Хемічне осадження із розчину солей є найбільш простою та поширеною методою, оскільки не потребує спеціяльного обладнання й особливих умов синтези. Для додаткового контролю розміру одержаних частинок металів вводять стабілізувальні розчини; також можна реґулювати процеси шляхом зміни умов (температури, pH, природи прекурсорів, концентрацій реаґентів тощо) з метою отримання кінцевого продукту із заданими характеристиками [10].

Метою роботи є розробка та синтеза наноструктурованих композитів NiCo на основі ГНП, БВНТ, SiO<sub>2</sub> шляхом відновлення кристалічних карбонатів ніклю та кобальту водним розчином гідразингідрату, а також встановлення відмінностей і закономірностей їхніх фізико-хемічних властивостей залежно від природи поверхні.

#### 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МАТЕРІЯЛИ

ГНП одержано електрохемічним осадженням у електроліті (КОН) низької концентрації при пропусканні струму до 60 мА/см<sup>2</sup> в режимі стабілізації струму за напруги до 30 В. Для сепарації великих графітових частинок від нанорозмірних електроди розміщувалися між фільтрами з поліпропіленової тканини. ГНП зберігаються у вигляді суспензії з масовою концентрацією ГНП у 2% та pH = 12.

Частинки NiCo одержано методою хемічного осадження з розчину гідразингідрату карбонатів ніклю та кобальту [11] за температури у 350 К. Для синтези композитів NiCo@ГНП методику модифіковано: проводилося співосадження розчину карбонатів і суспензії ГНП за температури кипіння гідразингідрату та масового співвідношення компонентів 9:1. Наявність КОН у суспензії ГНП створювала сприятливі умови для синтези частинок металів; ГНП мають відігравати роль центрів кристалізації, а також сприяти стабілізації розмірів і хемічного складу наночастинок.

БВНТ виготовлено CVD-методою на підприємстві ТМ «Спецмаш» згідно з ТУ-У 03291669-009:2009. Окиснення БВНТ проводили в розчині біфториду амонію та сірчаної кислоти [14]. Для синтези композитів NiCo@BBHT методику було модифіковано: проводилося співосадження розчину карбонатів і суспензії нанотрубок за температури кипіння гідразингідрату і масового співвідношення компонентів 8:1.

Синтезовано 2 партії композитів NiCo@БВНТ; в першій використано звичайні (НБВНТ), у другій — окиснені БВНТ (ОБВНТ). Перед синтезою суспензію БВНТ попередньо обробляли за допомогою ультразвукового дисперґатора.

Композити системи ПХТФЕ-NiCo@OБВНТ одержано методою термічного пресування з розтопу полімеру за тиску у 5 МПа і темпе-

ратури у 420 К при попередній ретельній гомогенізації сумішей.

Рентґенофазову аналізу проводили методою порошкової дифрактометрії на дифрактометрі ДРОН-4-07 у випроміненні  $CuK_{\alpha}$ -лінії аноди з ніклевим фільтром у відбитому пучку із геометрією зйомки за Бреґґом–Брентано. Морфологію зразків досліджено за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа JEOL JEM-1230.

Термоґравіметричні міряння, а саме, втрату маси (TG) та диференційну термічну аналізу (DTA) проводили з використанням приладу 'Derivatograf Q-1500 D' (Угорщина) в статичній атмосфері повітря. Зразок масою у 100 мг нагрівали у керамічному тиґлі від кімнатної температури до 1250 К зі швидкістю у 10 К/хв.

Для оцінки чутливости одержаних композитів до газів суспензія наночастинок змішувалася з невеликою кількістю адгезиву (акрилова дисперсія). Вимірювальна комірка з двома паралельними золотими електродами, на які наносилася тонка плівка речовини у вигляді пасти, висушувалася за атмосферних умов. Дослідження проводилися на окремих зразках у насичених парах етилового спирту, аміяку й ацетону. Міряння опору проводилися за допомогою приладу UT 70B.

Дослідження дійсної (є') й уявної (є'') складових комплексної діелектричної проникности композитів проведено в надвисокочастотному (НВЧ) діяпазоні 8–12 ГГц за допомогою інтерферометра на основі вимірювача ріжниці фаз РФК2-18 і вимірювача коефіцієнта стоячих хвиль і послаблення Р2-60 безелектродною методою, а електропровідність на низьких частотах 0,1, 1 і 10 кГц — двоконтактною методою за допомогою вимірювача іммітансу Е7-14 [12]. Відносна похибка визначення є', є'',  $\mu$ ',  $\mu$ ',  $\sigma$  не перевищувала  $\pm 5\%$ .

#### 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

За допомогою електронно-мікроскопічних досліджень встановлено наявність частинок нанометрового розміру в усіх досліджених системах. Показано, що на поверхні ГНП присутні металеві частинки розміром у  $\cong 20-200$  нм (рис. 1, б); на детальніших знімках на плівці ГНП можна спостерігати частинки металу від 20 нм. Ймовірно, великі частинки є аґломератами, що складаються з маленьких [24].

Результати рентґенофазової аналізи (рис. 2) вказують на присутність фаз ГНП, ніклю, кобальту та відсутність рефлексів прекурсорів. Так, піки 22,4° і 31,3° можна пов'язати з наявністю графенових структур у зразках, а малоінтенсивна смуга 27,1° відповідає кристалічній ґратниці графіту [14]. Частинкам ніклю можуть відповідати піки 44,9° від октаедричної (111) та 52,2° і 91,8° від кубічної синґонії. Кристалічній ґратниці кобальту кубічної синґонії відповідають піки 52,2° (111), 61,2° (200), 91,8° (220), гексагональної — 55,9° (101). Отже, піки 52,2° і 91,8° можуть свідчити про наявність



Рис. 1. ПЕМ-зображення НЧ NiCo (*a*), NiCo@ГНП (б), NiCo@SiO<sub>2</sub> (*в*), NiCo@HBBHT (*г*), NiCo@OBBHT ( $\partial$ ).<sup>1</sup>



Рис. 2. Дифрактограми композитів NiCo (a, 1), NiCo@ГНП (a, 2), NiCo@SiO<sub>2</sub> (a, 3), NiCo@HEBHT (b, 1), NiCo@OEBHT (b, 2).<sup>2</sup>

біметалічних частинок NiCo з кубічною кристалічною ґратницею (200) [13]. Розміри кристалітів, обраховані за рівнянням Шеррера, становлять 15–20 нм для системи NiCo@ГНП. Для NiCo@HBBHT, NiCo@OBBHT — 20–30 нм. Інтенсивності піків металів дещо вищі для системи з неокисненими нанотрубками, що свідчить про більший розмір кристалітів.

Методою термоґравіметрії (ТҐ) встановлено, що втрата маси графенової складової в композитах починається за температури у 295 К, перебігає з втратою маси за рахунок виділення сорбованої води.

Окиснення наночастинок металів починається за 400 К і супроводжується приростом маси (рис. 3, *a*). Подальша деструкція зразка за 600–730 К пов'язана з окисненням полікристалічного графіту, незначна доля якого (до 3% мас.) входить до складу композиту. Для композиту NiCo@SiO<sub>2</sub> (рис. 3, *б*) до 470 К спостерігається інтенсивне виділення води, про що свідчить спадання кривої TҐ. В температурній області 680–1050 К відбувається окиснення металічної складової композиту та збільшення маси зразка (рис. 3, *б*, *2*).

Для композиту, який містить ОБВНТ (рис. 4), видно, що процес окиснення композитів при нагріванні відбувається більш інтенсивно, що, можливо, пов'язане з меншим розміром частинок металів. Окиснення цієї системи починається та закінчується за нижчих те-



Рис. З. Залежності ДТА (1) і ТҐ (2) композиту NiCo@ГНП (a) і NiCo@SiO<sub>2</sub> ( $\delta$ ).<sup>3</sup>



Рис. 4. Залежності ТҐ (а) та ДТА (б) для композитів NiCo@HБВНТ (1) і NiCo@OБВНТ (2).<sup>4</sup>

мператур. З [17] відомо, що процес окиснення нанотрубок відбувається в температурному інтервалі 450-900°C; вказані межі можуть відрізнятися на  $\pm 30$ °C залежно від виду нанотрубок і методи їх одержання. Отже, різкий спад від 470°C до 600°C для обох композитів (рис. 4, *a*) на кривій втрати маси (TI) можна пояснити окисненням нанотрубок; після 600°C переважає процес окиснення металів.

З даних диференційної термічної аналізи (ДТА) (рис. 4, б) видно, що для композиту, який містить окиснені ВНТ, процес окиснення композитів при нагріванні відбувається більш інтенсивно, що, можливо, пов'язане з меншим розміром частинок металів. Окиснення цієї системи починається та закінчується за нижчих температур.

Проведені електрофізичні дослідження вказують на відмінність показників NiCo та нанокомпозитів з їхнім вмістом (табл.).

Електропровідність на низьких частотах NiCo значно перевищує відповідне значення нанокомпозиту NiCo@ГНП, що, очевидно, зумовлено зменшенням кількости контактів між металічними частинками. В області надвисоких частот відмінність значень складових комплексної діелектричної проникности стає менш істотною за рахунок зменшення ролі контактів між частинками.

Дійсна й уявна складові комплексної магнетної проникности NiCo значно перевищують відповідні значення композиту NiCo@ГНП, що може бути зумовлено присутністю ГНП у наноструктурних композитах, а також тим, що частинки NiCo, одержані за аналогічною методикою синтези, можуть мати більші розміри.

Відповідні значення електрофізичних характеристик для композитів, що містять БВНТ, відрізняються незначним чином, але за межами похибки, що зумовлено схожим складом і технологією одержання нанокомпозитів. Для композитів, що містять ОБВНТ, значення є', є",  $\mu'$ ,  $\mu''$  є дещо вищими в НВЧ-діяпазоні. Відмінність характеристик може бути пов'язана з додатковим обробленням БВНТ і наявністю значної кількости функціональних зв'язків на поверхні.

Композити з ОБВНТ мають меншу електропровідність на низьких частотах, але ліпші магнетні властивості на НВЧ, а саме, магнетні втрати. На низьких частотах рівень магнетних втрат дещо менший для композитів, що містять ОБВНТ, що, очевидно, пов'язано з розміром наночастинок металів.

Проведено дослідження композитів в якості газових сенсорів (рис. 5). Композити є чутливими до парів ацетону, аміяку, етилового спирту. Електричний опір зразків при внесенні в атмосферу газу різко зростає в 1,2–2,5 рази, що свідчить про адсорбцію молекул адсорбату поверхнею наночастинки та блокування каналів провідности.

В парах ацетону й аміяку відбувається інтенсивне окиснення композитів з незворотньою втратою властивостей [13]. Для порівняння проведено аналогічні дослідження вихідних ГНП (підготов-

	питома відність, іі 1 кГц,	Складові комплексної діелектричної проникности є на частоті 9ГГц		Складові ко магн проник на часто	оникність ,1-10 кГц	
	Відносна електропро о на частот	дійсна є'	Уявна є″	Дійсна µ'	Уявна µ″	Магнетна пр в діяпазоні 0
NiCo	8,0	4,9	3,0	3,6	5,1	96
$NiCo@\Gamma H\Pi$	1,0	4,0	2,4	1,7	0,7	98
$NiCo@SiO_2$	$1 \cdot 10^{-6}$	$^{3,1}$	1,1	1,2	0,6	89
NiCo@HBBHT	2,9	7,3	6,4	2,6	2,2	25,3
NiCo@OBBHT	1,6	7,6	6,9	$^{3,2}$	2,6	25,2

**ТАБЛИЦЯ.** Електрофізичні характеристики нанокомпозитів.<sup>5</sup>



Рис. 5. Залежність відносного опору композитів NiCo@ГНП (1 і 2) і ГНП (3) від часу в насичених парах етилового спирту при T = 293 К.<sup>6</sup>

ка до експерименту проводилася за однакових умов). ГНП є менш чутливими у порівнянні з композитом. Відносний опір ГНП не набуває початкових значень, збільшуючись кожного циклу в середньому на 10%. Очевидно, десорбція протягом часу відновлення за даної температури не відбувається повністю, частина сорбованого газу залишається на поверхні зразка.

Отже, деструкція композиту NiCo@ГНП в парах ацетону й аміяку пов'язана з окисненням металевої складової, яка в той же час створює додаткові центри адсорбції, пришвидшує поверхневі реакції з адсорбатом.

Композити NiCo@ГНП є чутливими щодо парів етилового спирту; значення відносного електричного опору у присутності спирту



Рис. 6. Залежність логаритму електропровідности композитів на частоті в 1 кГц (*a*), дійсної (є') складової діелектричної проникности на частоті у 10 кГц (б), дійсної (є') й уявної (є'') складових комплексної діелектричної проникности на частоті у 9 ГГц (*в*) композитів ПХТФЕ-NiCo@БВНТ від об'ємного вмісту наповнювача.<sup>7</sup>

збільшуються майже на четверть (рис. 5). Час адсорбції приблизно дорівнює часу десорбції. Відносні значення електроопору ГНП не набувають попередніх значень, зберігаючи ріжницю на початку та в кінці процесу адсорбції сталою. На відміну від ГНП та композитів NiCo@SiO<sub>2</sub> композити NiCo@ГНП проявляють стабільні властивості в парах етилового спирту протягом багатьох циклів.

Наповнювачі NiCo@БВНТ є активними щодо електромагнетного випромінення НВЧ-діяпазону і мають яскраво виражені магнетні властивості (табл.). За попередніми розрахунками композит містить близько 22% (мас.) наночастинок NiCo з розміром аґломератів у 100– 200 нм; середня теоретична густина композиту складає 2,65 г/см<sup>3</sup>.

Електропровідність системи (рис. 6, *a*) інтенсивно зростає від об'ємного вмісту 0,05. Поріг перколяції системи — близько 0,07. Залежність є' на низьких частотах (рис. 6,  $\sigma$ ) сягає значення 60, що свідчить про значну площу поверхні поділу компонентів системи. Високочастотні міряння (рис. 6, *в*) не вказують на високі значення електрофізичних характеристик.

Розглянуті композити ПХТФЕ-NiCo@БВНТ є перспективними для практичного використання в якості функціонального наповнювача. Одержані нанокомпозити можуть бути перспективними для використання в пристроях перетворення енергії, каталізи, газосенсорних, екранувальних і магнетних пристроях.

#### 4. ВИСНОВКИ

Методою співосадження з розчину гідразингідрату одержано композити NiCo, NiCo@ГНП, NiCo@SiO<sub>2</sub>, NiCo@HBBHT, NiCo@OBBHT. Методою рентґенофазової аналізи показано присутність фаз ГНП, ніклю, кобальту, SiO<sub>2</sub>, БВНТ у відповідних композитах з розміром кристалітів у 15-30 нм, відсутність рефлексів вхідних карбонатів. Показано, що композити містять частинки від 20 нм, а також їх аґломерати до 200 нм, що підтверджено даними електронної мікроскопії.

Методами надвисокочастотної інтерферометрії визначено дійсні й уявні складові комплексних діелектричної та магнетної проникностей дисперсних композитів. Електрофізичні дослідження вказують на значну відмінність властивостей на низьких частотах NiCo і NiCo@ГНП. В області надвисоких частот відповідні характеристики мають близькі значення, що зумовлено релаксаційними явищами. Електропровідність на низьких частотах має вищі значення для композитів з HБВНТ. Композити з ОБВНТ мають вищі показники електрофізичних характеристик на HBЧ, зокрема магнетні втрати.

Методою диференційної термічної аналізи показано, що для композиту, який містить ОБВНТ, процес окиснення композитів при нагріванні відбувається більш інтенсивно, що також вказує на менший розмір частинок металів.

Композити NiCo@ГНП є чутливими до парів ацетону, аміяку, етилового спирту. Електроопір зразків при внесенні в атмосферу газу різко зростає в 1,2–2,5 рази, що свідчить про блокування каналів провідности. Процеси адсорбції в парах ацетону й аміяку перебігають з незворотньою втратою властивостей, що відбувається за рахунок окиснення поверхні металів. Сенсорні властивості композитів NiCo@ГНП при використанні парів етилового спирту стабільні протягом багатьох циклів.

Розглянуті композити ПХТФЕ-NiCo@БВНТ є перспективними для практичного використання в якості функціонального наповнювача та мають структуроутворювальні властивості; поріг перколяції системи — близько 0,07. Одержані нанокомпозити можуть бути перспективними для використання в пристроях перетворення енергії, каталізи, газосенсорних, екранувальних і магнетних пристроях.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА–REFERENCES

- 1. G. Sharma, M. Naushad, A. Kumar, S. Devi, and M. R. Khan, *Iran. Polym. J.*, 24: 1003 (2015).
- 2. G. Sharma, D. Kumar, A. Kumar, A. H. Al-Muhtaseb, D. Pathania, M. Naushad, and G. T. Mola, *Mater. Sci. Eng. C*, **71**: 1216 (2017).
- 3. G. Sharma, A. Kumar, S. Sharma, Mu. Naushad, and G. T. Mola, *J. of King Saud University*, **18**: 2141 (2017); https://doi.org/10.1016/j.jksus.2017.06.012.
- S. M. Hamidi, B. Mosaeii, M. Afsharnia, A. Aftabi, and M. Najafi, J. Magn. Magn. Mat., 417, No. 1: 413 (2016); https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.05.078.

- 5. Y. Han, W. Li, M. Zhang, and K. Tao, *Chemosphere*, **72**: 53 (2008); 10.1016/j.chemosphere.2008.02.002.
- B. Habibi and S. Ghaderi, Int. J. Hydrogen Energy, 40: 5115 (2015); 10.1016/j.ijhydene.2015.02.103.
- Motlak, N. A. M. Barakat, M. S. Akhtar, A. M. Hamza, B. Kim, C. Sang, K. Abdelrazek, and A. A. Almajid, *El. Acta*, 160: 1 (2015); 10.1016/j.electacta.2015.02.063.
- V. Dao, Y. Choi, K. Yong, L. L. Larina, O. Shevaleevskiy, and H. Choi, *J. Power* Sources, 274: 831 (2015); 10.1016/j.jpowsour.2014.10.095.
- 9. M. Cui, J. Huang, Y. Wang, Y. Wu, and X. Luo, *Biosens. Bioelectron.*, 68: 563 (2015); 10.1016/j.bios.2015.01.029.
- Ch.-Ch. Kung, P.-Yu. Lin, F. J. Buse, Yu. Xue, X. Yu, L. Dai, and Ch.-Ch. Liu, Biosensors and Bioelectronics, 52: 1 (2014); https://doi.org/10.1016/j.bios.2013.08.025.
- 11. S. Awasthi, S. K. Pandey, A. Juyal, C. P. Pandey, and K. Balani, *J. of Alloys* and Comp., **711**: 424 (2017); doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.003.
- 12. A. Ahmad, A. S. Qureshi, L. Li, J. Bao, X. Jia, Y. Xu, and X. Guo, *Colloids Surf. B Biointerfaces*, 143: 490 (2016).
- 13. O. M. Lisova, S. M. Makhno, G. M. Gunya, and P. P. Gorbyk, *Chem., Phys. and Tech. of Surface*, **8**, No. 4: 393 (2017) (in Ukrainian).
- 14. Ye. O. Kovalska, Yu. I. Sementsov, M. T. Kartel', and G. P. Prykhodko, *Chem.*, *Phys. and Tech. of Surface*, **3**, No. 3: 335 (2012) (in Ukrainian).
- O. M. Lisova, M. V. Abramov, S. M. Makhno, and P. P. Gorbyk, *Metallofiz.* Noveishie Tekhnol., 40, No. 5: 625 (2018); 10.15407/mfint.40.05.0625.
- 16. P. V. Lapsina, Ph. D (Chem.) Thesis (Kemerovo: 2013) (in Russian).
- 17. L. M. Ganyuk, V. D. Ignatkov, S. M. Makhno, and P. M. Soroka, *Ukr. Fiz. Zhurn.*, 40, No. 6: 627 (1995) (in Ukrainian).
- 18. Yu. I. Sementsov, S. M. Makhno, S. V. Zhuravsky, and M. T. Kartel', *Chem., Phys. and Tech. of Surface*, **8**, No. 2: 107 (2017) (in Ukrainian).

O.O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, N.A.S. of Ukraine,

17, General Naumov Str.,

UA-03164 Kyiv, Ukraine

- <sup>2</sup> Fig. 2. The diffraction pattern of the NiCo (a, 1), NiCo@GNP (a, 2), NiCo@SiO<sub>2</sub> (a, 3), NiCo@NMLCNT  $(\delta, 1)$ , NiCo@OMLCNT  $(\delta, 2)$  samples.
- <sup>3</sup> Fig. 3. DTA (1) and TG (2) of the NiCo@GNP (a), NiCo@SiO<sub>2</sub> (6) composites.

<sup>4</sup> Fig. 4. DTA (a) and TG (δ) of the NiCo@NMLCNT (1), NiCo@OMLCNT (2) composites.

<sup>5</sup> **TABLE.** Electrophysical characteristics of nanocomposites.

<sup>6</sup> Fig. 5. The relative resistance of composites as function of time: NiCo@GNP (1 i 2) and GNP (3) in saturated vapours of ethanol at T = 293 K.

<sup>7</sup> Fig. 6. The logarithm of the conductivity of composites at frequency of 1 kHz (a), of real ( $\epsilon'$ ) component dielectric constant at frequency of 10 kHz ( $\delta$ ), of real ( $\epsilon'$ ) and imaginary ( $\epsilon''$ ) components of dielectric constant at frequency of 9 GHz (a) for PCTFE-NiCo@OMLCNT composites as functions of the bulk content of filler.

 $<sup>^1</sup>$  Fig. 1. TEM images of NP NiCo (a), NiCo@GNP (b), NiCo@SiO<sub>2</sub> (b), NiCo@NMLCNT (c), NiCo@OMLCNT (d).

© 2020 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 06.06.Vz, 61.68.+n, 68.37.Og, 81.05.Bx, 81.05.Zx, 81.15.Gh, 89.20.Kk

#### Динамика информационных потоков по вакуумно-дуговым высокоэнтропийным наноструктурным покрытиям

#### А. Г. Шепелев, О. В. Немашкало

ННЦ «Харьковский физико-технический институт НАН Украины», ул. Академическая, 1, 61108 Харьков, Украина

Проведена аналіза показала, що високоентропійні покриття в цей час мають найліпші фізико-механічні, антикорозійні й ін. характеристики. Однак вони є надто дорогими через складність процесу одержання вихідного стопу багаторазовим перетопленням у вакуумі. Тому застосування їх доцільне там, де воно необхідне для розв'язання відповідальних завдань і економічно виправдане.

The analysis showed that high-entropy coatings currently have the best physical-mechanical, anti-corrosion, *etc.* characteristics. However, they are the most expensive because of the complexity of the process of obtaining the original alloy by multiple melting in a vacuum. Therefore, their use is appropriate where it is necessary to meet the most important tasks and is economically justified.

Ключові слова: динаміка інформаційних потоків, вакуумно-дугові високоентропійні наноструктуровані покриття.

**Key words:** information flow dynamics, vacuum-arc high-entropy nanostructured coatings.

(Отримано 6 грудня 2019 р.)

Около 100 лет тому назад акад. А. Ф. Иоффе открыл эффект значительного влияния качества поверхности на пластичность и прочность твёрдых тел [1]. В настоящее время покрытия и плёнки являются, видимо, наиболее востребованной формой материалов. В 1970-х гг. в ННЦ «ХФТИ» А. А. Романовым и А. А. Андреевым [2] были созданы оборудование и технология для вакуумно-дугового осаждения покрытий (Государственная премия СССР 1986 г.). Они оказались очень эффективными, поскольку обеспечивали высокие

физико-механические, химические, адгезионные и др. их свойства. Сверхвысокая их твёрдость достигала 57–60 ГПа с высокой адгезией в диапазоне температур подложки от 100 до 600°С, термостойкостью до 1100°С и низким коэффициентом трения (до 0,05) [3]. Такие характеристики, в частности, позволили увеличить работоспособность отрезных резцов в промышленном производстве в 6 раз, износостойкость поршневых колец и цилиндров мощных дизелей — в 10 раз, матриц вырубных штампов из стали X12M — в 10 раз, стойкости свёрл из стали P6M5 — до 20 раз и пр. [3–5].

Поэтому вакуумно-дуговой способ нанесения покрытий быстро завоевал позиции во всём мире, прежде всего, в машиностроении. Этому способствовала продажа Лицензторгом СССР в 1979 г. лицензии компании США Noble Field (впоследствии — Multy Arc Vacuum Systems) на право использования пакета соответствующих патентов ХФТИ. По этому лицензионному соглашению была передана



Рис. 1. Вакуумно-дуговая установка «Булат-3» с тремя испарителями.<sup>1</sup>



Рис. 2.<sup>2</sup>



Рис. 3.3

технология осаждения покрытий TiN на инструменты из быстрорежущих сталей и пилотный образец установки «Булат-3» (рис. 1).

В полной мере используя приобретённое исключительное право на технологию и оборудование, вышеуказанная фирма создала сеть дочерних фирм более чем в 40 пунктах Североамериканского, Европейского и Азиатского континентов.

На рисунке 2 в качестве примера реализации показан вариант загрузки вакуумно-дуговой установки фирмы Balzers. Технология позволяет одновременное нанесение износостойких покрытий на различные инструменты и детали.

По-видимому, наиболее активно эта технология применяется в Китае, где в установках такого типа используются до 40 испарителей (рис. 3).

Появление около 15 лет тому назад [6, 7] высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), представляющих собой твёрдые растворы из не менее 5 элементов с простой кристаллической решёткой, вызвало большой интерес из-за увеличенной фазовой стабильности, прочности и термостабильности, обусловленных высоким разупорядочением и большим значением конфигурационной энтропии (>13,5 Дж/(моль·К)). Количество таких сплавов по состоянию на 2017 г. составило более 400 (рис. 4) [8].

Покрытия на основе ВЭС обладают свойствами, отличными от свойств объёмных высокоэнтропийных сплавов, при сохранении термостабильности. Характерная их особенность — кластерное строение. При наличии элементов с разным атомным радиусом становится термодинамически выгодным поддерживать стабильный фазовый состав с небольшими отклонениями в параметре решётки благодаря варьированию химического состава в каждом кластере.

Электронно-микроскопические исследования подтвердили данное соображение. На рисунке 5 представлены снимки высокого разрешения участка зерна высокоэнтропийного покрытия, полученного из сплава Ti-V-Zr-Nb-Hf-Ta. Размер таких нанозёрен достаточно мал и составляет от 2 до 5 нм [9].

Анализ химического состава с пятном зонда 0,5 нм показал, что каждое нанозерно существенно отличается по составу (рис. 6).

Так, в 10 точках анализа, проведённого на общем расстоянии 60 нм с шагом 6 нм, оказалось, что разброс химического состава элементов высокоэнтропийного покрытия, полученного из сплава Ti-V-Zr-Nb-Hf-Ta, колеблется от 13,0 до 25,5 ат.% по титану, от 14,0 до 17,0 ат.% по цирконию, от 8,0 до 17,0 ат.% по ниобию, от 13,5 до 20,0 ат.% по гафнию, от 13,5 до 24,5 ат.% по ванадию и от 15,0 до 18,5 ат.% по танталу [9]. Такие существенные колебания в химическом составе, естественно, отражаются на искажении кристаллической решётки и сопряжений кластеров друг с другом, что оказывает влияние на физико-механические характеристики покрытий.



Рис. 4. Частота включения элементов в ВЭС [8].<sup>4</sup>



**Рис. 5.** Микроснимки высокого разрешения участка зерна высокоэнтропийного покрытия, полученного из сплава Ti-V-Zr-Nb-Hf-Ta: *a* — снимок прямого разрешения; *б* — фурье-преобразование данного снимка [9].<sup>5</sup>

Высокоэнтропийные покрытия имеют высокие характеристики термостабильности. Проведённые эксперименты показали, что они термостабильны до температуры отжига в вакууме 1100°С. Например, отжиг покрытия Ti–Zr–Hf–Nb–Ta–Cr по режиму 1000 и 1100°С в течение 2 часов мало повлиял на характеристики твёрдости. Такую же термостойкость при отжиге в вакууме показывают и нитридные ВЭС с твёрдостью до 60–66 ГПа [10].

Отжиг высокоэнтропийной оксидной фазы в покрытии при температуре 1100°С в течение 300 минут снижает твёрдость покрытий с 24 до 17 ГПа и имеет низкий коэффициент трения, который дости-



**Рис. 6.** Разброс химического состава элементов высокоэнтропийного покрытия, полученного из сплава Ti-V-Zr-Nb-Hf-Ta в 10 точках с шагом 6 нм [9].<sup>6</sup>

гает значений 0,05 в оптимальном состоянии [11].

Для изучения динамики информационных потоков нами была проанализирована Международная универсальная база данных SCOPUS за время 2004–2019 гг. ((TITLE-ABS-KEY('HIGH-ENTROPY ALLOY')) OR (TITLE-ABS-KEY('HIGH-ENTROPY ALLOYS'))) AND ((TITLE-ABS-KEY(COATING<sup>\*</sup> OR FILM<sup>\*</sup>)) AND (TITLE-ABS-KEY('VACUUM ARC'))).

Выяснилось, что около 30 организаций в 7 странах мира заняты исследованиями вакуумно-дуговых высокоэнтропийных покрытий.

Организации, которые принимают участие в указанных исследованиях

1	National Science Centre 'Kharkiv Institute of Physics and Technology', Ukraine	18
2	Karazin Kharkiv National University, Ukraine	17
3	National Technical University 'Kharkivs'kyi Polytechnic Institute', Ukraine	17
4	Sumy State University, Ukraine	16
5	I. M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, Kyiv, Ukraine	13
6	Belgorod National Research University, Russian Federation	7
7	National Institute for Material Science, Tsukuba, Japan	5
8	Adam Mickiewicz University, Poznań, Poland	4

9	Lublin University of Technology, Poland	4
10	Université de Poitiers, Chasseneuil-Futuroscope, France	4
11	Institute of Tele and Radio Technology, Warszawa, Poland	3
12	V. M. Bakul Institute for Superhard Materials, Kyiv, Ukraine	2
13	Gdansk University of Technology, Poland	2
<b>14</b>	Kazakh National Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan	2
15	Moscow State Technological University 'STANKIN', Russian Federa- tion	2
16	Tsinghua University, Beijing, China	2
17	Xi'an Jiaotong University, Xi'an, China	2
18	National Technological University 'MIS&S', Moscow, Russian Federa- tion	2
19	G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, Kyiv, Ukraine	1
20	Serikbaev East-Kazakhstan State Technical University, Ust- Kamenogorsk, Kazakhstan	1
21	Harbin Institute of Technology, China	1
22	Kazakh University of Economics, Astana, Kazakhstan	1
23	Lanzhou Jiaotong University, China	1
$\overline{24}$	National Institute for Material Science, Ibaraki, Japan	1
$\overline{25}$	National Research University, Moscow, Russian Federation	1
26	Shakarim Semey State University, Semey City, Kazakhstan	1
$\overline{27}$	University of Life Sciences in Lublin, Poland	1

На рисунке 7 отображена динамика соответствующих информационных потоков и количество публикаций по годам. Видно, что имеет место постоянный рост числа публикаций, что свидетельствует об актуальности данных исследований.



**Рис. 7.** Динамика соответствующих информационных потоков и количество публикаций по годам.<sup>7</sup>



**Рис. 8.** Распределение публикаций по странам.<sup>8</sup>

На рисунке 8 приведён вклад в исследования всех семи стран, учёные которых принимают участие в таких исследованиях.

Проведённый анализ показал, что высокоэнтропийные покрытия в настоящее время обладают наилучшими физико-механическими, антикоррозионными и др. характеристиками. Однако необходимо иметь в виду, что они являются наиболее дорогими из-за сложности процесса получения исходного сплава многократным переплавлением в вакууме. Поэтому их применение целесообразно там, где оно необходимо для решения ответственных задач и экономически оправдано.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1. А. Ф. Иоффе, Физика кристаллов (Ленинград-Москва: ГосНТИ: 1929).
- 2. И. И. Аксенов, А. А. Андреев, *ВАНТ. Сер. Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники*, вып. 2(3), 3(4): 3 (1998).
- А. А. Андреев, Л. П. Саблев, С. Н. Григорьев, Вакуумно-дуговые покрытия (Харьков: ННЦ ХФТИ: 2010).
- 4. А. А. Романов, А. А. Андреев, А. С. Логинов и др., Производственнотехнический бюллетень, 8: 26 (1973).
- 5. С. С. Исхаков, Т. А. Ходакова, И. Г. Лаптева, А. А. Андреев и др., *Тракторы и сельхозмашины*, **6**: 37 (1978).
- 6. J.-W. Yeh et al., Advanced Engineering Materials, 6: 299 (2004).
- 7. B. Cantor, J. Chang, P. Knight et al., *Materials Science and Engineering*, A375–377: 213 (2004).
- 8. L. Edens, A Review of Sluggish Diffusion in High-Entropy Alloys (University of Milan: 2019).
- С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. И. Даниленко, М. В. Карпец, А. А. Андреев, Е. С. Макаренко, Порошковая металлургия, 9/10: 93 (2013).
- В. Ф. Горбань, А. А. Андреев, Н. А. Крапивка, О. В. Соболь, И. В. Сердюк, М. В. Карпец, В. А. Столбовой, С. А. Фирстов, 5 Міжн. конф. «Високочисті матеріали: Отримання, застосування, властивості» (Харків: 2019), с. 37.

11. В. Ф. Горбань, А. А. Андреев, А. М. Чикрыжов, М. В. Карпец, Н. А. Крапивка, А. В. Доломанов, А. А. Островерх, Сверхтвердые материалы, **1**, № 237: 51 (2019).

#### REFERENCES

- 1. A. F. Ioffe, Fizika Kristallov (Leningrad-Moscow: GosNTI: 1929) (in Russian).
- 2. I. I. Aksenov and A. A. Andreev, VANT. Ser. Vakuum, Chistyye Materialy, Sverkhprovodniki, 2(3), 3(4): 3 (1998) (in Russian).
- 3. A. A. Andreev, L. P. Sablev, and S. N. Grigoriev, Vakuumno-Dugovyye Pokrytiya (Khar'kov: NNTs KhFTI: 2010) (in Russian).
- A. A. Romanov, A. A. Andreev, A. S. Loginov et al., Proizvodstvenno-4. Tekhnicheskiy Byuleten', 8: 26 (1973) (in Russian).
- 5. S. S. Iskhakov, T. A. Khodakova, I. G. Lapteva, A. A. Andreev et al., Traktory i Sel'khozmashiny, 6: 37 (1978) (in Russian).
- J.-W. Yeh et al., Advanced Engineering Materials, 6: 299 (2004). 6.
- B. Cantor, J. Chang, P. Knight et al., Materials Science and Engineering A, 7. 375-377: 213 (2004).
- L. Edens, A Review of Sluggish Diffusion in High-Entropy Alloys (Univiversity 8. of Milan: 2019).
- 9. S. A. Firstov, V. F. Gorban', N. I. Danilenko, M. V. Karpets, A. A. Andreev, and E. S. Makarenko, Poroshkovaya Metallurgiya, 9/10: 93 (2013).
- 10. V. F. Gorban', A. A. Andreev, N. A. Krapivka, O. V. Sobol', I. V. Serdyuk, M. V. Karpets, V. A. Stolbovov, and S. A. Firstov, 5 Mizhn. Konf. 'Vysokochysti Materialy: Otrymannya, Zastosuvannya, Vlastyvosti' (Kharkiv: 2019), p. 37.
- 11. V. F. Gorban', A. A. Andreev, A. M. Chikryzhov, M. V. Karpets, N. A. Krapivka, A. V. Dolomanov, and A. A. Ostroverkh, Sverkhtverdyye Materialy, 1, No. 237: 51 (2019).

NSC 'Kharkiv Institute of Physics and Technology of the N.A.S. of Ukraine', Akademichna Str., 1, UA-61108 Kharkiv, Ukraine

<sup>1</sup> Fig. 1. Vacuum arc 'Bulat-3' with three vaporizers.

<sup>2</sup> Fig. 2.

<sup>3</sup> Fig. 3.

<sup>4</sup> Fig. 4. The frequency of elements being included in HEA [8].

 ${}^{5}$  Fig. 5. High-resolution micrographs of a high-entropy grain area obtained from the Ti-V-

Zr-Nb-Hf-Ta alloy: (a) a direct resolution image; (6) Fourier transform of this image [9]. <sup>6</sup> Fig. 6. Spread of the chemical composition of the elements of the high-entropy coating obtained from the Ti-V-Zr-Nb-Hf-Ta alloy in 10 points with a step of 6 nm [9].

<sup>7</sup> Fig. 7. The dynamics of the relevant information flows and the number of publications by years. <sup>8</sup> Fig. 8. Distribution of publications by countries.

Наукове видання

# НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

## ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ ТОМ 18 випуск 3 (2020)

Підписано до друку 30.09.2020. Формат 70×100/16. Папір офсетний. Друк різографічний. Ум. друк. арк. 27,95. Обл.-вид. арк. 27,71. Наклад 80 прим. Зам. № 3

Поліграфічно-розмножувальна дільниця РВВ ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України бульв. Акад. Вернадського, 36; 03142 Київ, Україна



#### НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ



Засновник: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдіомова НАН України Видавець: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдіомова НАН України

Подписной индекс 94919 ISSN 1816-5230 Информация о подписке на сборник научных трудов «НАНОСИСТЕМЫ, НАНОМАТЕРИАЛЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ» Редакция ежеквартального сборника научных трудов «НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ» (CODEN: NNNAAT; ISSN (Print): 1816-5230, ISSN (Online): 2617-3794; в «Каталоге изданий Украины» подписной индекс: 94919) извещает о подписке (начиная с текущего квартала выпуска). Рекомендуем оформить подписку непосредственным перечислением оплаты в гривнах: «Получателю»: Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины на расчётный счёт № UA058201720313291001201001901 в банке ГУГКСУ в г. Киеве код банка 820172 код ЗКПО: 05417331 для «Поставщика» — Института металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины Свидетельство плательщика налога № 36283185 ИНН 054173326066 Код назначения платежа: 25010100 Назначение платежа: за сборник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для РИО ИМФ НАНУ Основание: предоплата 100% в иностранной валюте (долларах США, евро) через соответствующие банки-корреспонденты АО «Государственный экспортно-импортный банк Украины»: «Получателю»: Филиал АО «Государственный экспортно-импортный банк Украины» в г. Киеве (Украина, 04053 Киев, ул. Бульварно-Кудрявская, 11<sup>6</sup>) на расчётный счёт № UA60322313000002530800000067 MOO 322313 для «Поставщика» — Института металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины Назначение платежа: за сборник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для РИО ИМФ НАНУ Основание: предоплата 100% При этом способе подписки необходимо сообщить редакции сборника по почтовому адресу: РЙО (№83) ИМФ НАНУ, бульв. Акад. Вернадского, 36, 03142 Киев, Украина e-mail: tatar@imp.kiev.ua; факс: +380 44 4242561; телефон: +380 44 4229551, +380 44 4249042 дату оплаты, название учреждения или имя подписчика, адрес для почтовой доставки, а при необходимости — свои реквизиты для налоговой накладной. Периодичность — том из 4 выпусков в год. С учётом почтовой пересылки для подписчиков в Украину подписная стоимость: одного экземпляра выпуска — 312 грн., тома - 1248 грн.; для подписчиков в страны СНГ подписная стоимость: одного экземпляра выпуска — 37 US\$, тома - 148 US\$: для иностранных подписчиков вовне СНГ подписная стоимость: одного экземпляра выпуска — 40 US\$ (37 EUR), тома - 160 US\$ (148 EUR). × Образец для оплаты годовой подписки Счёт-фактура «Поставщик»: Институт металлофизики НАН Украины «Получатель»: Филиал АО «Государственный экспортно-импортный банк Украины» в г. Киеве (Украина, 04053 Киев, ул. Бульварно-Кудрявская, 11<sup>6</sup>) на расчётный счёт № UA60322313000002530800000067, МФО 322313 НАЗНАЧЕНИЕ ПЛАТЕЖА: за сборник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для ИМФ НАНУ «Плательщик»:

Основание: предоплата 100%								
№	Наименование	Ед. изм.	Кол-во	Цена	Сумма			
1	сборник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» (включая доставку почтой)	экз.	4	37 US\$	148 US\$			
	Сумма к оплате				148 US\$			

Індекс 94919