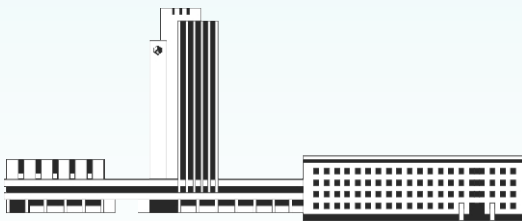


НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

**Nanosistemi,
Nanomateriali,
Nanotehnologii**

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

ТОМ 24, ВИПУСК 2, 2026



НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ



НАНОСИСТЕМИ
НАНОМАТЕРІАЛИ
НАНОТЕХНОЛОГІЇ

NANOSYSTEMS
NANOMATERIALS
NANOTECHNOLOGIES

Засновник: ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ІМ. Г. В. КУРДЮМОВА НАН УКРАЇНИ
Видавець: ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ІМ. Г. В. КУРДЮМОВА НАН УКРАЇНИ

«НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ» ♦ ‘NANOSISTEMI, NANOMATERIALI, NANOTEHNOLOGII’
Щоквартальний збірник наукових праць ♦ Quarterly Collected Scientific Transactions

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

В. А. Татаренко	<i>головний редактор,</i> акад. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
Б. М. Мордюк	<i>заступник головного редактора,</i> д.ф.-м.н., с.н.с., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
Т. М. Радченко	<i>заступник головного редактора,</i> д.ф.-м.н., с.н.с., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
В. В. Лізунов	<i>відповідальний секретар редколегії,</i> д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
С. А. Беспалов	д.т.н., с.н.с., СФТМН НОВ Президії НАН України
М. Я. Валах	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України
Р. В. Вовк	акад. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Харківський національний ун-т імені В. Н. Каразіна МОН України
І. В. Герасимчук	д.ф.-м.н., с.н.с., Ін-т магнетизму імені В. Г. Бар'яхтара НАН України
П. П. Горбик	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України
В. О. Зажигалов	чл.-кор. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т сорбції та проблем ендекології НАН України
В. Л. Карбівський	д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
О. А. Кордюк	акад. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Київський академічний ун-т
С. О. Котречко	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
М. П. Куліш	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Київський національний ун-т імені Тараса Шевченка МОН України
Б. І. Лев	акад. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова НАН України
Ю. А. Малетін	чл.-кор. НАН України, д.х.н., с.н.с., Ін-т сорбції та проблем ендекології НАН України
М. В. Маніло	д.х.н., Ін-т біологічної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України
С. І. Оковитий	чл.-кор. НАН України, д.х.н., проф., Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара МОН України
А. В. Панько	д.х.н., Ін-т біологічної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України
Ю. І. Прилуцький	д.ф.-м.н., проф., ННЦ «Ін-т біології та медицини» Київського національного ун-ту імені Тараса Шевченка МОН України
В. А. Прокопенко	д.т.н., проф., Ін-т біологічної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України
О. А. Пуд	д.х.н., проф., Ін-т біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря НАН України
С. О. Солопан	д.х.н., ст.досл., Ін-т загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України
П. Є. Стрижак	акад. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
В. Й. Сузаков	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т ядерних досліджень НАН України
Л. Ф. Суходуб	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Сумський державний ун-т МОН України
В. М. Уваров	чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф., Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
О. М. Файнлейб	чл.-кор. НАН України, д.х.н., проф., Ін-т хімії високомолекулярних сполук НАН України
Д. О. Харченко	д.ф.-м.н., проф., Ін-т прикладної фізики НАН України
О. В. Хоменко	д.ф.-м.н., проф., Сумський державний ун-т МОН України
В. О. Шаповалов	чл.-кор. НАН України, д.т.н., проф., Ін-т електросварювання ім. С. О. Патона НАН України

EDITORIAL BOARD

V. A. Tatarenko	<i>Editor-in-Chief,</i> 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
B. M. Mordyuk	<i>Deputy Editor-in-Chief,</i> Dr. Sci. (Phys.-Math.), Sr. Researcher, G. V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
T. M. Radchenko	<i>Deputy Editor-in-Chief,</i> Dr. Sci. (Phys.-Math.), Sr. Researcher, G. V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
V. V. Lizunov	<i>Executive Managing Editor,</i> Dr. Sci. (Phys.-Math.), , Prof., G. V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
S. A. Bespalov	Dr. Sci. (Tech.), Sr. Researcher, SPbTMS of Sci.-Org. Dept. of Presidium of the N.A.S. of Ukraine
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
R. V. Vovk	Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., V. N. Karazin Kharkiv Natl. Univ. of the Ministry of Education and Science of Ukraine
I. V. Gerasimchuk	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Sr. Researcher, V. G. Baryakhtar Inst. of Magnetism of the N.A.S. of Ukraine
P. P. Gorbytk	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., O. O. Chuiko Inst. of Surface Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
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
V. L. Karbivskyy	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., G. V. Kurdyumov Inst. for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine
O. A. Kordyuk	Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Kyiv Academic Univ.
S. O. Kotrechko	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
M. P. Kulish	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Taras Shevchenko Nat'l Univ. of Kyiv of the Ministry of Education and Science of Ukraine
B. I. Lev	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
Yu. A. Maletin	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Sr. Researcher, Inst. of Sorption and Problems of Endoecology of the N.A.S. of Ukraine
M. V. Manilo	Dr. Sci. (Chem.), F. D. Ovcharenko Inst. of Biocolloidal Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
S. I. Okovytyy	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., Oles Honchar Dnipro Nat'l Univ. of the Ministry of Education and Science of Ukraine
A. V. Panko	Dr. Sci. (Chem.), F. D. Ovcharenko Inst. of Biocolloidal Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
Yu. I. Prylutskyy	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., NSC 'Inst. of Biology and Medicine' of the Taras Shevchenko Nat'l Univ. of Kyiv of the Ministry of Education and Science of Ukraine
V. A. Prokopenko	Dr. Sci. (Tech.), Prof., F. D. Ovcharenko Inst. of Biocolloi- dal Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
O. A. Pud	Dr. Sci. (Chem.), Prof., V. P. Kukhar Inst. of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the N.A.S. of Ukraine
S. O. Solopan	Dr. Sci. (Chem.), Sr. Researcher, V. I. Vernadsky Inst. of General and Inorganic Chemistry of the N.A.S. of Ukraine
P. Ye. Strizhak	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
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
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
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
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
D. O. Kharchenko	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Inst. of Applied Physics of the N.A.S. of Ukraine
O. V. Khomenko	Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Sumy State Univ. of the Ministry of Education and Science of Ukraine
V. O. Shapovalov	Cor. Mem. of the N.A.S. of Ukraine, Dr. Sci. (Chem.), Prof., E. O. Paton Electric Welding Inst. of the N.A.S. of Ukraine

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

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ
ТОМ 24, ВИПУСК 2



РВВ ІМФ
КИЇВ — 2026

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ / Щоквартальний збірник наукових праць / Том 24, вип. 2. — Київ: РВВ ІМФ, 2026. — XVIII с. + 380 с.

У збірнику наведено оригінальні та оглядові статті за результатами робіт, виконаних у рамках досліджень за напрямом «Перспективні фундаментальні дослідження та інноваційні розробки наноматеріалів і нанотехнологій для потреб промисловості, охорони здоров'я та сільського господарства». Основну увагу приділено розгляду проблемних питань нанофізики, наноелектроніки, особливостей будови наноструктурованих матеріалів, з'ясуванню їхніх електричних, термічних, механічних, реологічних і хемічних властивостей, поверхневих явищ і самоорганізації. Представлено результати фабрикації, оброблення, тестування й аналізування нанорозмірних частинок, наномасштабних структур і багатофункціональних наноматеріалів технічного та біомедичного призначення в умовах впливу зовнішніх чинників. Розглянуто особливості технологій одержання, діагностики та характеристики наносистем.

Статті друкуються мовами оригіналів.

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

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:

*С. А. Беспалов, М. Я. Валах, Р. В. Вовк, І. В. Герасимчук, П. П. Горбик,
В. О. Зажигалов, В. Л. Карбівський, О. А. Кордюк, С. О. Котречко, М. П. Куліш,
Б. І. Лев, В. В. Лізунов (відповідальний секретар), Ю. А. Малетін,
М. В. Маніло, Б. М. Мордюк (заступник головного редактора),
С. І. Оковитий, А. В. Панько, Ю. І. Прилуцький, В. А. Прокопенко, О. А. Пуд,
Т. М. Радченко (заступник головного редактора), С. О. Солопан,
П. Є. Стрижак, В. Й. Сугаков, Л. Ф. Суходуб,
В. А. Татаренко (головний редактор), В. М. Уваров, О. М. Файнлейб,
Д. О. Харченко, О. В. Хоменко, В. О. Шаповалов*

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ
ЗАСНОВАНИЙ У ЖОВТНІ 2003 р.

Том 24, вип. 2; 2026 р.

ЗМІСТ

Редакційні повідомлення	Інформація для передплатників	IX
	Інформація для авторів	XI
	Видавнича етика	XV
	Applications of Nanomaterials in 5G Wireless Communications: A Comprehensive Review <i>N. V. KRISHNA PRASAD, D. PRAGATHI, and A. NAGA RAJU</i>	327
	Evolution of Bounded Majorana Pairs in Superconducting Net of Quantum Nanowires in $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+d}$ and SmMnO_{3+d} with Increase of External Magnetic Field; Relativistic Quantum Hall Effect <i>F. M. BUKHANKO</i>	343
	ЕПР-діягностика самоорганізації Mo(V)-вмісних систем <i>В. В. ТРАЧЕВСЬКИЙ</i>	361
	A Theoretical Study of Lattice Dynamical Properties of Silicene by DFT <i>Rahul Kumar MISHRA and Mohammad Imran AZIZ</i>	409
	Studying the Optical Features of Silica Xerogel Doped with Cerium (Ce) for Gamma Ray Detection <i>Abdul-Jabbar Abbas OUDH, Mohammed Jawad H. KADHIM, Abdul Kareem ABDUL-HUSSEIN, and Zainab AL-KHAFAJI</i>	419
	Effect of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ Nanoparticles on the Structural and Dielectric Properties of PVA for Electronic Nanodevices <i>Noor Ali SAMI, Majeed Ali HABEEB, and Halah MOHAMMED</i>	431
	Effect of Silver Nanoparticles on Solar Cell Efficiency: Size and Optical Characteristics <i>via</i> Pulsed-Laser Ablation in Liquids and Laser Energies <i>N. G. ABED, S. M. AHMAD, and Th. A. ZAKER</i>	441
	Irradiation Effect on the Optical Properties of Silver Nanoparticles Prepared by Pulsed-Laser Ablation in Liquid	

<i>Moumen AL-AZOW, Mushtaq ABED AL-JUBBORI, and Ivan B. KAROMI</i>	455
Effect of Swift Heavy-Ion Irradiation on ZnS Quantum Dots	
<i>Abhigyan GANGULY, Sandipan BISWAS, Nitai PAITYA, Shivrath GHOSH, and Siddhartha Sankar NATH</i>	469
Study of the Some Optical and Structural Properties of Cadmium-Oxide Thin Films Prepared Using Spin-Coating Technique	
<i>Mohammed AL-BADRANI, Yasir Yahya KASSIM, and Mutaz Salih Hasan ALJUBOORI</i>	477
Influence of Cr^{3+} and Mn^{2+} Activators on the Surface Morphology Formation of ZnGa_2O_4 Thin Films Obtained by RF Ion-Plasma Sputtering	
<i>I. I. MEDVID, I. Yo. KUKHARSKYY, I. O. BORDUN, V. G. BIHDAY, Zh. Ya. TSAPOVSKA, I. M. KOFLIUK, D. S. LEONOV, and O. M. BORDUN</i>	489
Characteristics and Parameters of a Plasma of a Pulsed Gas-Discharge Reactor with Microparticles of Nickel Flow	
<i>O. K. SHUAIBOV, O. Y. MINYA, R. V. HRYTSAK, Yu. Yu. BILAK, O. M. MALININ, A. O. MALININA, M. M. FELDIY, O. V. ZUBAKA, and A. R. MADIAR</i>	503
Preparation of ZnO Nanoparticles by Arc-Plasma Discharge Method	
<i>Olla ALSEBAI</i>	519
Catalytic Activity of TiO_2 Nanoparticles Prepared by Green Synthesis	
<i>Mohammad Nour Ahmad ALKHODER</i>	525
Дослідження структури нанокристалів сульфідів Кадмію	
<i>А. В. ЛИСИЦЯ, В. О. МИСЛИНЧУК, М. В. МОРОЗ, Б. Д. НЕЧИПОРУК, Н. С. ПАВЛОВА, Б. П. РУДИК, Б. А. ТАТАРИН</i>	533
Particle-Size Calculation for Synthesis of ZnSO_4 Nanoparticles Doped with Transition-Metal Ions	
<i>Ahmed KADARI and Yassine SARIR</i>	549
Evaluating of Some Elastic Properties for Nanosemiconductors Under High Pressure	
<i>Siham J. AL-FARIS, Raghda TAREEQ Abdulateef, Hamssa B. MOHAMMED, and Raed Hashim AL-SAQA</i>	565
Preparation and Characterization of Nanocarbon Prepared from Thermal Cracking Residues of Sawdust	
<i>Hamid A. SALIH, Saad F. MAHMOOD, and Mohmad M. UONIS</i>	575
Study of the Effect of Adding Nanocarbon on the Mechanical Properties of Aluminium Pistons Using the Powder-Metallurgy Method	
<i>Shahad Mozar SAMEEN and Ibrahim Khalaf SALMAN</i>	597
Thermodynamic Study of the Adsorption of Amaranth Dye on the Surface of a New Activated Nanocarbon Prepared from Petroleum Sources	
<i>Muslim Amin HASSAN, Ahmed Saeed OTHMAN, and</i>	

<i>Ammar Ahmed HAMDOON</i>	607
Adsorption of Toxic Gases CH ₄ , CO ₂ and NH ₃ on Copper Nanoclusters	
<i>Lekshmi R GANESH, V BAIJU, Dedhila DEVADATHAN, Abhilash S, and Y SHEENA MARY</i>	625
Структура та властивості полімерних криогелевих матеріалів на основі полівінілового спирту та наночастинок Ag ₂ O	
<i>В. Л. ДЕМЧЕНКО, Н. П. РИБАЛЬЧЕНКО, М. В. ЮРЖЕНКО, Д. В. КУНИЦЬКИЙ, А. І. МАРИНІН, В. Б. ДОЛГОШЕЙ, В. О. ОВСЯНКИНА, Т. В. РИБАЛЬЧЕНКО, О. А. БУР'ЯНОВ</i>	637
Characterizing Crystallinity and Phase Compounds in Polyvinyl Alcohol–Montmorillonite Nanocomposites Through X-Ray Diffraction and Optical Microscopy	
<i>Blerina PAPAANI, Elvin COMO, Albana HASIMI, and Alfred LAKO</i>	649
Synthesis and Characterization of Nanoparticles by Using Mulberry (<i>Morus alba</i> L.), Figs (<i>Ficus carica</i> L.) and Eucalyptus (<i>Camaldulensis</i> L.) Leaves' Extracts in Aqueous Medium	
<i>Mariam Abdul Razak DRAKLI and Manar Abdullah Abou HASSAN</i>	669
Recent Review on Nanoparticles-Doped Polyethylene Oxide for Biomedical and Industrial Applications	
<i>Ahmed KAREEM, Ahmed HASHIM, and Huda Bukheet HASSAN</i>	683
Development and Characterization of Stomach-Specific Gastro-Retentive Drug Delivery of Levofloxacin Hemihydrate for <i>Helicobacter Pylori</i> Eradication	
<i>N. VENKATESWARAMURTHY, R. SAMBATHKUMAR, P. MANIVASAKAM, and G ANANDHARAJ</i>	693

Науковий редактор випуску — *В. А. Татаренко*

Відповідальний секретар редакційної колегії — *В. В. Лізунов*

Редактори-коректори: *І. О. Головашич, Д. С. Леонов, Н. А. Леонова*

Технічні редактори: *І. М. Заболотний, Д. С. Леонов*

Оригінал-макет для прямого репродукування виготовлено комп'ютеризованою групою РВВ Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Друкується за постановою редакційної колегії збірника англійською або українською мовами

Затверджено до друку вченою радою ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Свідцтво суб'єкта видавничої справи серії ДК № 5875 від 13.12.2017 р.

Рішення Національної ради України з питань телебачення і радіомовлення № 907 від 21.03.2024 р.

про суб'єкт у сфері друкованих медіа (ідентифікатор медіа R30-03169)

Підп. до друку 26.03.2026 р. Формат 70×100/16. Гарн. SchoolBookC. Папір офсет. № 1. Друк різнограф.

Адреса редакції «ННН»: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,

бульв. Акад. Вернадського, 36, каб. 210; 03142 Київ, Україна

Тел.: +380 44 4241221, +380 44 4249042; 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-розмножувальної групи — *Л. І. Малініна*

NANOSISTEMI, NANOMATERIALI, NANOTEHNOLOGII

FOUNDED IN OCTOBER, 2003

Volume 24, Issue 2 (2026)

CONTENTS

Editorial Announcements	Information for Subscribers	X
	Information for Contributors	XIII
	Publication Ethics	XVI
	Applications of Nanomaterials in 5G Wireless Communications: A Comprehensive Review <i>N. V. KRISHNA PRASAD, D. PRAGATHI, and A. NAGA RAJU</i>	327
	Evolution of Bounded Majorana Pairs in Superconducting Net of Quantum Nanowires in $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+d}$ and SmMnO_{3+d} with Increase of External Magnetic Field; Relativistic Quantum Hall Effect <i>F. M. BUKHANKO</i>	343
	EPR Diagnostics of Self-Organization in Mo(V)- Containing Systems <i>V. V. TRACHEVSKY</i>	361
	A Theoretical Study of Lattice Dynamical Properties of Silicene by DFT <i>Rahul Kumar MISHRA and Mohammad Imran AZIZ</i>	409
	Studying the Optical Features of Silica Xerogel Doped with Cerium (Ce) for Gamma Ray Detection <i>Abdul-Jabbar Abbas OUDH, Mohammed Jawad H. KADHIM, Abdul Kareem ABDUL-HUSSEIN, and Zainab AL-KHAFAJI</i>	419
	Effect of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ Nanoparticles on the Structural and Dielectric Properties of PVA for Electronic Nanodevices <i>Noor Ali SAMI, Majeed Ali HABEEB, and Halah MOHAMMED</i>	431
	Effect of Silver Nanoparticles on Solar Cell Efficiency: Size and Optical Characteristics <i>via</i> Pulsed-Laser Ablation in Liquids and Laser Energies <i>N. G. ABED, S. M. AHMAD, and Th. A. ZAKER</i>	441
	Irradiation Effect on the Optical Properties of Silver Nanoparticles Prepared by Pulsed-Laser Ablation in	

Liquid <i>Moumen AL-AZOW, Mushtaq ABED AL-JUBBORI, and Ivan B. KAROMI</i>	455
Effect of Swift Heavy-Ion Irradiation on ZnS Quantum Dots <i>Abhigyan GANGULY, Sandipan BISWAS, Nitai PAITYA, Shivnath GHOSH, and Siddhartha Sankar NATH</i>	469
Study of the Some Optical and Structural Properties of Cadmium-Oxide Thin Films Prepared Using Spin-Coating Technique <i>Mohammed AL-BADRANI, Yasir Yahya KASSIM, and Mutaz Salih Hasan ALJUBOORI</i>	477
Influence of Cr^{3+} and Mn^{2+} Activators on the Surface Morphology Formation of ZnGa_2O_4 Thin Films Obtained by RF Ion-Plasma Sputtering <i>I. I. MEDVID, I. Yo. KUKHARSKYY, I. O. BORDUN, V. G. BIHDAY, Zh. Ya. TSAPOVSKA, I. M. KOFLIUK, D. S. LEONOV, and O. M. BORDUN</i>	489
Characteristics and Parameters of a Plasma of a Pulsed Gas-Discharge Reactor with Microparticles of Nickel Flow <i>O. K. SHUAIBOV, O. Y. MINYA, R. V. HRYTSAK, Yu. Yu. BILAK, O. M. MALININ, A. O. MALININA, M. M. FELDIY, O. V. ZUBAKA, and A. R. MADIAR</i>	503
Preparation of ZnO Nanoparticles by Arc-Plasma Discharge Method <i>Olla ALSEBAI</i>	519
Catalytic Activity of TiO_2 Nanoparticles Prepared by Green Synthesis <i>Mohammad Nour Ahmad ALKHODER</i>	525
Study of the Structure of Cadmium Sulphide Nanocrystals <i>A. V. LYSYTSYA, V. O. MYSLINCHUK, M. V. MOROZ, B. D. NECHYPORUK, N. S. PAVLOVA, B. P. RUDYK, and B. A. TATARYN</i>	533
Particle-Size Calculation for Synthesis of ZnSO_4 Nanoparticles Doped with Transition-Metal Ions <i>Ahmed KADARI and Yassine SARIR</i>	549
Evaluating of Some Elastic Properties for Nanosemiconductors Under High Pressure <i>Siham J. AL-FARIS, Raghda TAREEQ Abdulateef, Hamssa B. MOHAMMED, and Raed Hashim AL-SAQA</i>	565
Preparation and Characterization of Nanocarbon Prepared from Thermal Cracking Residues of Sawdust <i>Hamid A. SALIH, Saad F. MAHMOOD, and Mohmad M. UONIS</i>	575
Study of the Effect of Adding Nanocarbon on the Mechanical Properties of Aluminium Pistons Using the Powder-Metallurgy Method <i>Shahad Mozar SAMEEN and Ibrahim Khalaf SALMAN</i>	597
Thermodynamic Study of the Adsorption of Amaranth Dye on the Surface of a New Activated Nanocarbon Prepared from Petroleum Sources <i>Muslim Amin HASSAN, Ahmed Saeed OTHMAN, and</i>	

<i>Ammar Ahmed HAMDOON</i>	607
Adsorption of Toxic Gases CH ₄ , CO ₂ and NH ₃ on Copper Nanoclusters	
<i>Lekshmi R GANESH, V BAIJU, Dedhila DEVADATHAN, Abhilash S, and Y SHEENA MARY</i>	625
Structure and Properties of Polymeric Cryogel Materials Based on Polyvinyl Alcohol and Ag ₂ O Nanoparticles	
<i>V. L. DEMCHENKO, N. P. RYBALCHENKO, M. V. IURZHENKO, D. V. KUNYTSKYI, A. I. MARYNIN, V. B. DOLGOSHEY, V. O. OVSYANKINA, T. V. RYBALCHENKO, and O. A. BURYANOV</i>	637
Characterizing Crystallinity and Phase Compounds in Polyvinyl Alcohol–Montmorillonite Nanocomposites Through X-Ray Diffraction and Optical Microscopy	
<i>Blerina PAPAJANI, Elvin COMO, Albana HASIMI, and Alfred LAKO</i>	649
Synthesis and Characterization of Nanoparticles by Using Mulberry (<i>Morus alba L.</i>), Figs (<i>Ficus carica L.</i>) and Eucalyptus (<i>Camaldulensis L.</i>) Leaves' Extracts in Aqueous Medium	
<i>Mariam Abdul Razak DRAKLI and Manar Abdullah Abou HASSAN</i>	669
Recent Review on Nanoparticles-Doped Polyethylene Oxide for Biomedical and Industrial Applications	
<i>Ahmed KAREEM, Ahmed HASHIM, and Huda Bukheet HASSAN</i>	683
Development and Characterization of Stomach-Specific Gastro-Retentive Drug Delivery of Levofloxacin Hemihydrate for <i>Helicobacter Pylori</i> Eradication	
<i>N. VENKATESWARAMURTHY, R. SAMBATHKUMAR, P. MANIVASAKAM, and G ANANDHARAJ</i>	693

Scientific Editor of the Issue—*V. A. Tatarenko*

Executive Managing Editor—*V. V. Lizunov*

Technical Editors—*D. S. Leonov, I. M. Zabolotnyy*

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

State Registration Certificate of the Printed Mass Medium: Media Identifier R30-03169

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

Telephone: +380 44 4241221, +380 44 4249042. Fax: +380 44 4242561

E-mail: tatar@imp.kiev.ua, dsleonov@gmail.com

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ ПЕРЕДПЛАТНИКІВ І АВТОРІВ

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ ПЕРЕДПЛАТНИКІВ

Редакція щоквартального збірника наукових праць
«НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ»
(CODEN: NNNAAT; ISSN (Print): 1816-5230, ISSN (Online): 2617-3794;
у «Каталозі медіа України «Преса поштою»» передплатний індекс: **94919**)
повідомляє про передплату (починаючи з поточного кварталу випуску).
Рекомендуємо оформити передплату безпосередньо перерахуванням оплати

у гривнях:

«ОТРИМУВАЧУ»: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
на розрахунковий рахунок № UA058201720313291001201001901 в банку ГУДКСУ в м. Києві
код банку 820172
код ЗКПО: 05417331

для «ПОСТАЧАЛЬНИКА» — Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
Свідоцтво платника податку № 36283185
ПІН 054173326066

Код призначення платежу: 25010100

Призначення платежу: за збірник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для РВВ
ІМФ НАНУ

Підстава: передоплата 100%

в іноземній валюті (доларах США, євро) через відповідні банки-кореспонденти АТ «Державний експортно-імпорتنний банк України»:

«ОТРИМУВАЧУ»: Філія АТ «Державний експортно-імпорتنний банк України» в м. Києві (Україна, 04053 Київ, вул. Бульварно-Кудрявська, 11^а)
на розрахунковий рахунок № UA603223130000025308000000067
МФО 322313

для «ПОСТАЧАЛЬНИКА» — Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Призначення платежу: за збірник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для РВВ
ІМФ НАНУ

Підстава: передоплата 100%

За цього способу передплати необхідно сповістити редакцію збірника за поштовою адресою:

РВВ (№ 83) ІМФ НАНУ,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна

е-mail: tatar@imp.kiev.ua; факс: +380 44 4242561; телефон: +380 44 4241221, +380 44 4249042

дату сплати, назву установи або найменування передплатника, адресу для поштової доставки, а за потреби — свої реквізити для податкової накладної.

Періодичність — том з 4 випусків у рік.

Із врахуванням поштової пересилки

для передплатників в Україні передплатна ціна: одного примірника випуску — 390 грн., тому — 1560 грн.;

для іноземних передплатників передплатна ціна: одного примірника випуску — 40 US\$ (37 EUR), тому — 160 US\$ (148 EUR).



Зразок для оплати річної передплати

Рахунок-фактура

«ПОСТАЧАЛЬНИК»: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
«ОТРИМУВАЧУ»: Філія АТ «Державний експортно-імпорتنний банк України» в м. Києві
(Україна, 04053 Київ, вул. Бульварно-Кудрявська, 11^а)

на розрахунковий рахунок № UA603223130000025308000000067, МФО 322313

Призначення платежу: за збірник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для ІМФ НАНУ
«Платник»:

Підстава: передоплата 100%

№	Назва	Од. вим.	Кількість	Ціна	Сума
1	збірник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» (включаючи доставку поштою)	прим.	4	40 US\$	160 US\$
Сума до сплати					160 US\$

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 Private limited company ‘PresCentr Kyiv’ / «ПресЦентр Київ» (with address: UA-01019 Kyiv, Ukraine, P.B. 185, tel./fax: +380 44 5361180 / 44 5361175, and e-mails: podpiska1@prescentr.kiev.ua, market7@prescentr.kiev.ua, ksl1@prescentr.kiev.ua) or *via* Internet:

https://www.prescentr.kiev.ua/index.php?route=product/category&path=332_252_266,

as well as besides the subscription *via* Subscription agency ‘Mercury’ / «Меркурій» (with juridical address: UA-49000 Dnipro, 10 Slobozhansky Ave., Bldg. 2, apt. 51, postal address in Kyiv: UA-03056 Kyiv, 27 Vadym Hetman Str., tel.: +380 93 3935740 / 44 2210557, e-mails: podpiska@mercury.net.ua, l.podbereznaja.mercury@gmail.com), 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 of 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. UA603223130000025308000000067, MFO 322313
in the Kyiv’s Branch of JSC ‘The State Export-Import Bank of Ukraine’
(Joint Stock Company ‘Ukreximbank’)

(11^b 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, institutions and organizations concerned.

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ АВТОРІВ

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, биологии, техники, 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.).

Сборник ННН не публикует: статьи полемические, классификационные и узкоспециальные, содержащие решения стандартных задач; статьи описательные и методические (если метод не является принципиально новым); статьи, в которых излагаются отдельные этапы исследования или материал, разделённый на несколько последовательных публикаций; статьи о рядовых исследованиях, не представляющих общего интереса и не содержащих значимых выводов.

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. Вступ», «2. Експериментальна/Теоретична методика», «3. Результати та їх обговорення», «4. Висновки», «Внески співавторів», «Цитована література»), сжатым, без длинных введений, отступлений, повторов, дублирования в тексте данных таблиц, рисунков, подписей к ним. Аннотация и раздел «Висновки» 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 22000 слов и 60 рисунков), решаются редколлегией ННН на основании предварительно предоставленной авторами расширенной аннотации работы.

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

5. Электронная версия рукописи должна содержать аннотацию (200–250 слов) статьи (вместе с 5–6 **ключевыми словами**) и 5–7 **индексов PACS** (в последней редакции 'Physics and Astronomy Classification Scheme 2010'—<http://publishing.aip.org/publishing/pacs/pacs-2010-regular-edition>; см. **PACS numbers (imp.kiev.ua)**). 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 (цветные, черно-белые или полутоновые с градацией серого) должны быть 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 представляются в формате программы, в которой они создавались.

8. Надписи на рисунках (особенно 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 величин 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 ссылке) её **цифрового идентификатора DOI**, если таковой имеется у соответствующей публикации (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, und 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] (Moskva: 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)* (Kyiv: RVV IMF: 2000), vol. **2**, p. 113 (in Ukrainian).
8. T. M. Radchenko, *Vplyv Uporiadkuvannya Defektnoyi Struktury na Transportni Vlastyvosti Zmishanykh Krystaliv* [Influence of Ordering of the Defect Structure on Transport Properties of the Mixed Crystals] (Thesis of Diss. 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 Metallicheskih 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:

<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.slovnuk.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, приведённое только в англоязычном оглавлении соответствующего выпуска, и официальное транслитерированное название сборника (см. также сайт).

12. Корректур 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.

Рукописи можно направлять непосредственно в редакцию ННН по почтовому адресу: **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 подписанное авторами «Соглашение о передаче авторского права»:

Угода про передачу авторського права

Ми, що нижче підписалися, автори рукопису «.....», передаємо засновникам і редколегії збірника наукових праць «*Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*» право опублікувати цей рукопис англійською (чи то українською) мовою. Ми підтверджуємо, що ця публікація не порушує авторського права інших осіб, установ або організацій. Підписи авторів: (ПРИЗВИЩЕ Ім'я, дата, адреса, № телефону, e-mail)

При цьому за авторами зберігаються всі інші права як власників цієї рукописи. Автори можуть отримати опублікований випуск со своєю статтею в редакції збірника по вищезазначеному адресу (тел. №№: +380 44 4241221, +380 44 4249042), а також завантажити pdf-файл статті з сайту збірника: <https://www.imp.kiev.ua/nanosys/ua/articles/index.html>.

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 Kyiv, 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 **original** 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 peer-reviewed 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.

The Transactions does not publish: articles, which are polemical and classifying, have a restricted meaning, or contain the solutions of standard problems; descriptive and methodical articles (if the method is not basically new); articles presenting separate stages of studies or the material divided into several parts for subsequent publications; articles with trivial results, which are not of general interest and do not contain significant conclusions.

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

Abstract: Each paper requires an English abstract of 200–250 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> or **PACS numbers (imp.kiev.ua)**).

Manuscript Preparation: Papers should be typed with double spacing and wide margins on camera-ready pages of A4 size. The length of original contributions should not in general exceed 5000 words and 10 figures, and subject review articles should not exceed 22000 words and 60 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(s), Acknowledgement(s) (if any), Authors' Contributions (obligatory, if there is more than one), 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. **All authors' 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, und 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] (Moskva: 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)* (Kyiv: RVV IMF: 2000), vol. 2, p. 113 (in Ukrainian).
8. T. M. Radchenko, *Vplyv Uporyadkuvannya Defektnoyi Struktury na Transportni Vlastyvoli*

ІНФОРМАЦІЯ ДЛЯ ПЕРЕДПЛАТНИКІВ І АВТОРІВ

- Zmishanykh Krystaliv* [Influence of Ordering of the Defect Structure on Transport Properties of the Mixed Crystals] (Thesis of Diss. 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 Metallicheskih 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 Prevraschenij* [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 Editor, which is fully compatible with MS Office 2003, 2007, 2010. (Word's formula editor is undesirable for typing them!)

Tables: Number tables consecutively with Arabic 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 (black-and-white or greyscale 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 insert the colour illustrations into the PDF version of the article published on the Editorial Office site. (Reprints in colour will carry a surcharge. Please write to the Publisher for details.)

Submission of Electronic Text with Figures: Authors should submit papers (with figures) by e-mail (tatar@imp.kiev.ua) or on a CD. The file should be saved in the native formats of the Microsoft Word 2003, 2007 or 2010 with a name consisting of the name of the first author, for example, Smirnov.doc. The electronic form of figures (graphics files in **TIFF**, **EPS** or **JPEG** formats preferably and with name consisting the name of the first author also, for example, Smirnov_fig2a.tiff) 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 Kyiv 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 the Editorial Office site: <https://www.imp.kiev.ua/nanosys/en/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 Kyiv, 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 will not infringe a copyright of other persons, institutions or organizations.

Author(s): _____
(Last Name, First Name, Affiliation)

Authors' contributions to the article: _____
(Please specify the contribution of each author, if there is more than one.)

Correspondence Address: _____
Phone and e-mail: _____

(Signature)

(Date)

ВИДАВНИЧА ЕТИКА

ТА ЗАПОБІГАННЯ НЕСУМЛІННІЙ ПРАКТИЦІ ПУБЛІКАЦІЙ

Редакційна колегія збірника наукових праць «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» дотримується етичних норм, прийнятих міжнародним науковим співтовариством, і робить усе для запобігання будь-яким порушенням їх. У своїй діяльності редакція спирається на рекомендації Комітету з етики наукових публікацій (<https://publicationethics.org>).

Обов'язки редакції

- Всі представлені статті рецензуються експертами в даній області.
- Під час розгляду статті враховуються її відповідність предметній області, обґрунтованість, значимість, оригінальність, читабельність і мова (правопис).
- За результатами рецензування стаття може бути прийнята до опублікування без доробки, прийнята з доробкою або відхилена.
- Відхилені статті повторно не рецензуються.
- Статті можуть бути відхилені без рецензії, якщо вони очевидним чином не підходять для публікації.
- Редакція ухвалює рішення щодо публікації, керуючись політикою збірника, з урахуванням діючого законодавства в області авторського права.
- Не допускається до публікації інформація, якщо є достатньо підстав уважати, що вона є плагіатом.

За наявності яких-небудь конфліктів інтересів (фінансових, академічних, особистих) всі учасники процесу рецензування повинні сповістити про це редколегію. Всі спірні питання розглядаються на засіданні редколегії.

Прийняті до опублікування статті розміщуються у відкритому доступі на сайті збірника; авторські права зберігаються за авторами.

Етичні принципи в діяльності рецензентів

- Рецензенти оцінюють статті за їхнім вмістом, безвідносно до національності, статі, сексуальної орієнтації, релігійних переконань, етнічної приналежності або політичних переконань авторів.
- Співробітники редакції не повинні повідомляти яку-небудь інформацію про статті, що надійшли, особам, які не є рецензентами, авторами, співробітниками редакції та видавництва.
- Рецензування повинне бути проведено об'єктивно. Персональна критика автора неприпустима. Рецензенти зобов'язані обґрунтовувати свою точку зору чітко й об'єктивно.
- Рецензування допомагає видавцеві приймати рішення та за допомогою співробітництва з рецензентами й авторами поліпшити статтю.
- Матеріали, отримані для рецензії, є конфіденційними документами та рецензуються анонімно.
- Рецензент також зобов'язаний звертати увагу редактора на істотну або часткову подібність представленої статті з якою-небудь іншою роботою, з якою рецензент безпосередньо знайомий.

Принципи, якими повинні керуватися автори наукових публікацій

- Автори статей повинні надавати точний звіт про виконану роботу й об'єктивне обговорення її значимості.
- Автори статті повинні надавати достовірні результати проведеного огляду й аналізу досліджень. Свідомо помилкові або сфальсифіковані твердження неприйнятні.
- Стаття повинна містити достатню кількість інформації для перевірки та повторення експериментів або розрахунків іншими дослідниками. Шахрайські або свідомо неправдиві заяви порівнюються до неетичного поводження і є неприйнятними.
- Автори можуть надавати оригінальні регулярні й оглядові роботи. За використання текстової або графічної інформації, отриманої з робіт інших осіб, обов'язково необхідні посилання на відповідні публікації або письмовий дозвіл їхніх авторів.
- Подача статті більш ніж в один журнал розцінюється як неетичне поводження і є неприйнятною.
- Авторство повинне бути обмежене тими, хто зробив значний внесок у концепцію, розробку, виконання або інтерпретацію заявленого дослідження.
- Джерела фінансової підтримки дослідження, що публікується, можуть бути зазначені.

PUBLICATION ETHICS

AND MALPRACTICE STATEMENT

The Editorial Board of the Collected Scientific Transactions '*Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*' (i.e., 'Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies') 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 (<https://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.

PACS numbers: 81.05.U-, 81.05.Xj, 81.07.De, 84.35.+i, 84.40.Ba, 85.35.Kt, 89.20.Hh

Applications of Nanomaterials in 5G Wireless Communications: A Comprehensive Review

N. V. Krishna Prasad¹, D. Pragathi², and A. Naga Raju³

¹*Department of Physics (GSS),
GITAM Deemed to be University,
562163 Bangalore, India*

²*Research Intern,
Department of Physics, GSS,
GITAM Deemed to be University,
562163 Bangalore, India*

³*Department of EECE, GST,
GITAM Deemed to be University,
562163 Bangalore, India*

Rapid increase in mobile devices, huge data volumes, and fast data transfer laid emphasis on extending wireless communication from first generation 1G to fifth generation 5G in a span of four decades between 1980–2020. 5G network offers huge connectivity with high data speed and minimal latency. This network is specified by three characteristics such as MIMO (Massive Multi-Input Multi-Output), adoption of latest technology, and high base station. This paper made an attempt to review the applications of some nanomaterials like graphene, carbon nanotubes, metamaterials, and MXenes in designing nanoantennas of wide bandwidth that suit 5G networks.

Швидке зростання мобільних пристроїв, величезні обсяги даних і швидка передача даних зробили акцент на розширенні бездротового зв'язку від першого покоління 1G до п'ятого покоління 5G впродовж чотирьох десятиліть між 1980 і 2020 роками. Мережа 5G пропонує величезний обсяг зв'язку з високою швидкістю передачі даних і мінімальною затримкою. Ця мережа характеризується трьома характеристиками, такими як MIMO (масивний багатовхідний багатовихідний зв'язок), впровадження новітніх технологій і висока базова станція. У цій статті зроблено спробу розглянути застосування деяких наноматеріалів, таких як графен, вуглецеві нанотрубки, метаматеріали та максени, у розробці наноантен із широкою пропускнуою здатністю, що підходять для мереж 5G.

Key words: 5G, graphene, carbon nanomaterial, metamaterial, MXene.

Ключові слова: 5G, графен, вуглецевий наноматеріал, метаматеріал, максен.

(Received 21 October, 2024; in revised form, 5 December, 2024)

1. INTRODUCTION

Wireless communication has become part of our daily life. Day-to-day human life was completely dependent on scientific and technological advancements of wireless communication [1]. As per the literature, mobile traffic was estimated to increase drastically in coming years with billions of devices for communication [2]. In addition to this, huge growth in important services like education, banking, e-commerce and health lead to transfer of huge data [3]. Hence, there is a strong need for high reliability and low latency supporting these sectors [4, 5]. Information through wireless networks was distributed based on reality and virtual reality. This needs large bandwidth with applications that support data rate up to number of gigabits per second [6]. In this context, the journey of mobile communication from 1G to 5G is of significance [7].

The journey of mobile communication has been witnessing various significant advancements in terms of connecting, communicating and accessing information. From the advent of normal mobile phones with limited features to smart phones with high data speed, the journey of mobile networks started with first generation (1G) in 1980s and reached fifth generation (5G) as on today.

First Generation (1G): Advent of Mobile Communication. Even though the foundation for 1G mobile network was laid in 1940s, it is considered that real development of the mobile networks was started in 1980s. These networks used analogue technology and were designed primarily for voice calls. 1G network had several limitations like limited capacity and poor call quality, lack of security, *etc.*

Second Generation (2G): Advent of Digital Communication. During 1990s, 2G mobile networks emerged by overcoming the limitations of 1G networks and adopting digital transmission methods to improve the mobile communication. Adoption of digital signals in 2G networks enhanced the efficiency by allowing more users reducing size and cost of mobile phones.

Third Generation (3G): Mobile Internet. 3G networks were introduced in new millennium leading the era of mobile internet with high data



Network evolution [7].

speed. The data rate increased from 40 kbps to 40 Mbps between 2G to 3G transformations. This one led to web browsing, sending emails and access to multimedia on mobile phones. This one was major change that led to various applications making mobile devices as one of the powerful tools for information and entertainment. 3G mobile networks could offer video calling but with poor quality.

Fourth Generation (4G): The Rise of Mobile Broadband. 4G networks emerged by 2010 with significant increase in data speed, decreased latency, high quality real time video, online gaming, *etc.* 4G networks also could ignite production of IoT devices and their applications. More bandwidth and low latency created new opportunities for smart homes and other IoT innovations.

Fifth Generation (5G): More Than Just Faster Internet. 5G was designed to enhance the data transfer speed reduce latency and improve reliability as compared to earlier generations. This network can support larger number of devices as compared to previous generations. They can be used in applications related to healthcare, manufacturing, transportation, and entertainment. 5G can be applied in Edge Computing and Artificial Intelligence. 5G is continuously growing as MSP (Mobile Service Providers) throughout the globe with different applications in 2020s.

Based on the performance, required 5G wireless communications are being designed. Technologies like multiple radio access are combined to convergent 5G wireless communications systems [8]. Figure 1 shows some of the advanced technologies like millimetre waves, massive MIMO, beam forming, full-duplex and machine-to-machine used in 5G.

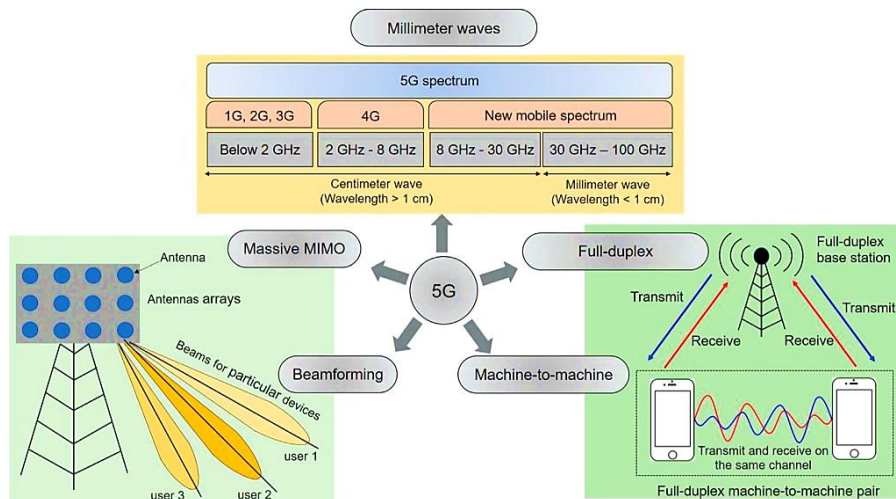


Fig. 1. 5G wireless communication network with advanced technologies [12].

When compared to 4G, 5G can operate with higher frequencies between 30 GHz and 100 GHz [9]. It can handle large data and unrestricted call volumes [10, 11]. Processes like accounting, administration and signalling in 5G networks are significantly improved. This can overcome the drawbacks in various applications utilizing regular broadband category mobiles. MIMO technology can be preferred to enhance efficiency of air interface spectrum, which can improve connectivity and allow fast data access. In addition, by increasing the computing power in 5G, low latency of about 1 ms can be obtained [7].

Usage of 5G network enables us to enhance the speed of the devices connected to that network. Millions of nodes are being managed with duplex transmission that send and receive data simultaneously. Since the operating frequency of 5G communication lies in millimetre wave range, the size of the components can be reduced making this network more efficient. Usage of number of antennas along with MIMO technique reduces the size of components paving a path for more elements being integrated into a single device. This enabled in developing innovative nanodevices that can take up complex tasks in parallel.

Nanotechnology can produce these components easily and with cost effectiveness. Nanomaterials due to their small size increases consumption of heat decreasing the stability. However, nanomaterials support light-matter interaction in GHz range improving wave absorption. Their electromagnetic properties are determined by their permittivity and permeability. Reflection loss at air-nanomaterial interface is mainly dependent on permittivity and permeability. Maximum microwave energy is reflected by the substrate while a small amount of energy is reflected at air-nanomaterial interface. Absorption of microwave radiation depends on the imaginary components of permittivity and permeability. Similarly, dielectric loss and magnetic loss that arise due to interaction of electromagnetic waves with nanomaterials can be estimated with the help of these parameters. Dielectric and magnetic resonance of nanomaterials depend on maximum dielectric and magnetic losses. It is a known fact that traditional materials such as metals and semi-conductors do not suit for high frequency devices, it is eminent that nanomaterials with suitable properties are to be investigated [12].

Keeping this in mind, an attempt was made to review the recent advances in nanomaterials used in 5G networks. Since 5G networks mainly use nanoantennas to receive and transmit radio waves (millimetre waves), nanomaterials like graphene, carbon nanotube (CNT), nanowire, and metamaterial that support 5G networks are being reviewed.

2. TECHNOLOGY BEHIND 5G MOBILE COMMUNICATIONS

5G mobile communication is empowered by various technologies that

include wide bandwidth technology, mm-wave technology, massive MIMO, dynamic spectrum sharing and many others. However, taking the usage of materials into consideration, we confine our review to millimetre waves and massive MIMO technologies.

2.1. Millimetre Waves

5G wireless communication mainly operates at frequencies over 8 GHz. Since the frequencies between hundreds of MHz to few GHz are almost occupied [13, 14], more frequencies are required to improve the capacity of mobile networks. This can be achieved by adopting millimetre waves [15]. As compared to other microwaves, millimetre waves exhibit low diffraction and more specular transmission. This limits their propagation at obstructions like trees, buildings including bad weather. This drawback can be overcome by using multiple base stations designed with nanodevices that operate at millimetre wave frequencies [16]. Similar to 3G and 4G big base stations are not required in case of 5G. Instead, multiple small base stations replace conventional cellular towers.

2.2. Antennas Used in MIMO

MIMO (Multiple-Input Multiple-Output) is a radio-antenna technology used as a prime component in 5G Networks. It utilizes number of antennas at the transmitter as well as receiver improving the capacity and quality of the radio link. It is capable of transmitting and receiving multiple data signals in parallel over the same radio channel. This technology has low latency and consumes less power as each terminal with multiple antennas can send data much faster than SISO (Single-Input Single-Output) systems. In addition, the antennas may be grouped to reduce the space [4]. MIMO technology enables advanced beam forming techniques to improve data rate and reduce interference resulting to low latency [17, 18].

Designing of huge MIMO antennas and development of millimetre waves for 5G led to significant changes in antenna systems. Regular antennas used in 4G are not suitable for millimetre waves. In case of a mobile phone, 5G antennas get impacted by surrounding components [19]. Here, fabrication of nanosize antennas is not possible and also it is difficult to use regular metallic materials for nanoantennas that suit wireless communications. Hence, suitable materials for nanoantenna applications in 5G are difficult. Since the bandwidth and efficiency of a nanoantenna depend on dielectric constant, materials with low dielectric constant should be selected for nanoantennas in a 5G network. As every element in a nanoantenna act as transmitter and receiver, each element needs to be separately spaced to avoid crosstalk because

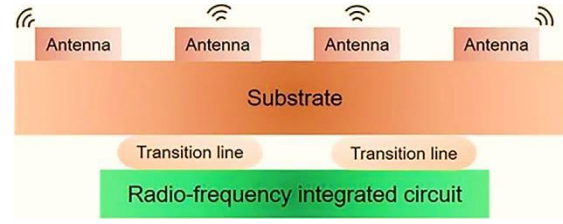


Fig. 2. Integrated 5G antenna structure for millimetre waves [12].

of signal interference into neighbouring elements. This is achieved in 5G terminals by mounting the elements of antenna on a dielectric substrate. Figure 2 shows an integrated structure of 5G antennas for millimetre waves.

Substrate materials are to be selected based on permittivity, loss tangent, cost, and antenna performance. The warpage of the antenna must be minimal after integration of various components. Due to extremely small dimensions, antenna materials can undergo mechanical deformation when exposed to high temperatures. This can be reduced by using antenna materials with thermal expansion coefficient comparable to that of integrated circuits.

3. NANOMATERIALS IN 5G NETWORKS

Nanoantennas play significant role in 5G networks. These antennas were being developed by using various types of nanomaterials. In this context, graphene-based materials for designing nanoantennas are of prime importance. Graphene exhibits high conductivity and tolerance to oxidation as compared to other metals, which is assigned to its high surface area. Graphene antennas produce higher gains than conventional antennas. They are capable of picking up radio signals from long distances with better coverage, low energy consumption and enhanced performance in remote areas [20, 21]. Another antenna with cost effective graphene-based conductive ink that can be printed with any shape or size was reported. These antennas are suitable for small applications in consumer electronics. Graphene and CNTs can produce antennas with smaller size. Since bandwidth and antenna size are inversely proportional to each other [22], smaller-size devices produce higher frequencies. Nanoantennas, which are very smaller than the present antennas, suit 5G networks.

3.1. Graphene-Based Nanoantennas

The conductivity of graphene may be tailored through doping. This

property might be crucial in designing a graphene-based antenna. It is reported that graphene layers of one atom thickness exhibit excellent electrostatic confinement with high flexibility. Graphene monolayers support ultraconfined surface plasmon polariton (SPP) waves with moderate loss even at terahertz frequencies, SPP waves are high frequency electromagnetic waves specifically steered along by a metal-dielectric contact. Frequency can be altered by tuning plasmonic propagation characteristics dynamically [23].

Monolayers of graphene atoms can be chemically tuned to high degree supporting very high electron concentration. These properties signify graphene material to be suitable for antennas. Figures 3, 4, 5 display a basic nanoantenna made of graphene (*a*), CNT (*b*), and with nanomaterial (*c*). As shown in these figures, it consists of a layer of dielectric material sandwiched between two components a graphene layer (active component) and metallic flat surface (ground component). By varying the size of graphene antenna, various frequency ranges can be obtained. Graphene-based antennas are much smaller than microstrip antennas having high bandwidths in terahertz region [24].

3.2. CNT-Based Nanoantennas

CNTs exhibit nearly defect free structure, surface and edge roughness, which lead to low power loss in CNT-based nanoantennas as compared to their metal-based counterparts [25]. Figure 4 shows the structure of CNT-based nanoantenna array, in which electrons transport through nanotubes by ballistic transport.

CNTs exhibit different electrical properties based on their diameter and asymmetry. In this context, it is to be noted that metallic armchair CNTs has zero band gap while semi-conductor CNTs possess 1.5 eV energy gap that correspond to infrared radiation. It is observed that nearly ten frequencies can be produced in a nanotube, if the emission and absorption spectra in infrared region are nearly 0.15 eV. In addition, optical absorption is polarization dependent and the light emitted was polarized. Polarization takes place along the axis of the nanotube. The number of channels can be enhanced through usage of parallel and perpendicular nanotubes. CNT arrays, which have control on length, diameter, and density, are being produced in recent times. Selection of appropriate material for the gap and having a grip over the length of CNT will be helpful in designing CNT-based nanoantennas that can control the intensity and direction of energy flow [26].

Nanoantennas with gap filled with metals or metallic compounds are capable of generating open space radiation by interacting with strong near fields. If the gap is filled with a metallic sphere, these antennas can convert far to near fields. CNT antennas are more efficient as compared to metal wire antennas due to low power dissipation. Maximum

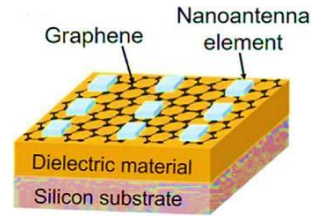


Fig. 3. Graphene-based nanoantenna [12].

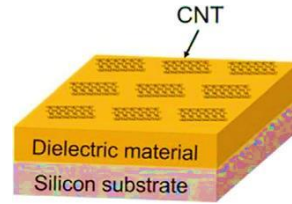


Fig. 4. CNT-based nanoantenna [12].

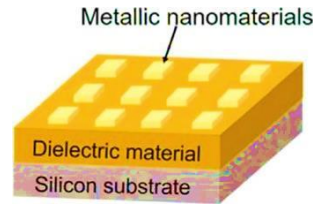


Fig. 5. Nanomaterial-based nanoantenna [12].

power can be delivered by CNT antenna on application of few volts. By using parallel nanotubes, transmission power can be boosted in large communications. Impedance mismatch in CNT antennas can be minimised by using CNT bundles. Both graphene and CNT have excellent thermal conductivity, and hence, nanoantennas can withstand heat up to $5,000 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, while antennas with CNT can up to $2,000 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$. Large surface area of graphene and CNT results in increased heat loss. Oxidization of CNTs at about 700 K can influence the electromagnetic characteristics. Hence, graphene oxide can be used for designing nanoantennas with good microwave absorption.

In order to design nanoantennas, which can withstand excess heat, CNTs can be replaced with CNT-based materials. Ceramics are mixed with CNTs. If we consider a ceramic SiO_2 strengthened with ten volume percent of CNTs, its conductivity and imaginary value of permittivity between 400 K and 800 K are nearly steady. Similarly, twelve percent volume of nanoparticles of ceramic CdS deposited on the surface of CNT will have less impact on permittivity with increased tempera-

tures. Usage of spiral, thinner, circular, and irregular arrays will increase the impact of heat dissipation. Positioning of metal plates around and in between the elements of antenna improves heat dissipation without any interference with the radio waves.

3.3. Metallic-Nanomaterial-Based Nanoantennas

Generally, metal waveguides are used in communication networks whose loss is low and minimum signal interference. As the size of these waveguides cannot be integrated and minimised, metallic nanomaterials are of good choice for nanoantennas in 5G network [26]. It is reported that surface plasmon resonances (SPRs) produce highly localised electromagnetic fields at the metal–dielectric interface, which can be taken up with nanostructures of metallic nanoparticles [27]. Localised SPR refers to electromagnetic waves contained on the surface of a nanoparticle and the SPRs help in confining large field to very small volume. The frequency of SPRs depends on size, shape, and composition of the nanoparticles as well as their sensitivity to the dielectric environment. Basic structure of a nanoantenna array with metallic nanomaterials is shown in Fig. 5.

A metallic-nanomaterial-based antenna is characterized by intensity, spectral shaping, control on polarization, directivity gain, *etc.* They are generally made of a pair of two metal nanostructures [28]. Structure and refractive index of the surrounding medium impacts resonance wavelength and localised field strength in nanoantennas significantly.

3.4. Metamaterial-Based Nanoantennas

Metamaterials exhibit negative values of permittivity and permeability [29]. Antennas designed with metamaterials exhibit increased gain and directivity. Usage of metamaterial in nanoantennas reduces its size and enhances performance. Metamaterials can be used for applications with limited space and requirement of high performance. Figure 6 depicts antennas made of metamaterials with different structures.

Metamaterial nanowires exhibit negative permittivity and positive permeability values. At the same time, metamaterials with split ring resonator structure consists of two concentric metallic rings with gap in between. They exhibit positive permittivity and negative permeability values. Metamaterial-based nanoantennas enhance the performance, bandwidth, gain and can operate at multiple frequencies. These antennas improve radiation properties as compared to natural materials. Elements of nanoantenna surrounded by metamaterials will increase antenna gain. Bandwidth of nanoantennas can be enhanced by

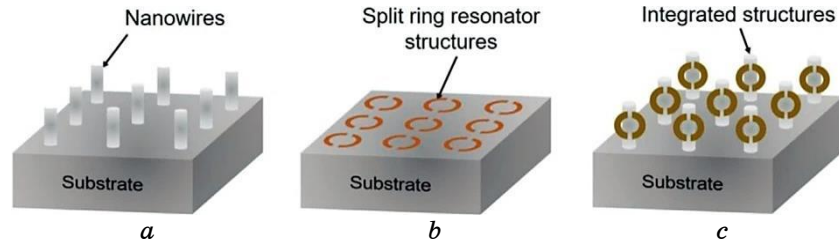


Fig. 6. (a) Antenna with metamaterial nanowires; (b) antenna with metamaterials of split ring resonator structure; (c) nanoantenna with integrated structure of the nanowire and split ring resonator [12].

using metamaterials as superstrate at the top of radiating surface [30].

A metamaterial antenna based on split ring resonator, which can operate at 5G band, was presented. The size of this antenna is very compact ($0.5\lambda_0 \times 0.39\lambda_0$) having -10 dB wide bandwidth of 4.36 GHz. This configuration could achieve a gain of 3.69 dB and directivity of 5.7 dB. This technique could reconfigure the antenna and could control the frequency shift through change in the slot position [31].

From the above three sections, we have seen that graphene, CNT, metallic nanomaterials and metamaterials are being used for designing nanoantennas in 5G network. In future, 5G networks with terahertz band will play a significant role [30]. For millimetre waves and frequencies in terahertz range, materials whose electromagnetic properties depend on structure, *i.e.*, graphene, CNTs, metallic nanomaterials, and metamaterials, can be used. Based on electrical, mechanical, and thermal properties, graphene, CNT and copper are frequently used in metallic nanoantennas. It is reported that the performance of graphene is better than other materials. The electrical conductivity, current density and thermal conductivity are highest for graphene followed by CNT followed by copper at room temperature. Graphene-based nanoantennas have great radiation efficiency than the other two materials. In addition, a single CNT has lower radiation efficiency than copper-based nanoantennas. This is due to low conductivity of copper in case of copper-based antennas and high reactance in case of single CNT nanoantennas [32].

3.5. MXene-Based Nanoantennas

MXenes pronounced as ‘maxeens’ are 2D nanomaterials discovered in 2011. They are 2D materials belonging to class of ceramics. MXenes are derived from MAX crystal. Their structure combines titanium-nitride and titanium-carbide molecular sheets exhibiting high conductivity and inherent volumetric capacitance. Applications of MXenes

include sensing, energy storage, medicine, *etc.* and in electronic devices. They can be easily structured by ordering millions of carbon, transition metals and nitrogen with emphasis on stable arrangement. These ceramics produce 3D materials, when substituted with Ti_3AlC_2 powder in hydrofluoric acid through selective removal of aluminium. 2D- Ti_3C_2 nanosheets (MXene) can be derived through exfoliation. MXene is similar to graphene with different properties. MXene was first demonstrated in 2011 by transforming the three-dimensional materials Ti_3AlC_2 representing MAX phase into a 2D material [33]. Recent developments in microwave devices utilize lightweight carbon-based composites instead of metals. These materials are used for permanent coating on microwave structures. In this context, MXene-based dipole antenna and microwave transmission line with different thicknesses of MXene was reported with one-step spray coating technique [34].

Similarly, Xene RFID tags were also implemented for wireless applications. Further, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene was used to fabricate an optical modulator using an inkjet-printed microring resonator [35]. Patch antennas with MXene films of varying thickness for 5G applications demonstrated up to 99% efficiency as compared to copper structure [36]. For the first time, microwave resonators and antennas were developed by using MXene membranes [37]. They fabricated a microstrip antenna and resonator for sub-6 GHz 5G applications using a Ti_3C_2 -MXene membrane (Fig. 7). They designed a resonator with MXene that revealed 1.5 GHz, 2.5 GHz and 3.5 GHz frequencies suitable for 5G communications, which are comparable to regularly used metals. This membrane was used as microstrip antenna with 1.841 GHz frequency and amplitude of 38.895 dB, respectively. This MXene antenna was capable for wireless transmission in 5G networks, whose thickness and weight reduced by nearly 40% and 70% as compared to similar struc-

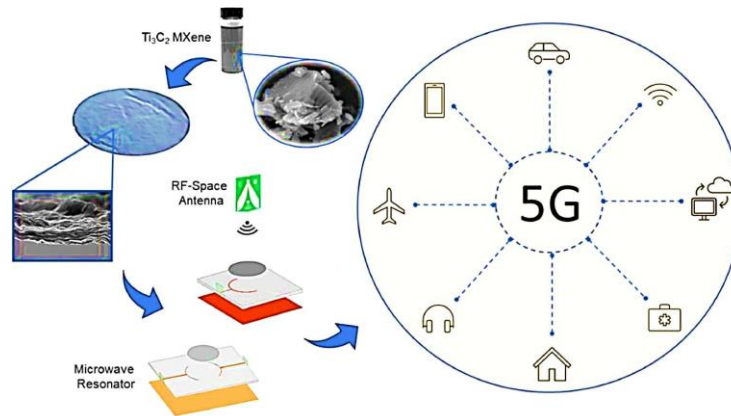


Fig. 7. Applications of MXene resonator and antenna in 5G networks [37].

tures based on copper. In addition, it was observed that operation frequency of resonator could be changed through varying the size of MXene circular membrane leading to frequency tuneable structures for 5G applications.

4. Future of Nanomaterials in 5G Networks

Even though nanomaterials are being part of designing nanoantennas in 5G networks adoption of terahertz waves clearly indicate the gap between existing current materials and increased demand for nanomaterials. Hence, the unique material designs are essential for next generation wireless communication. These designs should be capable of integrating the existing nanoparticles. As it is expensive and time consuming to go for new material design and nanoscale elements, MD (molecular dynamics) simulations may be preferred to create nanodevices with required properties. Using this simulation technique, electromagnetic properties can be tailored in a nanomaterial, which is not possible with natural material. For example, magnetic metallic nanoparticles integrated with CNTs improve magnetic interaction between the nanomaterials and electromagnetic waves. Figure 8 demonstrates a novel material with combination of nanomaterials and CNTs in different forms whose permittivity and permeability are predicted by using MD simulations. CNTs are integrated with metallic nanoparticles of

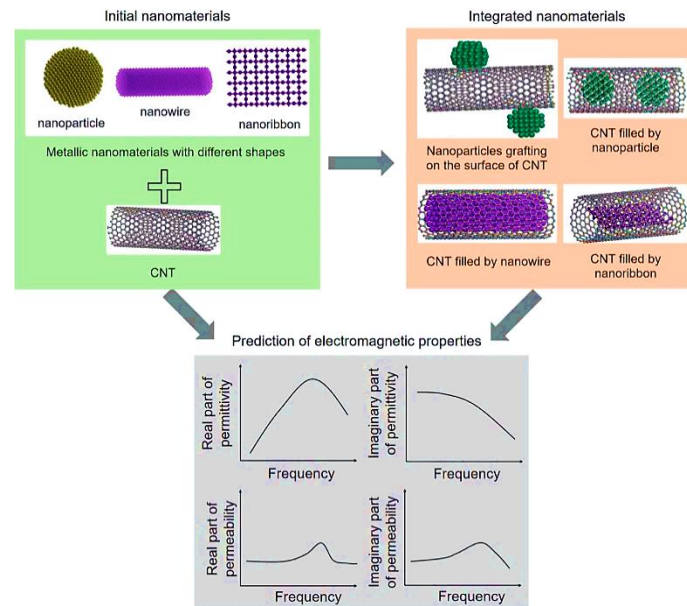


Fig. 8. Designing of nanoantennas through MD simulations [12].

different shapes and the output characteristics are predicted. Efforts to improve the quality of material were explored at nanoscale.

MD simulations are used to determine the relation between structure and properties of nanomaterials. The characteristics of nanomaterials can be computed through MD simulations to meet the requirements of nanoantennas. Structural reconfiguration is taken up in final stages to design a nanomaterial with suitable properties. The properties of integrated nanomaterials can satisfy the requirements of nanoantennas used for 5G and upcoming 6G wireless networks. Materials' combination may decrease surrounding heat and improve antennas efficiency, reduce energy consumption, energy absorption and save environment.

5. CONCLUSIONS

5G-communication-network technology is likely to revolutionize the whole communication setup in the near future and can heavily impact sustainability. It is capable of allowing mass communication, high bandwidth, low latency and high reliability. High cost of 5G components limits its usage extensively. Development of low cost nanomaterials may enhance the usage of 5G technology. In brief, we tried to review the importance of nanomaterials in nanoantennas used for 5G network. Graphene, CNTs, metallic nanomaterials, and metamaterials, which are used in 5G nanoantennas, are reviewed. It is observed that development of nanomaterials that suit generation of terahertz waves through 5G network with less latency and high data rate is eminent. In addition, it is reported that nanomaterials with required properties are to be developed and combined using MD simulations, which is one of the cost effective methods. 5G network is right now available in a few countries only. Only technologies like mm waves, MIMO, and beam steering are being used in 5G. Except MIMO, other technologies are in developing stage. Depending on the choice of the operator, particular technology is being used. 5G is also capable of playing a significant role in upcoming smart cities with intelligent data transportation, contributing to environmental protection. This network can improve remote health care through advanced IoT devices. 5G can thus play a key role in creating a sustainable future. The consumer attitude towards 5G is important because the acceptance and commitment of users is essential for the successful spread of the technology and the exploitation of the opportunities it offers. The study sheds light on consumers' acceptance of technology and their attitude, which will be a decisive factor in the extent, to which 5G technology can contribute to the achievement of sustainability goals [38–43].

In summary, a novel approach to fabricate nanoantennas with nanomaterials that support 5G communication networks was increasing

rapidly. In due course of time, it is evident that the existing components made with metals will be replaced with carbon-based materials. Already, research in the direction of using graphene, CNTs, metallic nanomaterials, metamaterials for developing nanoantennas in 5G networks were in progress. However, development of MXene-based nanoantennas is not so extensive, which need to be more focussed. In view of various advantages exhibited by MXenes as compared to other carbon-based materials, emphasis needs to be laid in this direction. As mentioned in the above section, microwave resonators and antennas with Ti_3C_2 circular MXene membrane were designed. Implementation of lightweight MXene membranes in microwave resonators and antennas was very feasible. This can satisfy the requirements of 5G networks. As the computed and measured results confirm the efficiency of MXene membranes in microwave structures, future investigations may completely replace copper in microstrip antennas. This might lead to development of potential MXene-based microwave devices with various frequency bands and applications suitable for 5G networks.

REFERENCES

1. Qian Clara Li, Huaning Niu, Apostolos Tolis Papathanassiou, and Geng Wu, *IEEE Vehicular Technol. Magazine.*, **9**: 71 (2014); doi:10.1109/MVT.2013.2295070
2. Jeffrey G. Andrews, Stefano Buzzi, Wan Choi, Stephen V. Hanly, Angel Lozano, and Anthony C. K. Soong, *IEEE Journal on Selected Areas in Communications*, **32**, Iss. 6: 1065 (2014); <https://doi.org/10.1109/JSAC.2014.2328098>
3. Eiman Al Nuaimi, Hind Al Neyadi, Nader Mohamed, and Jameela Al-Jaroodi, *Journal of Internet Services and Applications*, **6**: Article No. 25 (2015); <https://doi.org/10.1186/s13174-015-0041-5>
4. Afif Osseiran, Federico Boccardi, Volker Braun, Katsutoshi Kusume, Patrick Marsch, Michal Maternia, Olav Queseth, Malte Schellmann, Hans Schotten, Hidekazu Taoka, Hugo Tullberg, Mikko A. Uusitalo, Bogdan Timus, and Mikael Fallgren, *IEEE Communications Magazine*, **52**, No. 5: 26 (2014); <https://doi.org/10.1109/MCOM.2014.6815890>
5. Baris Atakan, Sebastia Galmés, and Ozgur B. Akan, *IEEE Transactions on Nanobioscience*, **11**, No 2: 149 (2012); doi:10.1109/TNB.2011.2181862
6. Nisha Panwar, Shantanu Sharma, and Awadhesh Kumar Singh, *Phys. Commun.*, **18**: 64 (2016); <https://doi.org/10.48550/arXiv.1511.01643>
7. Kevin Moore, *A Timeline from 1G to 5G: The Evolution of Mobile Communication* (2023); <https://www.mpirical.com/blog/the-evolution-of-mobile-communication>
8. Ao Zhou, Oral Büyüköztürk, and Denvi Lau, *Cement and Concrete Composites*, **80**: 287 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.03.019>
9. Federico Boccardi, Robert W. Heath, Angel Lozano, Thomas L. Marzetta, and Petar Popovski, *IEEE Communications Magazine*, **52**, Iss. 2: 74 (2014); doi:10.1109/MCOM.2014.6736746
10. Ganesh R. Patil and Prashant S. Wankhade, *Int. J. Comput. Sci. Mobile Comput.*,

- 3, Iss. 10: 203 (2014);
<https://ijcsmc.com/docs/papers/October2014/V3I10201441.pdf>
11. M. Kanerva, M. Lassila, R. Gustafsson, G. O'Shea, L. Aarikka-Stenroos, and J. Hemila, *Exel Composites*, **1**: 1 (2018);
https://static1.squarespace.com/static/5a8aabc751a5840b490cefc3/t/5f7aae0124f75f5a9dc76fb0/1601875457903/Exel_whitepaper_2018_1.pdf
12. Shelesh krishna saraswat, *Materials Today: Proceedings* (2023);
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.04.435>
13. Federico Boccardi, Robert W. Heath, Angel Lozano, Thomas L. Marzetta, and Petar Popovski, *IEEE Communications Magazine*, **52**, Iss. 2: 74 (2014);
[doi:10.1109/MCOM.2014.6736746](https://doi.org/10.1109/MCOM.2014.6736746)
14. Guangyi Liu and Dajie Jiang, *Chin. J. Eng.*, **2016**: Article ID 5974586, (2016);
<http://dx.doi.org/10.1155/2016/5974586>
15. Gokul P Nair, *International Journal of Computer Science and Mobile Computing (IJCSMC)*, **2**, No. 4: 124 (2013);
<https://ijcsmc.com/docs/papers/ICMIC13/ICMIC13S14.pdf>
16. M. T. Sebastian, R. Ubic, and H. Jantunen, *Int. Mater. Rev.*, **60**: Iss. 7: 92 (2015); <https://doi.org/10.1179/1743280415Y.0000000007>
17. Ahmed Farahat Mohamed and Amin Babiker A/Nabi Mustafa, *International Journal of Scientific Research (IJSR)*, **5**: Iss. 2: 1044 (2016);
<https://www.ijsr.net/archive/v5i2/NOV152542.pdf>
18. Michael Green and Xiaobo Chen, *J. Materiomics*, **5**, Iss. 4: 503 (2019);
<https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.07.003>
19. Anjan Kumar, Sangeeta Singh, Dilip Kumar Sharma, Mohammed Al-Bahrani, Mohammed Ridha H. Alhakeem, Amit Sharma, and T. Ch. Anil Kumar, *RSC Adv.*, **13**, Iss. 2: 1402 (2023); <https://doi.org/10.1039/D2RA07349H>
20. Ehab Ali, Mahamod Ismail, Rosdiadee Nordin, and Nor Fadzilah Abdulah, *Front. Inform. Tech. EL.*, **18**, Iss. 6: 753 (2017);
<http://doi.org.10.1631/FITEE.1601817>
21. Tianmin Ren and R. J. La, *IEEE T Wirel. Commun.*, **5**, Iss. 10: 2814 (2006);
[doi:10.1109/TWC.2006.04580](https://doi.org/10.1109/TWC.2006.04580)
22. Kamran Behdinan, Rasool Moradi-Dastjerdi, Babak Safaei, Zhaoye Qin, Fulei Chu, and David Hui, *Nanotechnol. Rev.*, **9**: 41 (2020); [doi:10.1515/ntrev-2020-0004](https://doi.org/10.1515/ntrev-2020-0004)
23. Marc Esquius-Morote, Juan Sebastian Gómez-Díaz, and Julien Perruisseau-Carrier, *IEEE T Terahertz Sci. Technol.*, **4**, Iss. 1: 116 (2014);
[doi:10.1109/TTHZ.2013.2294538](https://doi.org/10.1109/TTHZ.2013.2294538)
24. M. Tamagnone, J. S. Gómez-Díaz, J. R. Mosig, and C. J. Perruisseau, *J. Appl. Phys.*, **112**, Iss. 11: 114915 (2012); [doi:10.1063/1.4768840](https://doi.org/10.1063/1.4768840)
25. S. A. Maksimenko, G. Y. Slepyan, A. M. Nemilentsau, and M. V. Shuba, *Phys. E*, **40**, Iss. 7: 2360 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.physe.2007.09.196>
26. Xiaotian Lin, Qiang Han, and Jianzhang Huang, *Nanotechnol. Rev.*, **8**, Iss. 1: 79 (2019); [doi:10.1515/ntrev-2019-0007](https://doi.org/10.1515/ntrev-2019-0007)
27. Pierre Franck, Christophe Brun, Yap Chin Chong, Dunlin Tan, Edwin Teo Hang Tong, Stéphane Bila, Dominique Baillargeat, and Beng Kang Tay, *IEEE 13th Electronics Packaging Technology Conference (07–09 December, 2011)* (Singapore: IEEE: 2011), p. 167; [doi:10.1109/EPTC.2011.6184408](https://doi.org/10.1109/EPTC.2011.6184408)
28. Ivan S. Maksymov, *Rev. Phys.*, **1**: 36 (2016);
<https://doi.org/10.1016/j.revip.2016.03.002>

29. V. Giannini, G. Vecchi, and J. G. Rivas, *Phys. Rev. Lett.*, **105**: 266801 (2010); [doi:10.1103/PhysRevLett.105.266801](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.266801)
30. Huali Hao, David Hui, and Denvi Lau, *Nanotechnol. Rev.*, **9**, Iss. 1: 683 (2020); <https://doi.org/10.1515/ntrev-2020-0054>
31. D. Guha, M. Biswas, and Y. M. M. Antar, *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters*, **4**: 455 (2005); [doi:10.1109/LAWP.2005.860211](https://doi.org/10.1109/LAWP.2005.860211)
32. Mondher Labidi and Fethi Choubani, *19th IEEE Mediterranean Microwave Symposium (MMS)*, **04**, Iss. 01 (2019); [doi:10.1109/MMS48040.2019.9157282](https://doi.org/10.1109/MMS48040.2019.9157282)
33. Anjan Kumar, Sangeeta Singh, Mustafa K. A. Mohammed, and Dilip Kumar Sharma, *Int. J. Mod. Phys. B*, **37**, No. 07: 2350067 (2022); [doi:10.1142/S0217979223500674](https://doi.org/10.1142/S0217979223500674)
34. Michael Naguib, Murat Kurtoglu, Volker Presser, Jun Lu, Junjie Niu, Min Heon, Lars Hultman, Yury Gogotsi, and Michel W. Barsoum, *Advanced Materials*, **23**, Iss. 37: 4248 (2011); [doi:10.1002/adma.201102306](https://doi.org/10.1002/adma.201102306)
35. Asia Sarycheva, Alessia Polemi, Yuqiao Liu, Kapil Dandekar, Babak Anasori, and Yury Gogotsi, *Sci. Adv.*, **4**, No. 9: eaau0920 (1) (2018); [http://doi.org.10.1126/sciadv.aau0920](https://doi.org/10.1126/sciadv.aau0920)
36. Meikang Han, Yuqiao Liu, Roman Rakhmanov, Christopher Israel, Md Abu Saleh Tajin, Gary Friedman, Vladimir Volman, Ahmad Hoorfar, Kapil R. Dandekar, and Yury Gogotsi, *Adv. Mater.*, **33**, Iss. 1: 2003225 (2020); [doi:10.1002/adma.202003225](https://doi.org/10.1002/adma.202003225)
37. Kasra KhorsandKazemi, Ehsan Hosseini, Shujun Hu, Rakesh Narang, Shibo Li, Mohammad Arjmand, and Mohammad H. Zarifi, *Applied. Mat. Today*, **26**: 101294 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2021.101294>
38. Boglárka Eisinger Balassa, Nikolett Gyurián Nagy, and Norbert Gyurián, *Journal of Cleaner Production*, **467**: 142964 (2024); <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.142964>
39. Yuhao Yao, Xuefeng Xia, Zhao Cheng, Kangkang Wei, Xiantao Jiang, Jianji Dong, and Han Zhang, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **26**, Iss. 5: 1 (2020); [doi:10.1109/JSTQE.2020.2982985](https://doi.org/10.1109/JSTQE.2020.2982985)
40. Ian F. Akyildiz, Shuai Nie, Shih-Chun Lin, and Manoj Chandrasekara, *Comput. Netw.*, **106**: 17 (2016); [doi:10.1016/j.comnet.2016.06.010](https://doi.org/10.1016/j.comnet.2016.06.010)
41. Huali Hao, David Hui, and Denvi Lau, *Nanotechnol. Rev.*, **9**, Iss. 1: 683 (2020); <https://doi.org/10.1515/ntrev-2020-0054>
42. Anjan Kumar, Sangeeta Singh, and Mustafa K. A. Mohammed, *Int. J. Energy Res.*, **46**, Iss. 21: 20180 (2022); [doi:10.1002/er.8305](https://doi.org/10.1002/er.8305)
43. Anjan Kumar, Sangeeta Singh, and Mohammed Al-Bahrani, *Surf. Interfaces*, **34**: 102341 (2022); [doi:10.1016/j.surfin.2022.102341](https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102341)

PACS numbers: 71.10.Pm, 72.80.Vp, 74.20.Mn, 75.30.Et, 75.30.Kz, 75.47.Gk, 75.47.Lx

Evolution of Bounded Majorana Pairs in Superconducting Net of Quantum Nanowires in $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$ and $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ with Increase of External Magnetic Field; Relativistic Quantum Hall Effect

F. M. Bukhanko

*O. O. Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering, N.A.S. Ukraine,
46, Nauky Ave.,
UA-03028 Kyiv, Ukraine*

The temperature dependence of the ‘supermagnetization’ $M(T)$ in the first Landau zone of $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$ and in the magnetic field of 100 Oe has the shape of a Dirac’s cone-like truncated hill with a flat top near $T \cong 4.6$ K. In external magnetic field with $H = 350$ Oe, a distinct magnetic response appears within the first Landau band with the shape of two spiky peaks near $T_{\text{MZM}} \cong 4.6$ K. These spiky features in the magnetic response arise from excited states containing either both only static magnetic fluxes and no mobile fermions, or from excited states, in which fermions are closely coupled to fluxes. An alternate permutation of the spiky double peaks and Dirac cones features of the magnetization $M(T)$ may be explained by the availability in this material of two hidden states of the chiral spin liquid. A further increase in the external magnetic-field strength to the value $H = 1$ kOe leads to the formation in the Landau zone with $n = 1$ of intensive truncated hill feature with a flat top near the average temperature $T \cong 4.6$ K. In external magnetic field with $H = 3.5$ kOe, only the step-like quantum oscillations of temperature dependences of ‘supermagnetization’ of incompressible quantum spinon liquid are found. Similar alternate permutations of $M(T)$ features are found in $\text{SmMnO}_{3+\delta}$, but in a different sequence. It is assumed that Majorana bound pairs are captured at the ends of quantum nanowires and form coherent ground states, which are very stable as to external influences. They are interesting tools for the construction of quantum computers due to their exotic non-Abelian exchange statistics.

Температурна залежність «супернамагнетованості» $M(T)$ у першій зоні Ландау $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$ у магнетному полі у 100 Е має форму усіченого пагорба, подібного до Діракового конуса, з пласкою вершиною поблизу $T \cong 4,6$ К. У зовнішньому магнетному полі з $H = 350$ Е в першій смузі Ландау з’являється чітка магнетна реакція у формі двох гострих піків поблизу $T_{\text{MZM}} \cong 4,6$ К. Ці гострі особливості в магнетній реакції виникають через збуджені ста-

ни, що містять або лише статичні магнетні потоки і не мають рухомих ферміонів, або через збуджені стани, в яких ферміони тісно пов'язані з потоками. Чергове переустановлення гострих подвійних піків і особливостей Діракових конусів намагнетованості $M(T)$ можна пояснити наявністю у цьому матеріалі двох прихованих станів хіральної спінової рідини. Подальше збільшення напруженості зовнішнього магнетного поля до значення $H \approx 1$ кЕ привело до утворення в зоні Ландау з $n \approx 1$ інтенсивної усіченої пагорбоподібної особливості з пласкою вершиною поблизу середньої температури $T = 4,6$ К. У зовнішньому магнетному полі з $H \approx 3,5$ кЕ було виявлено лише ступінчасті квантові коливання температурних залежностей «супермагнетування» нестисливої квантової спіноної рідини. Подібні альтернативні перестановки $M(T)$ -особливостей було виявлено в $\text{SmMnO}_{3+\delta}$, але в іншій послідовності. Передбачається, що зв'язані Майоранові пари захоплюються на кінцях квантових нанодротів і утворюють когерентні основні стани, які дуже стійкі щодо зовнішніх впливів. Вони є цікавими інструментами для побудови квантових комп'ютерів завдяки своїй екзотичній неабелевій обмінній статистиці.

Key words: Majorana zero modes, massless 2D Dirac's fermions, Dirac's cone-like truncated hill of $M(T)$, two spiky peaks of $M(T)$, step-like quantum oscillations of $M(T)$, Landau quantization of massless Dirac's fermions, net of quantum nanowires.

Ключові слова: Майоранові нульові моди, безмасові двовимірні Діракові ферміони, Діраків конусоподібний усічений пагорб $M(T)$, два гострі піки $M(T)$, ступінчасті квантові коливання $M(T)$, квантування Ландау безмасових Діракових ферміонів, сітка квантових нанодротів.

(Received 24 October, 2025)

1. INTRODUCTION

It is well known that, in quantum physics, the Schrödinger equation is used to describe the wave function of a quantum-mechanical system. It was proposed in 1926 by Schrödinger [1] and is conceptually the quantum counterpart of Newton's second law describing the path of a physical system over time depending of the initial conditions. Dirac proposed a new relativistic wave equation in 1930 [2], where the wave function ψ has four components. A direct consequence of this formulation is the concept of 'particle and antiparticle' also proposed by Dirac. When considering spin S particles (fermion), the positive-energy solutions of Dirac equation describe electrons, and negative-energy solutions describe particles with the same mass and spin but opposite charge known as positrons. Their existence was later confirmed in 1932 by Anderson. Dirac's fermions are thus described by complex wave functions; the wave function of the positron (the antiparticle) is the complex conjugate of the wave function of the electron (the parti-

cle). In 1937, Ettore Majorana proposed a new solution for Dirac's equation excluding imaginary numbers and, thus, theoretically predicted a new class of fermions: the Majorana fermions (MFs) [3]. They correspond to the real wave-functions' solutions of Dirac's equation, and are thus particles, which are their own antiparticles. So far, there has been no evidence of the existence of MFs as elementary particles. In a theoretical paper from 2001 [4], Kitaev proposed to engineer Majorana operators in solid-state systems. They can be described as quasi-particles or mathematic operators, which have the same properties as Majorana fermions, and correspond to 'vortex' in condensed-matter systems. They are interesting tools for building quantum computers due to their exotic non-Abelian exchange statistics [5].

Indeed, all known bosons and fermions obey the following principle: when two indistinguishable particles exchange their positions, the ground state of the system remains unchanged. On the other hand, when two Majorana quasi-particles exchange positions, the system transition from one quantum ground state to another distinct one. This unique behaviour can be used to store and process information in pairs of Majorana quasi-particles spatially separated by a superconducting gap. Qubits would thus be topologically protected against local perturbations, which would increase their coherence time. Finally, two theoretician groups [6, 7] proposed in 2010 a simple recipe to engineer the Majorana pairs in nanowire devices: if a one-dimensional semiconductor nanowire with strong Rashba spin-orbit interactions is weakly coupled to a superconductor, Majorana quasi-particles should emerge at the ends of this hybrid system as a single state in the middle of the proximity-induced superconducting gap. Majorana quasi-particles have topological protection, making them more robust against errors and noise than conventional qubits. How does this relate to quantum computers? Researchers use Majorana fermions to create topological qubits. Information in these qubits is encoded not in individual particles, but in their collective states. Microsoft developed the Majorana 1 chip—the first device built using this new topological architecture. The goal of this approach is to create quantum computers, which are significantly more stable and less prone to errors than existing systems. In the future, such chips are expected to accommodate millions of qubits, enabling the solution of large-scale industrial problems.

According to Ref. [8], a Majorana fermion (MF) is a particle that is its own antiparticle. In the language of second quantization, this means that $\gamma = \gamma^\dagger$, *i.e.*, the fermionic operator γ squares to 1. The creation and annihilation operators can be written as a superposition of two Majorana operators, $a^\dagger = 1/\sqrt{2}(\gamma_1 + i\gamma_2)$, $a = \sqrt{2}(\gamma_1 - i\gamma_2)$. As such, they also fulfil the commutation identity $\{\gamma_i, \gamma_j\} = 2\delta_{ij}$. The task at hand is to physically separate the two Majorana modes, γ_{2j} and γ_{2j-1} , that make up a single fermionic mode, such that phase errors corresponding to

$a_j^\dagger a_j = (1 + i\gamma_{2j-1}\gamma_{2j})/2$ are unlikely to occur. If you put together, these properties would make the Majorana qubit immune to decoherence. These Majorana fermions can arise as quasi-particles in superconducting systems, which have been investigated in Ref. [8] in a one-dimensional chain first proposed by Kitaev [4]. Shown that they are bound to zero energy, making them Majorana zero modes (MZMs)—a more apt name given that they no longer obey fermionic statistics—where $[H, \gamma_i] = 0$, with H being the Hamiltonian of the system (more realistically, this condition is ‘relaxed’ to $[H, \gamma_i] \approx e^{-x/\xi}$ [9], where x is the distance between the Majorana zero modes (MZMs) and ξ is the correlation length of the Hamiltonian. They obey non-Abelian statistics that enable the implementation of braid operations. This solves the final piece of the puzzle, where qubit operations are now intrinsically fault-tolerant due to their topological properties.

The so-called Majorana bound states arising on point defects have attracted great interest [10–19]. They can be interpreted as own anti-particles in the sense that, in the language of second quantization, the operators of creation and annihilation of bound states are equal to each other. This means that Majorana bound states carry both zero spin and zero charge. Majorana bound states arise exactly at zero energy and are separated from other ordinary quasi-particle excitations by a finite energy gap. For this reason, Majorana bound states are also often referred to as Majorana zero modes (MZMs). It has been shown that MZMs in a 2D material obey quantum exchange statistics, which are neither fermionic nor bosonic [11–13]. MZMs are supposed to be an example of so-called non-Abelian anyons. This means that the replacement of two MZMs implements a non-trivial rotation of the degenerate subspace of the ground state, while subsequent rotations do not necessarily commute. This property makes non-Abelian anyons such as MZMs promising potential building blocks for topological quantum computers, where logic gates would then be performed by exchanging anyons [17, 18]. In a broad sense, two MFs together give a Dirac’s fermion [20].

Dirac’s points lie at the heart of many fascinating phenomena in condensed-matter physics: from massless electrons in graphene to the emergence of conducting edge states in topological insulators. At a Dirac’s point, two energy bands intersect linearly and the particles behave as relativistic Dirac’s fermions. In solids, the rigid structure of the material sets the mass and velocity of the particles, as well as their interactions. A different, highly-flexible approach is to create model systems using fermionic atoms trapped in the periodic potential of interfering laser beams—a method, which so far has only been applied to explore simple-lattice structures. In Ref. [21], it was reported about the creating, moving and merging Dirac’s points with a Fermi gas in a tuneable optical honeycomb lattice. Using momentum-resolved inter-band transitions, it was observed a minimum band gap inside the Brill-

loun zone at the position of the Dirac's points. We exploit the unique tunability of lattice potential to adjust the effective mass of the Dirac's fermions by breaking inversion symmetry. Moreover, changing the lattice anisotropy allows to move the position of the Dirac points inside the Brillouin zone. When increasing the anisotropy beyond a critical limit, the two Dirac's points merge and annihilate each other—a situation, which has recently attracted considerable theoretical interest [22–26], but seems extremely challenging to observe in solids [27]. This topological transition was investigated in the lattice parameter space, and it was found excellent agreement with *ab initio* calculations. These results not only pave the way to model materials where the topology of the band structure plays a crucial role, but also provide an avenue to explore many-body phases resulting from the interplay of complex-lattice geometries with interactions [28, 29].

According to Ref. [30], when electrons are confined in a two-dimensional (2D) system, typical quantum-mechanical phenomena such as Landau quantization can be detected. Graphene systems, including the single atomic layer and few-layer stacked crystals, are ideal 2D materials for studying a variety of quantum-mechanical problems. In this article, the experimental progress in the unusual Landau quantized behaviours of Dirac's fermions in monolayer and multilayer graphene by using scanning tunnelling microscopy (STM) and scanning tunnelling spectroscopy (STS) was considered. Through STS measurement of the strong magnetic fields, distinct Landau-level spectra and rich level-splitting phenomena are observed in different graphene layers. These unique properties provide an effective method for identifying the number of layers, as well as the stacking orders, and investigating fundamentally the physical phenomena for graphene. Moreover, in the presence of a strain and charged defects, the Landau quantization of graphene can be significantly modified, leading to unusual spectroscopic and electronic properties.

Graphene—a one-atom-thick film—consists of a honeycomb-like hexagonal carbon lattice that exhibits a truly two-dimensional (2D) nature [31–33]. Two equivalent carbon atoms—*A* and *B*—exist in each unit cell of the hexagonal lattice in graphene. These atoms are strongly connected by in-plane covalent bonds, *i.e.*, the σ bond is hybridized between one *s* orbital and two *p* orbitals [34, 35]. The remaining unhybridized *p* orbital of each atom, which is perpendicular to the planar surface, can support the fourth valence electron of carbon, leading to the formation of a π -electronic band. The electrons filling the π bands can move freely in the graphene plane, as if they are relativistic particles [36, 37]. These π -electronic states are responsible for the electronic properties of graphene at low energies, whereas the σ -electronic states form energy bands far from the Fermi energy. In the low-energy range, the freely moving π electrons in graphene are described by the Dirac's

equation [38, 39], rather than the usual Schrödinger equation, because of the two-sublattice crystal structure. The electronic hopping between the neighbouring sublattices leads to the formation of a conical energy spectrum, with the valence band and the conduction band touching at a point-like Fermi surface called the Dirac's point, which yields two inequivalent points K and K' at the corners of the hexagonal Brillouin zone. As a result, the quasi-particles in graphene exhibit the linear dispersion relationship $E = \hbar k v_F$ in the vicinity of the Dirac's point, where the carriers behave as massless fermions that mimic the physics of quantum electrodynamics with a constant Fermi velocity $v_F \approx 10^6$ m/s [40, 41].

2. MATERIAL AND METHODS

Samples of self-doped $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$ and $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ ($\delta \cong 0.1$) manganites were obtained from high-purity oxides of samarium and electrolytic manganese taken in a stoichiometric ratio. The synthesized powder was pressed under pressure of 10 kbar into discs of 6 mm in diameter, 1.2 mm thick and sintered in air at a temperature of 1170°C for 20 h followed by cooling at a rate of 70°C/h. The resulting tablets were a single-phase ceramic according to x-ray data. X-ray studies were carried out at 300 K on DRON-1.5 diffractometer in radiation $\text{NiK}_{\alpha 1+\alpha 2}$. Symmetry and crystal-lattice parameters were determined by the position and character splitting reflections of the pseudocubic lattice of perovskite type. Temperature and field dependences of dc magnetization were measured using a VSM EGG (Princeton Applied Research) vibrating magnetometer and a nonindustrial magnetometer in ZFC and FC modes.

3. EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Majorana and Dirac's Fermion Excitations in $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$ Controlled by External Magnetic Field

As can be seen in Fig. 1, the temperature dependence of the 'super-magnetization' $M(T)$ in the first Landau zone of $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$ in the magnetic field of 100 Oe has the shape of a Dirac's cone-like truncated hill with a flat top near the average temperature $T \cong 4.6$ K, which corresponds to the excitation of two coupled Majorana zero modes arising on spatially separated point defects. In a broad sense, two MFs together give a Dirac's fermion. According to Fig. 2, in external magnetic field with $H = 350$ Oe, a distinct magnetic response appears in the first Landau band in the shape of two weak spiky peaks near the average temperature near the average temperature $T_{\text{MZM}} \cong 4.6$ K, which

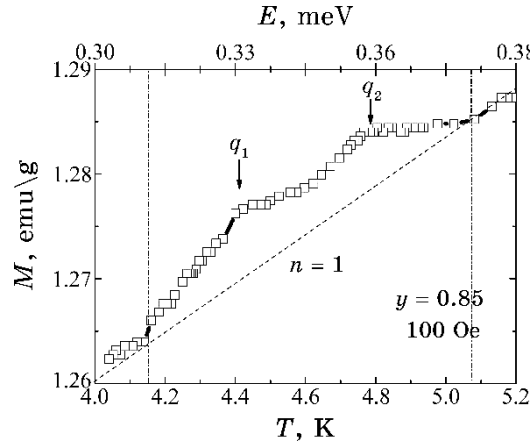


Fig. 1. The thermal excitation of two coupled Majorana zero modes in $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$ in the Landau band with $n = 1$ with energy $E_{\text{MZM}} \cong 0.35$ meV of the shape of $2D$ Dirac's cone-like truncated hill with a flat top near the average temperature $T_{\text{MZM}} \cong 4.6$ K in external magnetic field with $H = 100$ Oe.

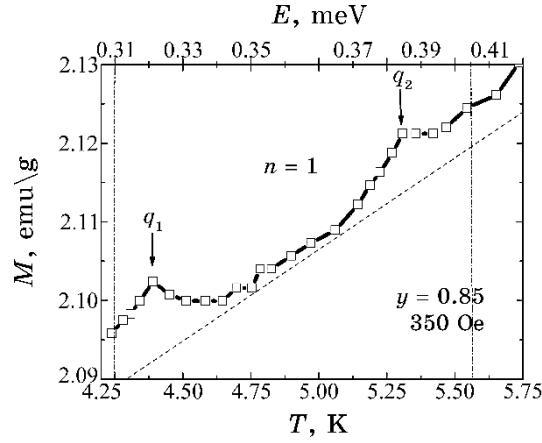


Fig. 2. The thermal excitation of spiky features in the magnetic response of $M(T)$ in $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$ in the Landau band with $n = 1$ arise from excited states containing either only static magnetic fluxes and no mobile fermions, or from excited states, in which fermions are closely coupled to fluxes in the external magnetic field with $H = 350$ Oe.

corresponds to the excitation of two coupled Majorana zero modes arising on spatially separated point defects. These spiky features in the magnetic response arise from excited states containing either both only static magnetic fluxes and no mobile fermions, or from excited states, in which fermions are closely coupled to fluxes.

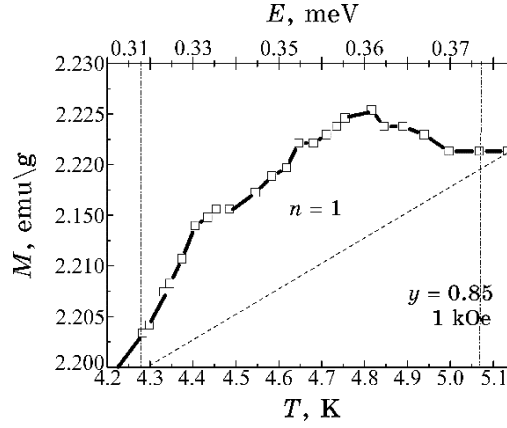


Fig. 3. The thermal excitation of two coupled Majorana zero modes in $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$ in the Landau band with $n = 1$ with energy $E_{\text{MZM}} \cong 0.35$ meV of the shape of $2D$ Dirac's cone-like truncated hill with a flat top near the average temperature $T_{\text{MZM}} \cong 4.6$ K in external magnetic field with $H = 1$ kOe.

The structural factor is significantly different in the Abelian and non-Abelian quantum spin liquids (QSLs). Coupled fermion-flow composites appear only in the non-Abelian phase. The main feature of the dynamical structure factor at the isotropic point of the non-Abelian phase is the presence of a pointed δ -component caused by Majorana fermions coupled to flow pairs and a broad hump-like component caused by fermion continuum excitation. Founded Dirac's cones' features of the 'supermagnetization' $M(T)$ in the 1st Landau zone are direct evidence of the excitation of Dirac's fermions in $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$. An alternate permutation of the spiky double peaks and Dirac's cones' features of the magnetization $M(T)$ of $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$ may be explained by the existence in this material of two hidden states of the chiral spin liquid.

A further increase in the external magnetic-field strength to the value $H = 1$ kOe led to the formation in the Landau zone with $n = 1$ of intensive truncated hill feature with a flat top near the average temperature $T \cong 4.6$ K in the magnetic response (Fig. 3). In external magnetic field with $H = 3.5$ kOe, only the step-like quantum oscillations of temperature dependences of 'supermagnetization' of incompressible quantum spinon liquid were found (Fig. 4).

3.2. Majorana and Dirac's Fermion Excitations in $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ Controlled by External Magnetic Field

Previously, the formation of a broad continuum of spinon pair excitations in $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ in the 'weak magnetic field' regime with $H = 100$

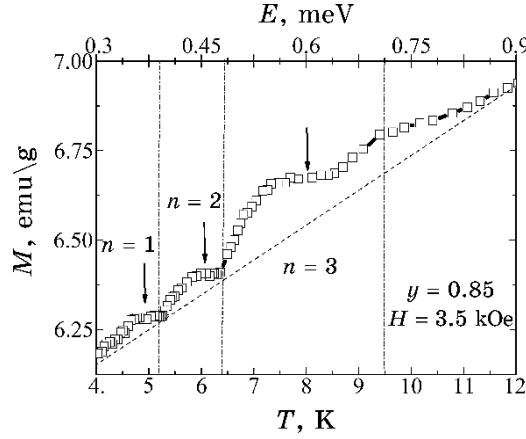


Fig. 4. With an increase in the field strength to $H = 3.5$ kOe, a step-like quantization of the spinon spectrum of $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$ appeared in the form of the formation of threshold features of magnetization in the Landau bands $n = 1$, $n = 2$, and $n = 3$ in the kind of steps (plateaus) corresponding to the integer filling of three Landau bands with a finite gap by spinons. As the temperature rises, the height of the thresholds and the width of the steps increase. Emergence of new quantum oscillations of the magnetization–temperature dependences in the strong field regime of measurements is caused by the Landau quantization by the gauge field of the spinon gas with a fractional spin $S = 1/2$, moving on circular orbits in the direction transverse to the direction of the ‘magnetic’ component, $\mathbf{B}$, of the gauge field.

Oe, 1 kOe in the FC mode is explained within the framework of the Landau quantization models of the compressible spinon gas with fractional values of the factor ν filling three overlapping bands with quantum numbers $n = 1$, 2, and 3 [42]. In the regime of ‘strong magnetic field’ with $H = 3.5$ kOe, the new step-like quantum oscillations of temperature dependences of supermagnetization of incompressible spinon liquid were found. According to the experimental results obtained in this work, in low-energy Landau zone with number $n = 1$, with an increase in the strength of the measuring field H , two alternating supermagnetization features are formed, which are characteristic of the excitation of 2D Majorana and Dirac’s fermions in frustrated manganites [43].

In this work, a singularity of supermagnetization $M(T)$ of $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ in Landau band with number $n = 1$ in a magnetic field with $H = 100$ Oe has a double-peak shape with a strong dip near the average temperature $T \cong 4.65$ K (Fig. 5). In a magnetic field with $H = 350$ Oe, a singularity of $M(T)$ in Landau band with $n = 1$ has a shape a truncated Dirac’s cone with a flat top in a wider energy range $\Delta E \cong 0.05$ meV with a weak dip in its top near the average excitation temperature of massless

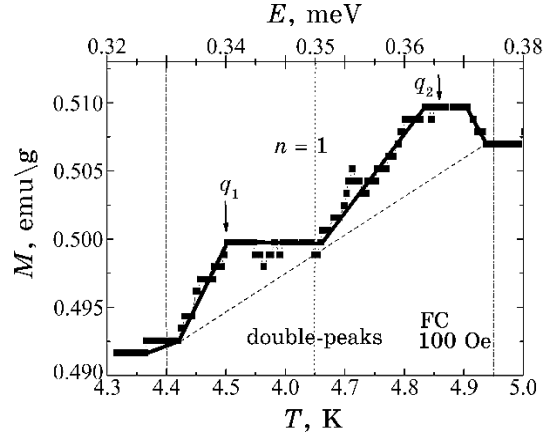


Fig. 5. An alternate excitation in the FC measurement mode for $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ in the first Landau band with $n = 1$ of spiky double-peaks' features in the magnetic response arise from excited states containing either only static magnetic fluxes and no mobile fermions, or from excited states, in which fermions are closely coupled to fluxes near average temperature $T \cong 4.65$ K in external magnetic field with $H = 100$ Oe (CSL1 state).

Dirac's quasi-particles, namely, $T \cong 4.6$ K (Fig. 6). It can be seen in Fig. 7, this regularity in the alternation of $M(T)$ features in low-energy Landau band with a magnetic field rise is also preserved in the measuring field with $H = 1$ kOe, despite a significant expansion of $M(T)$ features caused by the appearance of strong fluctuations of the topological order in spin system: in the $n = 1$ zone, a two-peak supermagnetization feature forms near the average temperature $T \cong 4.6$ K. As clearly shown in Fig. 8, a characteristic feature of the 'supermagnetization' oscillating in the temperature range 5–8 K in a 'strong' magnetic field with $H = 3.5$ kOe is the appearance of periodic threshold step-like features of width $\Delta E \cong 0.08\text{--}0.15$ meV with characteristic narrow plateaus in the temperature dependence of the sample magnetization in Landau band with $n = 1$. Thus, an increase in the magnetic-field strength in $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ in the 'weak magnetic fields' mode is also accompanied by an alternate rearrangement of singularities of supermagnetization in low-energy Landau band with number $n = 1$ as well as in $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$.

According to Ref. [45], the experimental discovery in 1982, in a two-dimensional electron system, of quantized Hall plateaus with Hall conductivity $\sigma_{xy} = \nu e^2/h$ showing fractional values $\nu = 1/3$ and $\nu = 2/3$, marked the beginning of one of the most surprising and far-reaching developments in condensed-matter physics in the second half of the twentieth century. These fractional quantized Hall (FQH) plateaus, together with plateaus at other rational fractional values of ν , were

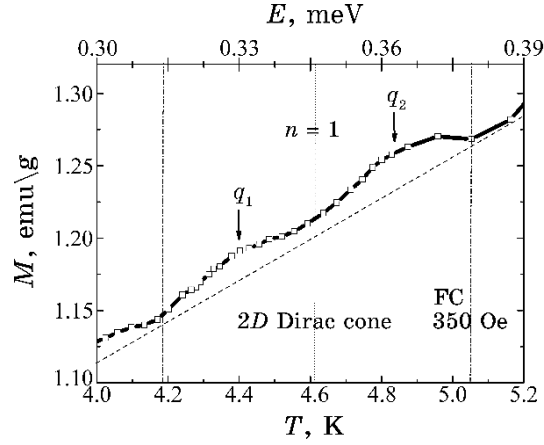


Fig. 6. An alternate excitation in the FC measurement mode in $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ in the first Landau band with $n = 1$ of two coupled Majorana zero modes with energy $E_{\text{MZM}} \cong 0.35$ meV of the form of 2D Dirac's cones-like feature near the average temperature $T_{\text{MZM}} \cong 4.6$ K of the temperature dependence of the magnetization in external magnetic field with $H = 350$ Oe (CSL2 state).

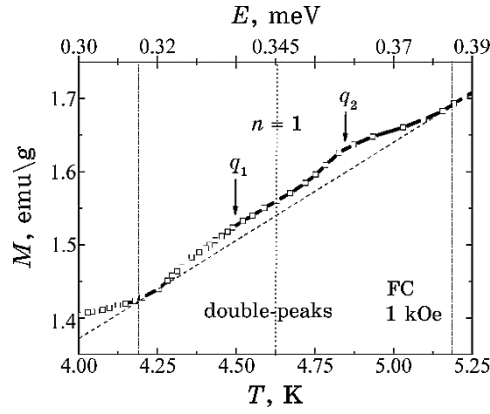


Fig. 7. An alternate excitation in the FC measurement mode in $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ in the first Landau band with $n = 1$ of two coupled Majorana zero modes with energy $E_{\text{MZM}} \cong 0.35$ meV of the form of double-peaks' features with $T_{\text{MZM}} \cong 4.6$ K of the temperature dependence of the magnetization in external magnetic field with $H = 1$ kOe (CSL1 state).

understood to be manifestations of a new type of correlated electron state, with a number of peculiar properties.

Continuing experimental and theoretical efforts have revealed a wide variety of FQH states, as well as other unusual phenomena, which can occur in two-dimensional electron systems in a magnetic field at

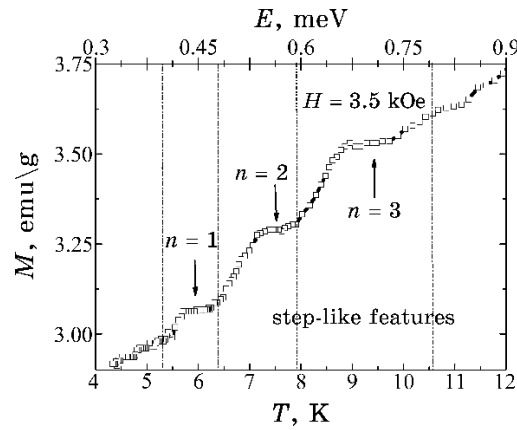


Fig. 8. With an increase in the field strength to $H = 3.5$ kOe, a step-like quantization of the spinon spectrum appeared in $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ of the form of the formation of threshold features of magnetization in the Landau bands with $n = 1$, $n = 2$, and $n = 3$ in the shape of steps (plateaus) corresponding to the integer filling of three Landau bands with a finite gap by spinons. As the temperature rises, the height of the thresholds and the width of the steps increase. Emergence of new quantum oscillations of the magnetization–temperature dependences in the strong-field regime of measurements is caused by the Landau quantization by the gauge field of the spinon gas with a fractional spin $S = 1/2$, moving on circular orbits in the direction transverse to the direction of the ‘magnetic’ component, $\mathbf{B}$, of the gauge field.

low temperatures, in different materials and under different conditions. Indeed, experiments on these systems continue to produce surprises, and the field of quantum Hall effects remains a vital area of condensed-matter research today. Moreover, insights gained from the exploration of FQH states have also inspired predictions of a variety of other unusual states in other systems. One peculiar feature of the FQH states, which was understood quite early, is that they must necessarily have well-defined charged excitations (quasi-particles) with a charge that is a fraction of the electronic charge. It was also predicted that collections of these quasi-particles should obey fractional statistics, such that the effective wave function for the quasi-particles would be multiplied by a complex phase factor, when two quasi-particles are interchanged, in contrast with the factor of ± 1 obtained on interchange of the familiar bosons or fermions. The existence of quasi-particles with fractional charge and statistics is essentially inescapable logical consequence of the existence of fractional quantized Hall states.

Thus, in one sense, the observation of an FQH plateau might be considered as a direct demonstration of the existence, in principle, of quasi-particles with fractional charge and statistics.

An alternate permutation of the spiky double peaks and truncated-

hill features of the magnetization $M(T)$ in $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ may be explained by the existence in this material of two well-known in the literature hidden states CSL1 and CSL2 of the chiral spin liquid (CSL) [44]. The chiral spin liquid state spontaneously breaks time reversal symmetry, but retains other symmetries. There are two topologically different CSLs separated by a quantum critical point. As shown in Ref. [43], the chirality of spins corresponds to the flux of the internal gauge field within the framework of the gauge field theory, which is often used to describe a spin liquid. According to the proposed models, an external magnetic field induces a static internal flux in a system of spins with a four-spin exchange interaction. A quantitative assessment of the effect made it possible to establish that the magnitude of the resulting magnetic orbital field acting on the spinons is comparable to exceed the magnitude of the external magnetic field. It is argued that, due to the fact that the rigidity of the internal gauge field is very small, the homogeneous state of the spinon–gauge field system is unstable at low temperatures due to strong Landau quantization of the spinon energy spectrum. This instability resembles the situation in metals in the strong magnetic-field regime, but, according to the quantitative assessment, the range of temperatures and fields of existence of instability of the homogeneous state in the spinon–gauge field system is significantly wider. The response of the spinon–gauge field system changes dramatically at low temperatures: the Landau quantization of spinons in a static internal field at temperatures below the critical value is not smeared by temperature.

A similar phenomenon has been well studied previously for magnetic oscillations in ordinary metals. The instability regime of a homogeneous state in the spinon–gauge field system is much broader than in ordinary metals, because the rigidity of the internal gauge magnetic field is much smaller than that of the external field. Roughly speaking, in the spinon–gauge field system, spinon states with integer filling of Landau levels are more stable than states with continuously changing filling. Therefore, it is energetically favourable for the internal gauge field to adjust its discreteness to achieve this. Such instability allows direct investigation of the properties of the spinon Fermi surface, using the results of an experimental study of the oscillations of the magnetization of the sample. Two-type features of the magnetization $M(T)$ in $\text{SmMnO}_{3+\delta}$, measured in the temperature interval 4.2–6 K in the FC mode, also confirm our assumption about the existence of two types of 2D fractional excitons in this material.

5. CONCLUSION

As can be seen in the temperature dependence of the ‘supermagnetization’ $M(T)$ in the first Landau zone of $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$ in the magnet-

ic field 100 Oe has the shape of a Dirac's cone-like truncated hill with a flat top near the average temperature $T \cong 4.6$ K, which corresponds to the excitation of two coupled Majorana zero modes arising on spatially separated point defects. In a broad sense, two MFs together give a Dirac's fermion. In external magnetic field with $H = 350$ Oe, a distinct magnetic response appears in the first Landau band in the shape of two weak spiky peaks near the average temperature near the average temperature $T_{MZM} \cong 4.6$ K. These spiky features in the magnetic response arise from excited states containing either both only static magnetic fluxes and no mobile fermions, or from excited states, in which fermions are closely coupled to fluxes. The structural factor is significantly different in the Abelian and non-Abelian QSLs. Coupled fermion-flow composites appear only in the non-Abelian phase. The main feature of the dynamical structure factor at the isotropic point of the non-Abelian phase is the presence of a pointed δ -component caused by Majorana fermions coupled to flow pairs and a broad hump-like component caused by fermion continuum excitation. Founded Dirac's cones features of the 'supermagnetization' $M(T)$ in the first Landau zone are direct evidence of the excitation of Dirac's fermions in $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$. An alternate permutation of the spiky double peaks and Dirac's cones features of the magnetization $M(T)$ in $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$ may be explained by the existence in this material of two hidden states of the chiral spin liquid. A further increase in the external magnetic-field strength to the value $H = 1$ kOe led to the formation in the Landau zone with $n = 1$ of intensive truncated-hill feature with a flat top near the average temperature $T \cong 4.6$ K in the magnetic response. In external magnetic field with $H = 3.5$ kOe, only the step-like quantum oscillations of temperature dependences of 'supermagnetization' of incompressible quantum spinon liquid were found.

The condensed-matter version of MFs has attracted theoretical interest, mainly because of their special exchange statistics. They are non-Abelian anyons, meaning that particle exchanges are non-trivial operations, which in general do not commute. This is unlike other known particle types, where an exchange operation merely has the effect of multiplying the wave function with $+1$ (for bosons) or -1 (for fermions) or a general phase factor ϕ (for 'ordinary' Abelian anyons). Furthermore, an MF is in a sense half of a normal fermion, meaning that a fermionic state is obtained as a superposition of two MFs. In a broad sense, two marjorams together give a Dirac's fermion. Normally, this is a purely mathematical operation without physical consequences, since the two MFs are spatially localized close to each other; overlap is significant and cannot be addressed individually. When we talk about MFs here, we mean that a fermionic state can be written as a superposition of two MFs, which are spatially separated. Such a highly delocalized fermionic state is protected from most types of decoher-

ence, since it cannot be changed by local perturbations affecting only one of its Majorana constituents. The state can, however, be manipulated by physical exchange of MFs because of their non-Abelian statistics, which has led to the idea of low-decoherence topological quantum computation. Electronic properties of materials are commonly described by quasi-particles, which behave as nonrelativistic electrons with a finite mass and obey the Schrödinger equation. We assume that the electron system in $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$ is similar to graphene systems, where electron transport is essentially governed by the Dirac's equation and charge carriers mimic relativistic particles with zero mass and an effective 'speed of light' $c^* \approx 10^6$ m/s. In the presence of an external magnetic field, the low-energy band structure of a 2D electron system develops into discretely dispersionless Landau levels, which are responsible for the Landau quantization of massless Dirac's fermions in $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$. In strong magnetic field with $H = 3.5$ kOe, only the step-like quantum oscillations of temperature dependences of 'supermagnetization' of incompressible quantum spinon liquid were found. We assume that the electron system in $\text{La}_{0.15}\text{Sm}_{0.85}\text{MnO}_{3+\delta}$ is similar to graphene systems. In the presence of an external magnetic field, the low-energy band structure of a 2D electron system develops into discretely dispersionless Landau levels, which are responsible for the Landau quantization of the Majorana and massless 2D Dirac's fermions.

In this work, in low-energy Landau zone with number $n = 1$, with an increase in the strength of the measuring field H , two alternating supermagnetization features are formed, which are characteristic of the excitation of 2D Majorana and Dirac's fermions in frustrated manganites. A singularity of supermagnetization $M(T)$ of $\text{SmMnO}_{3+\delta}$ in Landau band with number $n = 1$ in a magnetic field with $H = 100$ Oe has a double-peak shape with a strong dip near the average temperature $T \cong 4.65$ K. In a magnetic field $H = 350$ Oe, a singularity $M(T)$ in Landau band with $n = 1$ has a shape of truncated Dirac's cone with a flat top in a wider energy range $\Delta E \cong 0.05$ meV with a weak dip in its top near the average excitation temperature of massless Dirac's quasi-particles ($T \cong 4.6$ K). This regularity in the alternation of features $M(T)$ in low-energy Landau band with a magnetic-field rise is also preserved in the measuring field with $H = 1$ kOe despite a significant expansion of $M(T)$ features caused by the appearance of strong fluctuations of the topological order in spin system. It clearly shown, a characteristic feature of the 'supermagnetization' oscillating in the temperature range of 5–11 K in a 'strong' magnetic field with $H = 3.5$ kOe is the appearance of periodic threshold step-like features of width $\Delta E \cong 0.08\text{--}0.15$ meV with characteristic narrow plateaus in the temperature dependence of the sample magnetization in Landau band with $n = 1$.

The low-energy band structure of graphene can be approximated as cones located at two inequivalent Brillouin-zone corners. In these cones, the 2D energy-dispersion relation is linear and the electron dynamics can be treated as ‘relativistic’, where the Fermi velocity v_F of the graphene plays the role of the speed of light. In particular, at the apex of the cones (termed Dirac’s point), electrons and holes (particles and antiparticles) are degenerate. Landau level (LL) formation for electrons in such system under a perpendicular magnetic field, $\mathbf{B}$, has been studied theoretically using an analogy to the 2+1-dimensional quantum electrodynamics. The exceptionally high mobility in graphene samples allow to investigate transport phenomena in the extreme magnetic quantum limit, such as the fractional quantized Hall (FQH). It was shown the overall positive R_{xy} that indicates that the contribution is mainly from electrons. At high external magnetic fields $|\mathbf{B}| \cong 1\text{--}8\text{ T}$, $R_{xy}(\mathbf{B})$ exhibits step-like features (plateaus) and R_{xx} is vanishing, which are the hallmark of the QHE. At least, two well-defined plateaus are observed before the QHE features transform into Shubnikov–de Haas oscillations at lower magnetic field. The quantization of R_{xy} for these first two plateaus is better than 1 part in 10^4 , precise within the instrumental uncertainty.

REFERENCES

1. E. Schrödinger, *Phys. Rev.*, **9**, Iss. 28(6): 1049 (1926); <https://doi.org/10.1103/PhysRev.28.1049>
2. Paul Adrien Maurice Dirac, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, **126**, Iss. 801: 360 (1930); <https://doi.org/10.1098/rspa.1930.0013>
3. Ettore Majorana, *Il Nuovo Cimento (1924–1942)*, **14**, Iss. 4: 171 (1937); <https://doi.org/10.1007/BF02961314>
4. A. Y. Kitaev, *Physics-Uspekhi*, **44**, Supplement No. 10: 131 (2001); <https://doi.org/10.1070/1063-7869/44/10S/S29>
5. Martin Leijnse and Karsten Flensberg, *Semiconductor Science and Technology*, **27**, No. 12: 124003 (2012); <https://doi.org/10.1088/0268-1242/27/12/124003>
6. Roman M. Lutchyn, Jay D. Sau, and S. Das Sarma, *Phys. Rev. Lett.*, **105**, Iss. 7: 077001 (2010); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.077001>
7. Yuval Oreg, Gil Refael, and Felix von Oppen, *Phys. Rev. Lett.*, **105**, Iss. 17: 177002 (2010); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.177002>
8. S. Huang, *arXiv:2111.06703v2* [cond-mat.str-el] 16 Nov 2021.
9. Sankar Das Sarma, Michael Freedman, and Chetan Nayak, *Quantum Information*, **1**: 15001 (2015); <https://doi.org/10.1038/npjqi.2015.1>
10. K. Laubscher and J. Klinovaja, *arXiv:2104.14459v2* [cond-mat.mes-hall] 13 Aug 2021.
11. Gregory Moore and Nicholas Read, *Nucl. Phys. B*, **360**: Iss. 2–3: 362 (1991); [https://doi.org/10.1016/0550-3213\(91\)90407-O](https://doi.org/10.1016/0550-3213(91)90407-O)
12. G. E. Volovik, *JETP Lett.*, **70**, Iss. 11: 609 (1999); <https://doi.org/10.1134/1.568223>

13. N. Read and Dmitry Green, *Phys. Rev. B*, **61**, Iss. 4: 10267 (2000);
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.10267>
14. T. Senthil and Matthew P. A. Fisher, *Phys. Rev. B*, **61**, Iss. 14: 9690 (2000);
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.9690>
15. D. A. Ivanov, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, Iss. 2: 268 (2001);
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.268>
16. G. E. Volovik, *JETP Lett.*, **90**, Iss. 11: 398 (2009);
<https://doi.org/10.1134/S0021364009170172>
17. A. Y. Kitaev, *Ann. Phys.*, **303**, Iss. 1: 2 (2003); doi:10.1016/S0003-4916(02)00018-0
18. C. Nayak, S. H. Simon, A. Stern, M. Freedman, and S. D. Sarma, *Rev. Mod. Phys.*, **80**: 1083 (2008); <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.80.1083>
19. S. D. Sarma, M. Freedman, and C. Nayak, *arXiv:1501.02813v2* [cond-mat.str-el] 14 May 2015.
20. Martin Leijnse and Karsten Flensberg, *Semicond. Sci. Technol.*, **27**: 124003 (2012); doi:10.1088/0268-1242/27/12/124003
21. L. Tarruell, D. Greif, T. Uehlinger, G. Jotzu, and T. Esslinger, *arXiv:1111.5020v2* [cond-mat.quant-gas] 25 Jun 2013.
22. Yasumasa Hasegawa, Rikio Konno, Hiroki Nakano, and Mahito Kohmoto, *Phys. Rev. B*, **74**, Iss. 7: 033413 (2006); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.033413>
23. Shi-Liang Zhu, Baigeng Wang, and L.-M. Duan, *Phys. Rev. Lett.*, **98**, Iss. 6: 260402 (2007); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.260402>
24. B. Wunsch, F. Guinea, and F. Sols, *New J. Phys.*, **10**, Iss. 10: 103027 (2008); doi:10.1088/1367-2630/10/10/103027
25. G. Montambaux, F. Piéchon, J.-N. Fuchs, and M. O. Goerbig, *Phys. Rev. B*, **80**: 153412 (2009); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.153412>
26. Kean Loon Lee, Benoot Grémaud, Rui Han, Berthold-Georg Englert, and Christian Miniatura, *Phys. Rev. A*, **80**, Iss. 10: 043411 (2009); <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.80.043411>
27. Vitor M. Pereira, A. H. Castro Neto, and N. M. R. Peres, *Phys. Rev. B*, **80**, Iss. 7: 045401 (2009); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.045401>
28. Leon Balents, *Nature*, **464**, Iss. 3: 199 (2010); doi:10.1038/nature08917
29. Z. Y. Meng, T. C. Lang, S. Wessel, F. F. Assaad, and A. Muramatsu, *Nature*, **464**, Iss. 4: 847 (2010); <https://doi.org/10.1038/nature08942>
30. Long-jing Yin, Ke-ke Bai, Wen-xiao Wang, Si-Yu Li, Yu Zhang, and Lin He, *Front. Phys.*, **12**, Iss. 4: 127208 (2017); doi:10.1007/s11467-016-0655-5
31. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science*, **306**, Iss. 5696: 666 (2004); doi:10.1126/science.1102896
32. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, *Nature*, **438**, Iss. 7065: 197 (2005); doi:10.1038/nature04233
33. K. S. Novoselov, *Rev. Mod. Phys.*, **83**, Iss. 3: 837 (2011); doi:10.1103/RevModPhys.83.837
34. A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.*, **81**, Iss. 1: 109 (2009); doi:10.1103/RevModPhys.81.109
35. M. O. Goerbig, *Rev. Mod. Phys.*, **83**, Iss. 4: 1193 (2011); doi:10.1103/RevModPhys.83.1193
36. M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Nat. Phys.*, **2**, Iss. 9: 620

- (2006); [doi:10.1038/nphys384](https://doi.org/10.1038/nphys384)
37. Aaron Bostwick, Taisuke Ohta, Thomas Seyller, Karsten Horn, and Eli Rotenberg, *Nat. Phys.*, **3**, Iss. 1: 36 (2007); [doi:10.1038/nphys477](https://doi.org/10.1038/nphys477)
38. A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, **6**, Iss. 3: 183 (2007); [doi:10.1038/nmat1849](https://doi.org/10.1038/nmat1849)
39. A. K. Geim, *Science*, **324**, Iss. 5934: 1530 (2009); [doi:10.1126/science.1158877](https://doi.org/10.1126/science.1158877)
40. S. Das Sarma, S. Adam, E. H. Hwang, and E. Rossi, *Rev. Mod. Phys.*, **83**, Iss. 2: 407 (2011); [doi:10.1103/RevModPhys.83.407](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.83.407)
41. D. N. Basov, M. M. Fogler, A. Lanzara, F. Wang, and Y. Zhang, *Rev. Mod. Phys.*, **86**, Iss. 3: 959 (2014); [doi:10.1103/RevModPhys.86.959](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.86.959)
42. F. N. Bukhanko and A. F. Bukhanko, *Fiz. Nizk. Temp.*, **47**, Iss. 11: 1021 (2021); [doi:10.1063/10.000656](https://doi.org/10.1063/10.000656)
43. J. Voit, *arXiv:cond-mat/9510014v1* 29 Sep 1995.
44. Hong Yao and S. A. Kivelson, *arXiv:0708.0040v3* [cond-mat.str-el] 14 Dec 2007.
45. A. V. Rozhkov, A. O. Sboychakov, A. L. Rakhmanov, and Franco Nori, *Physics Reports*, **648**: 1 (2016); <http://dx.doi.org/10.1016/j.physrep.2016.07.003>

PACS numbers: 05.65.+b, 33.35.+r, 61.72.Hh, 71.70.Ch, 76.30.-v, 87.64.kh, 87.80.Lg

ЕПР-діагностика самоорганізації Мо(V)-вмісних систем

В. В. Трачевський

Технічний центр НАН України,
вул. Покровська 13,
04070 Київ, Україна

Проведено системну аналізу масиву даних ЕПР Молібдену(V), що знаходиться в конденсованих середовищах у формах, які відрізняються природою донорного оточення (F, Cl, Br, I, O, S, Se, N, P), локальними координаційними числами (від 4 до 8) та симетрією поліедрів координаційної сфери (тетраedr, тригональна біпіраміда, тетрагональна піраміда, спотворений октаedr, тригональна призма, пентагональна біпіраміда, додекаedr), природою визначального атома функціональних груп реагентів (C, S, P, As та ін.) з різними комбінаціями донорних атомів у хелатному циклі різної складності, наявністю кратнов'язаних лігандів ($=O$, $=N-R$, $=N-NR_2$, $=N$, $=P-R$, $=S$, $=Se$, а серед них і вперше організованих кратнов'язаних хелатувальних), можливістю утворення гетероядрових кластерів з Nb(V), Cu(II) та різнолігандних сполук, характером міжлігандних внутрішньосферних взаємодій (гідрогеновий зв'язок, стекінг-ефект і нековалентні контакти S...S, Se...Se, Br...Br, I...I).

It is carried out a systematic analysis of the EPR-data array for molybdenum(V) located in condensed media in forms, which differ by the nature of the donor environment (F, Cl, Br, I, O, S, Se, N, P), local co-ordination numbers (from 4 to 8) and the symmetry of the co-ordination sphere polyhedra (tetrahedron, trigonal bipyramid, tetragonal pyramid, distorted octahedron, trigonal prism, pentagonal bipyramid, dodecahedron), the nature of the structure-determining atom of the functional groups of reagents (C, S, P, As, etc.) with different combinations of donor atoms in the chelate cycle of varying complexity, the presence of multiple-bonded ligands ($=O$, $=N-R$, $=N-NR_2$, $=N$, $=P-R$, $=S$, $=Se$, and among them, for the first time organized multiple-bonded chelating ones), the possibility of forming heteronuclear clusters with Nb(V), Cu(II) and mixed-ligand compounds, the nature of interligand innersphere interactions (hydrogen bonding, stacking effect, and non-covalent S...S, Se...Se, Br...Br, I...I contacts).

Ключові слова: параметри ЕПР-спектрів, синергетична самоорганізація, моно-, бі- та кратнов'язані ліганди, конфігурація координаційної сфери.

Key words: EPR-spectra parameters, synergetic self-organization, mono-, bi- and multiple-bonded ligands, co-ordination sphere configuration.

(Отримано 25 грудня 2025 р; після доопрацювання — 7 травня 2026 р.)

1. ВСТУП

Глобальна хвиля нанотехнологічного переформатування суспільного буття знаменує еру усвідомлення глибини та масштабу потенційних можливостей, які необхідно настирно виявляти, адекватно модельно представляти, формулювати на підґрунті витонченої діягностики алгоритм практичного втілення їх. Перебіг значимих для здійснення біосферних процесів: фіксації атмосферного азоту та регулювання залучення кисню до тканинного дихання організмів, як і різноманіття селективних каталітичних реакцій, що визначають рівень потужності техногенезу, відбувається за участю гомо- та гетероядрових молібденвмісних кластерів у складі активних центрів фрагментів ієрархічно побудованих композицій, що спрямовано функціонують.

2. МЕТОДОЛОГІЯ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для організації ефективної свідомо керованої роботи фізико-хімічних реакторів (починаючи з молекулярних і нанорозмірних) необхідним є детальне вивчення механізмів, що ініціюють у природньому чи штучно сконструйованому середовищі багатостадійні трансформації компонентів реакційних сумішей, які реалізуються у строкатому просторово-часовому вимірі, за перебігом сукупності послідовних, спряжених чи ланцюгових реакцій, які у загальному сценарії зміни системи хімічних зв'язків в індивідуальних частинках за залучення їх до елементарних актів масо- й електронного перенесення з включенням внутрішньомолекулярних перегруповань і конформаційних переходів, представлені як комплексоутворення, кислотно-основні й окиснювально-відновні взаємодії [1].

Можливість виникнення в складних системах за збігом характеристик результативної дії чинників різної природи на перетині шляхів формування багатоатомових кластерів і траєкторії перенесення електронів, умов, сприятливих для сталого існування $4d'$ -станів атомів Молібдену, стала передумовою накопичення та систематизації даних щодо особливостей формування й еволюції складу та форми поліедрів координаційного оточення Молібдену(V) в сполуках, утворених за участю реагентів різної функціональної належності в середовищах з різною структурою, діелектричними характеристиками та конкурвальною здатністю компонентів [2–5].

Враховуючи природню розповсюдженість та магнетні властивості ізотопів Молібдену як елемента (Mo^{95} , Mo^{97} , $J = 5/2$, 25%; Mo^{96} , Mo^{98} , Mo^{100} , $J = 0$, 75%), слід констатувати, що найбільш продуктивним джерелом інформації для коректного опису явищ, пов'язаних з перебудовою координаційної сфери Молібдену(V) у середовищах із свідомо регульованими якісними та кількісними характеристиками, є параметри спектрів електронного парамагнетного резонансу (ЕПР): число компонент, співвідношення їхніх інтегральних інтенсивностей і ширина, значення g -тензорів ізотропних та анізотропних сигналів і інкрементів Δg для рядів однотипних сполук Молібдену(V) (наприклад, продуктів поступового ступеневого заміщення лігандів у системах з двома типами конкурувальних реагентів), а в більш складних випадках також і число компонент, розподілення їхніх інтенсивностей і констант (ізотропних та анізотропних) супернадтонкої взаємодії (СНТВ) [6, 7].

Для підвищення переконливості тлумачень і строгості та прогностичності висновків необхідним є залучення даних щодо термодинамічних закономірностей, кінетичних особливостей і стереохемічних уявлень про перебіг досліджуваних процесів із застосуванням різнорівневого моделювання спостережних явищ, а також узагальнене представлення накопиченого фактичного матеріалу у вигляді діаграм, графіків, схем.

Слід відзначити, що детальний опис перебігу фізико-хімічних процесів, ініційованих для залучення до організації спрямованого комплексоутворення, в більшості було наведено розрізнено в публікаціях автора; тому, зважаючи на започатковану орієнтацію роботи, з досягнутої доказової бази уособлених даних, — сукупності різнорідних і різнорівневих за інформативністю результатів спектrophотометрії, ІЧ-, ЕПР- та ЯМР-спектроскопій, електро- та рН-потенціометрій, препаративних дослідів і рентгеноструктурної, термічної та кристалооптичної аналіз, а також квантово-хімічного моделювання, — до узагальнювального обговорення залучено концептуально поєднані оприлюднені та нові оригінальні факти.

Основну увагу приділено системно узагальненому представленню відомих і принципово важливих нових оригінальних здобутків ЕПР-діагностики донорно-лігандної та симетричної еволюції координаційної сфери Молібдену(V), спряженої зі зміною числа та природи атомів моно-, бі- та полідентатних лігандів, спричиненої модифікувальною дією функціонально специфічних, концентраційних і стехіометричних чинників реакційних середовищ [8].

До огляду включено ефекти трансформації електронної структури та геометричної будови сполук Молібдену(V), які демонструють можливості визначення шляхів реалізації різноманітних способів координації донорних атомів реагентів, для функціональних проявів яких (внутрішньо молекулярні перетворення, міжлігандні

взаємодії) визначальними є характеристики розчинників та інших специфічних компонентів реакційних сумішей.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Такі факти як: обмін лігандів у координаційній сфері атомів Молибдену(V) відбувається достатньо повільно за часовою шкалою ЕПР, в спектрах ширина сигналів ЕПР окремих йон-молекулярних утворень менша за віддаль між вимірюваними їхніми положеннями у магнетному полі відкривають можливість, враховуючи чутливість параметрів ЕПР до змін у розподіленні електронної густини між складовими координаційної сфери, пов'язаних з приєднанням, заміщенням, відщепленням і міграцією донорних атомів лігандів різної природи за місцем розташування в координаційній сфері Молибдену(V), одержувати вірогідну інформацію щодо: послідовної ступеневої зміни складу, природи та форми просторової організації координаційного оточення за рівноважними, навіть паралельно здійснюваними реакціями, особливостей делокалізації спінової густини між фрагментами структури утворюваних за різними траєкторіями індивідуальних сполук, характеру хемічного зв'язку метал-ліганд і міжлігандних взаємодій, закономірностей проявів взаємозалежності між параметрами ЕПР Молибдену(V) та характеристиками донорного оточення центрального атома.

За процесами сольволізу $(\text{MoCl}_5)_2$ в оксигенвмісних середовищах утворюються комплекси типу $[\text{MoOCl}_4\text{Solv}]^-$, які за даними рентгеноструктурної аналізи сполук з такими аніонами мають будову спотвореного октаедра з довжиною фрагменту $\text{Mo}=\text{O}$ у 0,16–0,17 нм. Атоми ліганду в транс-положенні до цієї групи віддалені від атома Молибдену на більшу віддаль, ніж чотири площинні ліганди Cl^- ; до того ж атоми Молибдену незначно підняті над площиною [9–11].

Відмінністю процесів заміщення лігандів у системах $[\text{MoCl}_{6-n}\text{X}_n]^-$ і $[\text{MoOCl}_{4-n}\text{X}_n\text{Solv}]^-$ є можливість спостереження в серіях концентраційно залежних спектрів ЕПР динамічної картини суперпозиції сімох і п'ятих сигналів відповідно, а в деяких системах завдяки особливостям міжлігандної взаємодії сигнали цис- і транс-ізомерів $[\text{MoOX}_2\text{Y}_2\text{Solv}]^-$ можуть мати різні значення g -тензора; в таких випадках ідентифікуватимуться шість сигналів.

Аналізуючи встановлені закономірності, можна виявити рушійні сили процесів, визначити спроможність атомів Молибдену(V) утворювати зв'язки різної складності та здатність вже координованих лігандів до подальшої взаємодії, і на цьому підґрунті сформулювати алгоритми інтеграції ансамблів та архітектур щодо побудови модельних аналогів активних центрів ферментів.

Для чіткого розпізнавання різнолігандних комплексів у розчинах, окрім модельного розрахунку параметрів СНТВ, що формуєть-

ся за взаємодії $4d'$ -електрона з ядрами атомів лігандів (^{14}N , ^{19}F , ^{31}P , $^{35,37}\text{Cl}$, ^{75}As , $^{79, 81}\text{Br}$, ^{127}I), як методичний спосіб застосовують охолодження зразків до 77 К [6].

Стосовно процесів за участю позаплощинно координованих лігандів слід відмітити, що транс-заміщені комплекси здебільш лабільні, параметри їхніх спектрів ЕПР відрізняється мало, і це ускладнює ідентифікацію окремих форм. Відомі лише декілька випадків одержання прямої інформації щодо факту координації лігандів у транс-позиції: в спектрі ЕПР комплексу $[\text{CrOF}_4(\text{H}_2\text{O})]^-$ спостерігається п'ятикомпонентна ДНТС ($^1a_0^F = 5,90$ е), зумовлена наявністю чотирьох еквівалентних фторидних лігандів; за зміни концентраційних умов, — утворенні $[\text{CrOF}_4\text{F}]^{2-}$, — у спектрі ЕПР домінує квінтет дублетів ($^1a_0^F = 5,68$ е, $^2a_0^F = 1,74$ е).

Узагальнюючі досягнення споріднено спряжених розділів неорганічної й органічної хемії, використано для візуалізації особливостей урізноманітнення методичного арсеналу інженерії комплексних сполук і висвітлення концептуальних уточнень теоретичних основ сучасної координаційної хемії.

3.1. Стан вихідних реакційних форм Mo(V) у розчинах

Розгляд комплексоутворення Mo(V) з неорганічними й органічними лігандами розпочато з результатів вивчення взаємодії між $(\text{MoCl}_5)_2$ та розчинниками різної функціональної належності, з широким діпазоном діелектричних характеристик, виявлення проміжних станів Mo(V), уточнення складу кінцевих продуктів перетворення.

Для запобігання неконтрольованій гідролізі, а також окисненню Молибдену(V) розчинники абсолютизувалися, пробопідготовка виконувалась у боксах з атмосферою інертних газів (N_2 , Ar).

Для кристалічного $(\text{MoCl}_5)_2$ сигнал у спектрі ЕПР не спостерігається. У спектрах ЕПР рідких (з температурою, близькою до точки топлення розчинника) і знову заморожених розчинів сигнал також відсутній.

Підвищення температури розчинів $(\text{MoCl}_5)_2$ в ацетоні до 270 К, в тетрагідрофурані до 293 К приводить до появи в спектрах ЕПР широкої ($\Delta H \cong 60$ ерстед) симетричної лінії з $g = 1,947$; НТС не проявляється. Сигнал віднесений до сполуки, що утворилася як результат часткового розриву місткових зв'язків у димеризованих молекулах за рахунок приєднання молекул розчинника $\text{MoCl}_5 \cdot \text{Cl} - \text{MoCl}_4 \text{Solv}$ [8]. За зміною симетрії лігандного оточення виникли сприятливі для електронного обміну між нееквівалентними металоцентрами умови.

Слід відзначити також, що у спектрах ЕПР толуолових розчинів пентахлориду Молибдену за 77 К спостерігається суперпозиція сиг-

налів з $g_1 = 2,080$, $g_2 = 1,944$, $g_3 = 1,842$ ($g_0^* = 1,955$) та $g_{\parallel} = 2,036$, $g_{\perp} = 1,912$ ($g_0^* = 1,953$). Це свідчить про перебіг рівноважних процесів: дисоціації $(\text{MoCl}_5)_2 \leftrightarrow 2\text{MoCl}_5$ та взаємоперетворення MoCl_5 (тригональна біпіраміда) $\leftrightarrow \text{MoCl}_5$ (тетрагональна піраміда). В присутності $[\text{R}_4\text{N}]\text{Cl}$ з цих розчинів виділено сполуку NR_4MoCl_6 , а через взаємодію $(\text{MoCl}_5)_2$ з $(\text{NbCl}_5)_2$ утворюється $[\text{MoCl}_5\text{NbCl}_5]$ з $g_0 = 1,954$, $g_{\parallel} = 1,996$, $g_{\perp} = 1,931$.

Підвищення температури розчинів $(\text{MoCl}_5)_2$ в оксигенвмісних розчинниках вище кімнатної приводить до появи у спектрах ЕПР лінії з $g_0 = 1,949$, а $a_0^{\text{Mo}} = 45$ е. За 77 К лінія є анізотропною й описується спін-Гамільтонієм для аксіальної симетрії з параметрами: $g_{\parallel} = 1,970$, $g_{\perp} = 1,937$, $a_{\parallel}^{\text{Mo}} = 76$ е, $a_{\perp}^{\text{Mo}} = 33$ е. Порівняння цих параметрів з результатами вивчення водних (10 м НСl) розчинів Молибдену(V), а також зіставлення інтенсивностей еквімолярних водних і неводних розчинів показує, що $(\text{MoCl}_5)_2$ в органічних розчинниках внаслідок сольволізу переходить у $\text{MoOCl}_4\text{Solv}^-$. Зі зменшенням концентрації розчинів спостерігається поява лінії з параметрами $g_0 = 1,942$ і $a_0 = 48$ е в рідинних (280 К) і $g_{\parallel} = 1,960$, $g_{\perp} = 1,934$, $a_{\parallel} = 80$ е, $a_{\perp} = 37$ е в склоподібних (77 К) розчинах, що зумовлено утворенням продуктів більш глибокої сольватації $\text{MoOCl}_3\text{Solv}_2$. Для розчину $(\text{MoCl}_5)_2$ у гексаметилтриамідофосфаті (НМРА) спостерігається подальше заміщення хлорид-йонів у площині координаційної сфери молекулами розчинника з утворенням $[\text{MoOCl}_2(\text{HMPA})_3]^+$, про що свідчить поява нової лінії з $g = 1,936$. За 77 К лінія є анізотропною й описується спін-Гамільтонієм для аксіальної симетрії з параметрами $g_{\parallel} = 1,949$, $g_{\perp} = 1,931$.

Таким чином, розчинення пентахлориду Молибдену в оксигенвмісних розчинниках супроводжується як сольволизом, так і сольватацією. В реакції NR_4MoCl_6 зі спиртами спостерігається утворення низки сполук $[\text{MoCl}_{6-n}\text{OR}_n]^-$ ($g_0^1 = 1,905$ ($g_{\parallel} = 1,884$, $g_{\perp} = 1,915$), $g_0^2 = 1,913$, $g_0^3 = 1,921$, $g_0^4 = 1,929$, $g_0^5 = 1,937$, $g_0^6 = 1,946$, $g_0^7 = 1,954$).

3.2. Конкурентна взаємодія в системах $\text{MoOCl}_3\text{--MCl}_2$ ($M = \text{Sn, Cd, Hg}$)—Solv

Щоб простежити за зміною стану Mo(V) в розчинах і з'ясувати особливості утворення хлоридних комплексів Молибдену методом ЕПР вивчено системи $\text{MoOCl}_3\text{--MeCl}_2\text{--Solv}$, де Solv — диметилформамід (ДМФА), ацетонітрил (АН), НМРА, а $Me = \text{Sn, Cd, Hg}$ [12].

Дані спектrophотометрії й електрометрії для серії ізомолярних розчинів показали, що екстремальні властивості системи спостерігаються за співвідношення $\text{Mo(V)}:\text{Sn(II)}$, що дорівнює 2:1 й 1:n ($n = 2, 3, 4$).

З розчинів із $[\text{SnCl}_2]:[\text{MoCl}_4\text{--Solv}] \geq 1:2$ кристалізуються смарагдово-зелені кристали $(\text{MoOCl}_3)_2(\text{SnCl}_2)(\text{CH}_3\text{CN})_2$, які в присутності

НМРА перетворюються у $[\text{MoOCl}_3(\text{HMPA})_2]^0$, $[\text{MoOCl}_2(\text{HMPA})_3]^+$, $[\text{MoOCl}(\text{HMPA})_4]^{2+}$.

Визначення співвідношення інтенсивностей сигналів ЕПР сольватохлоридних комплексів Mo(V) показало, що із зростанням концентрації MCl_2 спостерігається більш повне (за рахунок зв'язування їх у MCl_3^-) заміщення хлорид-йонів у координаційній сфері Mo(V) молекулами розчинника аж до утворення сольваток комплексу $\text{MoO}(\text{Solv})_5^{3+}$.

Водночас істотну роль відіграє сталість комплексів MCl_3^- , яка знижується в ряду $\text{Hg} > \text{Cd} > \text{Sn}$.

В НМРА утворення комплексу $[\text{MoO}(\text{Solv})_5]^{3+}$ ($g_0 = 1,919$) досягається лише в присутності HgCl_2 . За примусовою сольватацією виділено сполуки $[\text{MoO}(\text{HMPA})_5][\text{HgCl}_3]_3$ та $[\text{MoO}(\text{HMPA})_5][\text{BPh}_4]_3$. У випадку розчинників з малими значеннями ϵ утворюються поліадрові комплекси $[\text{MoO}[\text{SnCl}_3]_4\text{Solv}]^-$.

В розчинах синтезованих вперше $(\text{MoBr}_5)_2$ та $(\text{MoI}_5)_2$ за сольволизом і сольватацією вихід $[\text{MoO}(\text{HMPA})_5]^{3+}$ сягає 90%.

3.3. Гетеропари Молібдену(V) та Купруму(II)

У разі неоднакових обмінно-пов'язаних йонів детальне вивчення властивостей уможливило одержати за даними ЕПР свідчення щодо особливостей взаємодій у багатоядрових комплексах металів.

Інформацію про тонку структуру спінових станів спрямовано сформованих гетероядрових комплексів можна виділити, співставляючи параметри спінового Гамільтоніяна гетеропари й індивідуальних йонів [8].

Формування йонних асоціатів спостерігалось методом ЕПР в системі $\text{Cu}(\text{тетраазамакроцикл})^{2+}-\text{MoOCl}_4-\text{ДМФА}$ за 295 К. Із введенням зростаючої кількості Mo(V) у розчин з постійним вмістом Cu(II) або, навпаки, із збільшенням вмісту Cu(II) за незмінної концентрації Mo(V) відбувається витрачання вихідних сполук з характеристичними параметрами ЕПР (Cu(II): $g_0 = 2,093$, $a_{0\text{Cu}} = 65$ е; Mo(V): $g_0 = 1,949$, $a_{0\text{Mo}} = 53$ е) у процесах утворення сполуки, у складі якої реагенти знаходяться в еквімолярному співвідношенні з $g_0 = 2,017$ (НТС не виявлено).

У $[\text{Cu}(\text{макроцикл})^{2+}][\text{MoOCl}_4\text{ДМФА}]^-$ -гетеропарі обмінна взаємодія між йонами Cu(II) і Mo(V) відбувається завдяки ортогональності орбіталей ψ_{Cu} і ψ_{Mo} . Структура кластера складається з фрагментів, в яких атом Купруму п'ятикоординований чотирма атомами Нітрогену і атомом Оксигену групи $\text{Mo}=\text{O}$. Координаційне оточення Mo(V) не змінюється. Взаємодія у кластері відбувається між орбіталами Cu(II) $d_{x^2-y^2}$ та $\text{Mo}^{n+} d_{xy}$, тобто центрів з $S_1 = S_2 = 1/2$.

Дані стосовно $\chi(T)$ ($T = 77-300$ К) уможливили знайти $J = -120$ см^{-1} , а оцінки $|D|$ і E привели до значень $\cong 0,25$ і $0,06$ см^{-1} відповідно.

3.4. Комплекси Молібдену(V) з монодентатними лігандами

Одним з продуктивних концептів неорганічної стереохемії є ідея, що просторове розподілення лігандів навколо центрального атома визначається переважно взаємним відштовхуванням фрагментів координаційної сфери із зв'язками метал-ліганд. Вважається, що ефект зумовлений наявністю або тільки ковалентних зв'язків, або як ковалентних, так і донорно-акцепторних зв'язків, і внесок визначених складових необов'язково однаковий для різних типів сполук [1].

Встановлення способу координації лігандів у селеноціанатному комплексі $[\text{MoO}(\text{NCSe})_5]^{2-}$, одержаному взаємодією $\text{MoOCl}_3(\text{DMFA})_2$ з KNCS в ацетоні, мало принциповий характер. За результатами дослідження методом ЕПР систем $\text{ECl}_5\text{-ML-Solv}$, де L — NCSe^- , NCO^- і N_3^- , а Solv — DMFA , HMPA , встановлено умови утворення та будову ціанатів і азидів Молібдену. Вивчення спектрів ціанатних комплексів Молібдену(V) показало, що за кімнатної температури в системах з надлишком ціанату спостерігається ізотропна лінія з $g_0 = 1,934$ ($a_0^{\text{Mo}} = 53$ е). В інтервалі температур 230–250 К виявляється дев'ятикомпонентна НТС, зумовлена чотирма атомами Нітрогену NCO -груп ($a^{\text{N}} = 2,8$ е). За 77 К спектр є анізотропним і описується спін-Гамільтонієм для аксіальної симетрії з параметрами: $g_{\parallel} = 1,927$, $g_{\perp} = 1,939$, $a_{\parallel}^{\text{Mo}} = 77$ е, $a_{\perp}^{\text{Mo}} = 36$ е.

У спектрах ЕПР розчинів комплексів $[\text{MoO}(\text{N}_3)_5]^{2-}$, одержаних взаємодією комплексів $[\text{MoOL}_4\text{DMFA}]$, де $L = \text{Cl}^-$, Br^- , з азид-йонами за 295 К спостерігається ізотропна лінія з $g_0 = 1,936$ ($a_0^{\text{Mo}} = 51$ е). За 77 К від парних ізотопів Молібдену спостерігається ізотропна лінія ($g_{\parallel} \cong g_{\perp}$) і виявляється анізотропна НТС від непарних ізотопів ($J = 5/2$, $a_{\parallel} = 79$ е, $a_{\perp} = 36$ е). Близькі значення параметрів спектрів ЕПР для комплексів Молібдену(V) з нітрогенвмісними лігандами дають підстави стверджувати, що зв'язок NCSe^- з Молібденом(V) здійснюється через атом Нітрогену.

Інтенсивність смуг вбирання ІЧ-спектрів $[\text{MoO}(\text{NCO})_{5-n}\text{Solv}]^{n-2}$, де $n = 1, 0$, при 980 і 952 cm^{-1} , характерних для валентних коливань $\text{Mo}=\text{O}$, залежить від співвідношення форм у розчині та вказує на наявність рівноваги між $[\text{MoO}(\text{NCO})_4\text{Solv}]^-$ і $[\text{MoO}(\text{NCO})_5]^{2-}$. Аналогічно, в ІЧ-спектрах розчинів азидних комплексів характерні для валентних коливань $\text{Mo}=\text{O}$ смуги вбирання спостерігаються при 966 і 938 cm^{-1} . З підвищенням концентрації азиду Натрію в DMFA інтенсивність вбирання при 938 cm^{-1} зростає, а при 966 cm^{-1} спадає, що пов'язане з процесом заміщення молекул розчинника азид-йонами в транс-положенні до атома Оксигену у $[\text{MoO}(\text{N}_3)_4\text{DMFA}]^-$ і утворенням $[\text{MoO}(\text{N}_3)_5]^{2-}$.

З додаванням триціанметаніду Натрію до розчину оксихлориду Молібдену в ацетонітрилі вдається фіксувати утворення чотирьох

додаткових комплексів Молібдену(V), які містять триціанметанідні групи з $g_0 = 1,957, 1,964, 1,972, 1,980$. Значення g_0 і Δg вказують на ступеневе заміщення хлоридних лігандів у координаційній сфері Молібдену(V). Характер зміни параметрів ЕПР свідчить, як і співставлення з даними для системи $\text{MoOCl}_4\text{Solv}^- + \text{KCN} + \text{DMFA}$, де виявлено послідовність утворення комплексів $\text{MoOCl}_{4-n}(\text{CN})_n\text{Solv}$ з $g_0 = 1,949, 1,954, 1,965, 1,973, 1,981$, про координацію Молібденом атома метанідного Карбону триціанметанідних груп.

Зіставлення значень умовних констант утворення комплексів Молібдену(V) аналогічного складу в ідентичних умовах дає змогу розташувати галогенідні та псевдогалогенідні ліганди за конкурентною здатністю в такій послідовності: $\text{N}_3^- > \text{NCO}^- > \text{NCS}^- > \text{NCSe}^- > \text{Cl}^- > \text{N}(\text{CN})^{2-} > \text{C}(\text{CN})^{3-} > \text{Br}^- > \text{I}^-$.

Ступеневе комплексоутворення спостерігалось й у системах [8]:

- $\text{MoO}(\text{SR})_{4-n}(\text{SeR})_n\text{Solv}^-$ з утворенням сполук, параметри ЕПР яких становлять $g_0 = 1,986, 1,996, 2,003$ транс-форма $\text{MoO}(\text{SeR})_2(\text{SR})_2\text{Solv}^-$ і $2,011$ цис-форма $\text{MoO}(\text{SeR})_2(\text{SR})_2\text{Solv}^-$, $2,016, 2,026$;

- $\text{MoOCl}_4\text{Solv}^- - \text{HSeR}$, де виявлено послідовність утворення комплексів з $g_0 = 1,949, 1,968, 1,983$ (транс), $1,991$ (цис), $2,008, 2,026$; анізотропний спектр домінувальної за надлишку селенолу форми описується параметрами $g_{\parallel} = 2,074, g_{\perp} = 2,002, g_0^* = 2,026$; нагрівання розчинів до 90°C спричинює трансформацію тетраедрично спотвореного координаційного поліедра $\text{MoO}(\text{SeR})_5^{2-}$ у тригональну призму для $\text{MoSe}(\text{SeR})_5^{2-}$ ($g_0 = 2,018, g_{\parallel} = 1,952, g_{\perp} = 2,051$);

- $[\text{MoO}(\text{NCO})_4\text{Solv}]^- - \text{I}^- ([\text{MoO}(\text{NCSe})_4\text{Solv}]^-) - \text{NaI} - \text{DMFA}$, в яких за параметрами ЕПР ідентифіковано різнолігандні комплекси з $g_0 = 1,936, 1,966, 1,974$ (транс- $\text{MoO}(\text{NCO})_2\text{I}_2\text{Solv}$), $2,028$ (цис- $\text{MoO}(\text{NCO})_2\text{I}_2\text{Solv}$), $2,043, 2,060$ і $[\text{MoO}(\text{NCSe})_{4-n}\text{I}_n\text{Solv}]^-$ з $g_0 = 1,934, 1,967, 1,974$ (транс-форма), $2,029$ (цис-форма), $2,044; 2,060$.

Слід підкреслити, що міжлігандні взаємодії $\text{S} \dots \text{S}, \text{Se} \dots \text{Se}, \text{S} \dots \text{Se}$ і $\text{I} \dots \text{I}$ забезпечують більшу термодинамічну сталість всіх досліджених цис-ізомерів.

Спостереження за утворенням різнолігандних комплексів $\text{MoO}(\text{NCSe})_{4-n}(\text{Thio})_n$ з $g_0 = 1,935, 1,944, 1,953, 1,962, 1,971$ показують, що заряд донорного атома ліганду спричинює специфічний, у порівнянні з меркаптидними системами, ефект. В розчинах $\text{MoORu}_4\text{Cl}^{2+}$ із введенням меркаптану HSR також спостерігалось ступеневе заміщення молекул Ru в площині координаційної сфери Мо(V) і утворення комплексів зрядоворізними значеннями $g_0 = 1,936, 1,950, 1,963, 1,977, 1,989$.

У розчинах $\text{MoOCl}_4\text{Solv}^-$ в ДМФА із зростанням концентрації трифенілфосфіну (ТФФ) в присутності тетрафенілборату Натрію в спектрах ЕПР спостерігається послідовна поява сигналів різнолігандних комплексів $[\text{MoOCl}_{4-n}(\text{ТФФ})_n]^{(n-1)+}$ з $g_0 = 1,949, 1,958, 1,966, 1,974, 1,982$; утворення осаду хлориду Натрію реалізує примусове

комплексоутворення з кінцевою формуою $\text{MoO}(\text{TFF})_5^{3+}$.

За даними ЕПР зафіксовано гідратацію та наступну гідролізу $[\text{MoO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_5]^{2-}$ ($g_0 = 1,914$, $g_{\parallel} = 1,889$, $g_{\perp} = 1,925$) з утворенням димеру $[\text{MoO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3\text{H}_2\text{O}]_2\text{O}$ ($g_0 = 1,922$, кватет з $a^P = 5,1$ е, $g_{\parallel} = 1,909$, $g_{\perp} = 1,925$). Кінцевим продуктом перетворень Молибдену(V) у лужному середовищі є $[\text{MoO}(\text{OH})_5]^{2-}$ ($g_0 = 1,922$, $g_{\parallel} = 1,896$, $g_{\perp} = 1,936$).

3.5. Комплекси Mo(V) з бідентатними лігандами

Припускаючи, що кожен із зв'язаних з металом бідентатних лігандів є достатньо цупким утворенням, вважатимемо взаємочин між зв'язками такого ліганду з металом постійним. Геометрію хелатного циклу за таким підходом характеризують нормованим координаційним розміром (НКР) b , який для бідентатних лігандів можна представити виразом $b = \sin(iMj/2)$, де iMj — кут між зв'язками, утворюваними лігандом. НКР, насамперед, залежить від числа атомів у хелатному циклі та в меншій мірі від їхнього розміру [1].

У випадку комплексів, які містять різні за природою донорні атоми, для якісного співставлення спричинених нееквівалентністю викривлень конфігурацій координаційної сфери у порівнянні із сполуками, що мають однотипні зв'язки метал-ліганд, запропоновано вводити емпіричний параметер — віддаль між центральним атомом та ефективними центрами зв'язків. Тоді відносна енергія відштовхування фрагментів $M-i$ та $M-j$ характеризуватиметься відношенням ефективних довжин зв'язків $R(i/j)$. Такий емпіричний підхід може бути поширений на різні просторові координації, навіть з різними координаційними числами.

Аналіза накопиченого масиву результатів рентгеноструктурних досліджень координаційних сполук різних металів уможливила статистично обґрунтувати розділення інтервалу значень b лігандів на три структурно означені групи: I — 1,37–1,5 (шестичленні цикли з великою лабільністю), II — 1,25–1,37 (п'ятичленні цикли), III — 1,05–1,25 (чотиричленні цикли). Деяку умовність наведеної класифікації демонструють значення b для дитіокарбаматів (1,17–1,25) і дитіофосфатів ($\approx 1,32$).

Комплекси з координаційним числом шість та октаедричною геометрією реалізуються для d^1 та інших низькоспінових станів йонів металів у сполуках з ковалентним типом зв'язку. Октаедр може бути викривлений чи тетрагонально, що зумовлено ефектом Яна-Теллера, чи в бік утворення тригональної призми. Такі викривлення спряжені з перерозподілом електронної густини переважно в межах координаційної сфери і в сукупності здійснюють вплив на реакційну здатність таких матеріальних утворень. Оскільки комплекси металів у d^0 -, d^1 - і d^2 -станах координаційно ненасичені, для них переважним є асоціативний механізм реакції заміщення ліган-

дів; тому для елементів другого та третього періодів поширені випадки формування стабільних комплексів з координаційним числом, більшим за шість. Геометрія основного стану сполук визначається сукупною дією стеричних та енергетичних чинників і залежить як від характеристик центрального атома, так і від оточуючих лігандів; тому еволюція відбувається за впливом низки чинників (серед них і особливості йон-молекулярної організації реакційного середовища).

Розрахунок енергії відштовхування вказує на наявність кількох основних просторових конфігурацій сполук складу $[M(\text{монодентатний ліганд})(\text{бідентатний ліганд})_3]$. Одна з конформацій (*C*) являє собою одношапковий октаедр, в якому монодентатний ліганд займає шапкову позицію, а три бідентатні ліганди розташовані на еквівалентних ребрах поліедра. Інша конфігурація (*D*) є проміжною між пентагональною біпірамідою й одношапковою тригональною призмою. Можливі й проміжні структури між граничними ідеальними конфігураціями. Форма поверхні потенціальної енергії за певного співвідношення ефективних довжин зв'язків R (монодентатний ліганд)/(бідентатний ліганд) змінюється: якщо $R > 1$, стабільності набуває конфігурація *C*, за $R < 1$ — конфігурація *D*; обидві конфігурації мають співставну стійкість за дуже низьких значень R та за $R \approx 1$.

Результати дослідження кристалічних структур вказують, що присутність у складі комплексів нейтральних лігандів приводить до $R > 1$, а наявність заряджених лігандів (O^{2-} , Cl^-) характеризується $R < 1$. Очікувана асиметрія бідентатних лігандів у конфігураціях *C* та *D* практично не залежить від значення β , але зростає зі зменшенням R . Як відзначалося, конфігурація *B* є проміжною між пентагональною біпірамідою й одношапковою тригональною призмою і, як показують розрахунки, зі зростанням НКР бідентатний ліганд все більше повертається, відходячи від положення, характерного для пентагональної біпіраміди, і зміщуючись до положення, характерного для тригональної призми.

Комплекси $[M(\text{бідентатний ліганд})_2(\text{монодентатний ліганд})_2]$ з бідентатними лігандами, які мають відносно великі значення НКР ($b = 1,2-1,5$) і беруть участь у формуванні п'яти- та шестичленних хелатних циклів, зазвичай являють собою невикривлені октаедричні транс-структури. Однак, зі зменшенням НКР сформований двома комплементарними бідентатними лігандами чотирикутник викривляється, перетворюючись у трапецію чи ромб, з відповідно синхронізованою зміною позицій монодентатних лігандів. Ступінь викривлення зростає зі зменшенням значення НКР. У випадку, коли донорні атоми бідентатних лігандів мають різну природу, можливе утворення трьох цис- і двох транс-октаедричних ізомерів з незначними енергетичними відмінностями, що підтверджено наявні-

стю всіх п'ятьох ізомерів за структурною ідентифікацією.

3.6. Реакції із оксигенвмісними реагентами

У спектрах ЕПР розчинів системи $\text{MoOCl}_4\text{ДМФА}^-$ –пірокатехін (H_2R)–ДМФА спостерігаються сигнали зі значенням $g_0 = 1,942$ і $1,936$. Співвідношення інтенсивностей сигналів залежить від концентрації пірокатехіну; аналіза такої залежності показала, що сигнал з $g = 1,936$ відповідає комплексу зі співвідношенням $\text{Mo(V)}:\text{H}_2\text{R}$, що дорівнює 1:2 [8].

Підвищення концентрації комплексанта або зменшення кислотності не приводить до утворення форми $[\text{MoOC}(\text{RH})_3\text{ДМФА}]^-$, але в спектрі ЕПР спостерігається сигнал з $g = 1,948$, зумовлений, з урахуванням внеску лігандів у величину g -фактора, комплексами $[\text{MoOCl}_2\text{RДМФА}]^-$ і $[\text{MoOR}_2\text{ДМФА}]^-$. За 77 К в розчинах виявляється кілька ліній, серед яких з подальшим зменшенням кислотності зростаючу інтенсивність має лінія з параметрами для комплексу $[\text{MoOR}_2\text{ДМФА}]^-$ (табл. 1).

Для вивчення складу комплексів і особливостей зміни кислотно-основних характеристик розчинів паралельно зі спектрофото- і радіоспектрометричними вимірами проводилося потенціометричне рН-титрування [13]. На підставі сукупності даних розраховано діяграму стану Mo(V) в цій системі (рис. 1, а).

В інтервалі $\text{pH} = -2,0-0$ за відсутності пірокатехіну утворюється діамagnetна форма $[\text{MoO}(\text{OH})\text{Cl}_2\text{Solv}]_n$, що з подальшим титруванням переходить у гідроксид, який із зростанням концентрації OH^- розчиняється з утворенням $\text{MoO}(\text{OH})_5^{2-}$. Якщо $\text{pH} \leq 3$, кількості еквівалентів як пірокатехінат-йонів, так і оксид- або гідроксид-йонів за відсутності пірокатехіну, що приєднується, є однаковими. Буферна область $\text{pH} 10-11$ відповідає титруванню вільного пірокатехіну, константа дисоціації якого становить $(2,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-13}$.

В спектрах ЕПР розчинів з $\text{pH} 2,0-7,5$ співіснують лінії з $g = 1,951$ та $1,934$.

Зростання значення g -фактора від 1,947 до 1,951 у випадку оксигенвмісних лігандів викликане додатковим хелатним ефектом, тобто збільшенням числа координованих йонів R^{2-} , концентрація яких зростає в умовах зростання рН. Якщо врахувати також, що перехід від комплексу $[\text{MoOR}_2\text{Solv}]^-$ з $g = 1,947$ до форми з $g = 1,951$ супроводжується зміною симетрії (спектер ЕПР розчину за 77 К описується спін-Гамільтоніаном для аксіальної симетрії з параметрами $g_{\parallel} = 1,929$, $g_{\perp} = 1,959$), то можна припустити, що із $\text{pH} = 1,5-4,0$ в розчині утворюється комплекс MoR_3^- .

За взаємодії $(\text{MoCl}_5)_2$ з пірокатехіном в середовищі толуолу виділено сполуку HMoR_3 , в спектрі ЕПР якої спостерігається лінія з параметрами $g_{\parallel} = 1,929$, $g_{\perp} = 1,960$.

Врахування внеску оксигенвмісних моно- і бідентатних лігандів

ТАБЛИЦЯ 1. Параметри ЕПР пірокатехінатних комплексів Мо(V).¹

Формула	Cl ⁻			Br ⁻
	g_0	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	g_0
MoOHal ₄ Solv ⁻	1,949	1,970	1,937	1,993
MoOHal ₃ Solv ₂	1,942	1,960	1,935	1,973
MoOHal ₃ (RH)Solv ⁻	1,942	1,958	1,934	1,974
MoOHal ₂ (RH) ₂ Solv ⁻	1,936	1,949	1,931	1,956
MoOHal(RH) ₃ Solv ⁻	—	—	—	1,938
MoOHal ₂ RSolv ⁻	1,947			1,968
$g_1 = 1,967$				
MoOR ₂ Solv ⁻	1,947	$g_2 = 1,945$		1,947
$g_3 = 1,927$				
MoR ₃ ⁻	1,947	1,929	1,959	1,952
[MoO(OH)RSolv] ₂ ⁰	1,951	1,980	1,911	1,935
$g_1 = 1,948$				
[MoO(OH) ₂ RSolv] ⁻	1,934	$g_2 = 1,935$		1,932
$g_3 = 1,918$				
MoO(OH) ₅ ²⁻	1,920	1,896	1,938	

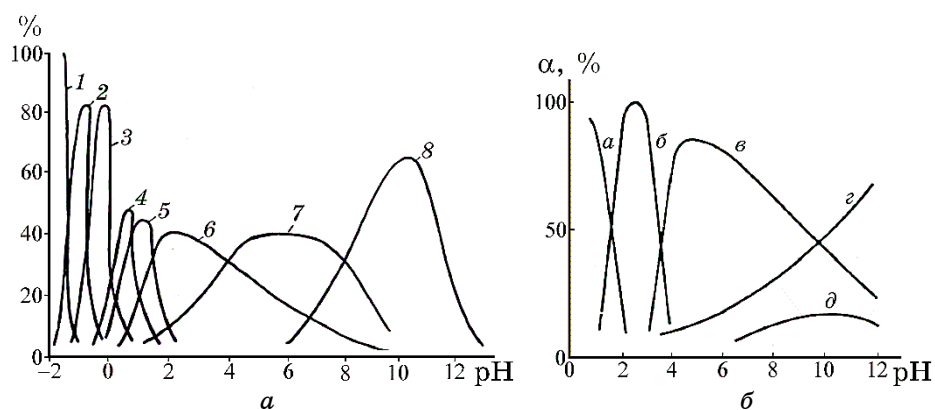
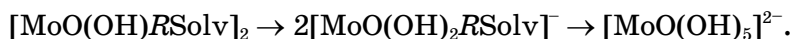


Рис. 1. а) Діаграма розподілу Мо(V) між парамагнетними формами пірокатехінатних комплексів; [Мо(V)]=0,02 г-йон/л, [H₂R]=2 мол/л. 1 — [MoOCl₄Ac]⁻, 2 — [MoOCl₃(RH)Ac]⁻, 3 — [MoOCl₂(RH)₂Ac]⁻, 4 — [MoOCl₂RAc]⁻, 5 — [MoOR₂Ac]⁻, 6 — [MoR₃]⁻, 7 — [MoO(OH)R]₂O₂, 8 — [MoO(OH)₂R]⁻; б) діаграма розподілу Мо(V) між парамагнетними формами хінаксалінтділатних комплексів в DMFA; [Мо(V)]=0,025 мол/л, [HQS₂]=0,5 мол/л. а — MoOCl₄DMFA⁻, б — MoOCl₂(QS₂)DMFA⁻, в — MoO(QS₂)(HQS₂)₂⁻, г — MoO(QS₂)₃³⁻.²

показало, що величину g -фактора 1,934 зумовлено утворенням комплексу, в якому поряд з пірокатехінат-йонами R^{2-} координуються OH^- -йони. Утворення цього комплексу, як вказують результати спектрофотометрії розчинів зі змінною концентрацією Молибдену(V) і постійною концентрацією пірокатехіну, пов'язане з полімеризацією, причому розрахований фактор полімеризації близький до двох. Відсутність вбирання зеленого комплексу на катіониті і аніониті уможливило уявити виявлену сполуку у вигляді димеру $[MoO(OH)RSolv]_2$.

Підвищення рН до 8–11 супроводжується переходом зеленого забарвлення розчинів у червоне. За спектрами ЕПР водночас спостерігається перерозподіл $Mo(V)$ між формами з $g = 1,934$ й $1,932$. Спектри ЕПР розчинів за 77 К є анізотропними й описуються спіновим Гамільтоніаном для аксіальної (у випадку $g_0 = 1,934$) та ромбічної (для $g_0 = 1,932$) симетрії з параметрами $g_{||} = 1,980$, $g_{\perp} = 1,911$ і $g_1 = 1,948$, $g_2 = 1,935$, $g_3 = 1,918$ відповідно.

Потенціометричне рН-титрування суміші $Mo(V)$ –пірокатехін в ДМФА дало змогу встановити, що перехід зеленої форми в червону супроводжує приєднання до Молибдену одного еквівалента OH^- . Досліди щодо впливу концентрації пірокатехіну на утворення комплексу з $g_0 = 1,932$ показали, що в координаційній сфері $Mo(V)$ знаходиться один йон пірокатехіну. Отже, завершальний процес може бути описаний перетворенням



Зважаючи на те, що залучення пірокатехінат-йонів до формування координаційної сфери $Mo(V)$ у різному стані у вигляді моно- або бідентатних лігандів відзначено істотною різницею параметрів ЕПР сполук з відповідним домінуванням їх у складі, видалося важливим подальше накопичення експериментального матеріалу щодо виявлення взаємозв'язку між характеристичними проявами ЕПР і величиною металоциклу, особливостями його будови та зарядовим внеском до електронної структури кінцевого продукту комплексоутворення.

Взаємодія $MoOCl_4Solv^-$ з $C_3H_6OH(PO(OH)_2) \cdot (H_2L)$ у ДМФА відбувається з утворенням комплексів $[MoOL'_2Cl]^0$ і $[MoOL''_2Cl]^{2-}$ з $g_0 = 1,945$, $g_{||} = 1,918$, $g_{\perp} = 1,959$, $g_0^* = 1,944$ та $g_0 = 1,921$, $g_{||} = 1,845$, $g_{\perp} = 1,955$, $g_0^* = 1,918$ відповідно, в яких, як показує порівняння з аналогами, функціональні групи ліганду формують шести- (L') та чотиричленні (L'') цикли.

За температурною залежністю співвідношення інтегральних інтенсивностей сигналів у спектрах ЕПР системи $MoOCl_3$ –нінгідрин–ДМФА з параметрами $g_0^I = 1,944$, $g_{||} = 1,935$, $g_{\perp} = 1,950$, $g_0^* = 1,945$ та $g_0^{II} = 1,943$, $g_{||} = 1,918$, $g_{\perp} = 1,955$, $g_0^* = 1,943$ відповідно розрізнено

сполуки $[\text{MoOL}'_2\text{Solv}]^-$ і $[\text{MoOL}''_2\text{Cl}]^0$ з чотири- (L') та п'ятичленними (L'') хелатними циклами, сформованими в площині координаційної сфери Молібдену(V) різними зарядовими комбінаціями донорних атомів функціональних угруповань реагенту ($=\text{CO}_2^{2-}$) й ($\text{O}=\text{C}-\text{CO}^-$).

Із входженням до координаційної сфери різних за конформаційною цупкістю лігандів конфігурація оточення Молібдену(V) викривиться по-різному: для кристалічного $[\text{MoO}(\text{AcAc})_2\text{Cl}]$ характеристичними є параметри $g_x = 1,950$, $g_y = 1,940$, $g_z = 1,927$, $g_0^* = 1,938$ в системах Молібдену(V) з щавлевою кислотою і незалежно від конкурувального йону (Cl^- , Br^- , I^-) домінувальною виявляється форма $[\text{MoO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{ДМФА}]^-$ з $g_0 = 1,936$, $g_1 = 1,920$, $g_2 = 1,938$, $g_3 = 1,933$.

Взаємодія $\text{MoOCl}_4\text{Solv}^-$ з K_2CO_3 у ДМФА відбувається за послідовним заміщенням дво- та чотироплощинних хлоридних лігандів одним чи двома карбонат-йонами як 1,1'-бідентатними лігандами з утворенням комплексів, параметри ЕПР яких $^1g_0 = 1,944$, семикомпонентна НТС з $a_0^{\text{Cl}} = 2,7$ е, $g_{\parallel} = 1,968$, $g_{\perp} = 1,932$, $g_0^* = 1,944$ і $^{\text{II}}g_0 = 1,938$, $g_{\parallel} = 1,890$, $g_{\perp} = 1,962$, $g_0^* = 1,938$ дають підстави вважати, що за складом це — $[\text{MoOCl}_2(\text{CO}_3)\text{Solv}]^-$ (I) та $[\text{MoO}(\text{CO}_3)_2\text{Solv}]^-$ (II). Екстраполяція на випадок повного заміщення хлоридолігандів з використанням величини $\Delta g = 1,949 - 1,942 = 0,007$ приводить до орієнтовного значення $g_0 = 1,935$ для комплексу з двома бідентатними карбонат-лігандами $\text{MoO}(\text{CO}_3)_2^-$, що знаходить експериментальне підтвердження. Близькі параметри ЕПР ($g_0 = 1,934$, $g_{\parallel} = 1,952$, $g_{\perp} = 1,897$) характеризують комплекс $\text{MoO}(\text{SO}_3)_2^-$. Зростання кислотності розчину спричинює утворення конкурентоспроможних йонів HSO_3^- , що приводить до формування координаційної сфери Молібдену(V) бі- та монодентатними лігандами; у такому розчині співіснують комплекси $\text{MoO}(\text{SO}_3)_2(\text{HSO}_3)^{2-}$ ($g_0 = 1,928$) і $\text{MoO}(\text{HSO}_3)_4^{4-}$ ($g_0 = 1,919$).

За контакту розчину MoOCl_3 у ДМФА з мембраною, де активними групами є $R-\text{PO}_3\text{H}_2$, які утворюють на матричній поверхні комплекс з $g_{\parallel} = 1,881$, $g_{\perp} = 1,932$, $g_0^* = 1,914$, співставлення з параметрами домінувальної у розчині фосфатної кислоти сполуки $\text{H}_2\text{MoO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_5^{2-}$ свідчить про формування $\text{MoO}(\text{RPO}_3\text{H})_4^-$. Цей факт дав змогу визначити механізм міграції йонів Бору(III) та Феруму(III) через мембрану.

3.7. Молібденофосфатні системи

На підставі систематичних досліджень методом ЯМР запропоновано схему розчинювальної дії ортофосфорної кислоти в інтервалі температур 20–400°C щодо молібден-, вольфрам- і кадмійвмісних оксидних сполук, за якою процес зумовлений здатністю йонів H_4PO_4^+ , H_2PO_4^- , $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$ і $\text{H}_4\text{P}_3\text{O}_{10}^-$ реагувати з ґратницевими йонами O^{2-} [14]. Висока реакційна здатність розчинника підтверджується даними

методу ЕПР, одержаними для системи $\text{MoCl}_5\text{--H}_3\text{PO}_4$, дослідженої за різних температур. Аналіза результатів уможливило зробити висновки, що спочатку під час сольволізу та заміщення хлоридних лігандів утворюється комплекс $\text{H}_2\text{MoO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_5^{2-}$ ($g_0 = 1,914$, $g_{\parallel} = 1,891$, $g_{\perp} = 1,928$). За конденсації $2\text{H}_3\text{PO}_4 \leftrightarrow \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ і видалення води та накопичення впродовж перебігу процесу $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 \leftrightarrow \text{H}_4\text{PO}_4^+ + \text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$ йонів H_4PO_4^+ відбувається заміщення оксидоліганду й утворюється $\text{HMo}(\text{H}_2\text{PO}_4)_6^-$ ($g_0 = 1,902$, $g_{\parallel} = 1,869$, $g_{\perp} = 1,919$). За створення умов, сприятливих для формування поліфосфатних кислот, відбувається утворення комплексів $\text{HMo}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ($g_0 = 1,920$, $g_{\parallel} = 1,880$, $g_{\perp} = 1,939$). Таким чином, дія компонентів розчинника приводить до дестабілізації та заміщення кратнотзв'язаного атома Оксигену моно- і бідентатнокоординованими лігандами.

ЕПР-спостереження за перебігом комплексоутворення у ДМФА в системах MoOCl_5^{2-} із зростаючими концентраціями оксиетилідендифосфоновою чи метандифосфоновою кислот (H_4L) виявило низку різних за складом комплексів. Аналіза динамічної спектроскопічної картини показала, що взаємодія відбувається за двома схемами: формуванням сполук з одним і двома достатньо лабільними щодо трансформації шестичленними хелатними циклами та відповідним заміщенням у площині координаційної сфери двох і чотирьох хлоридолігандів ($g_0 = 1,937$ та $1,935$ в ряду, починаючи з $1,949$ для вихідної форми, $\Delta g = 0,012$) або ступеневим заміщенням хлоридолігандів монодентатними оксигенвмісними лігандами (g_0 , відповідно, $1,940$, $1,932$, $1,923$, $1,914$, і $\Delta g \approx 0,008$).

Функціональні особливості та стехіометричний надлишок (> 4) реагентів сприяють утворенню в розчинах розгалуженої мережі міжлігандних і міжмолекулярних гідрогенових зв'язків, що спричинює інверсію стану бідентатнокоординованих лігандів на перетині двох маршрутів і перетворень усіх сполук (в тому числі й проміжних з $g_0 = 1,929$ і $1,920$) у кінцеву форму з монодентатними лігандами складу $\text{MoO}(\text{H}_3\text{L})_5^{2-}$ і значенням g_0 , як і для $\text{MoO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_5^{2-}$, рівним $1,914$.

Введення у матрицю $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$ на стадії топлення зростаючої кількості оксиду Mo_2O_5 до співвідношень $\text{Mo}:\text{Ti}$ $1:4$, $1:2$ й $1:1$ в спектрах ЕПР спостерігається постійний внесок у спектральну картину форми I з $g_1 = 1,937$, $g_2 = 1,891$, $g_3 = 1,860$, $g_0^* = 1,896$ з одночасним зростанням інтенсивності сигналу форми II з $g_{\parallel} = 1,870$, $g_{\perp} = 1,911$, $g_0^* = 1,897$. На цій підставі можна зробити висновок: йони Ti^{4+} займають у структурі КТР два типи октаедричних позицій, оксигенові поліедри яких формують два види тетраєдрових порожнин; чисельність перших обмежена, тому на перших стадіях допування Mo(V) розташовується в них; чисельність порожнин другого типу вища, тому місткість матриці щодо заповнення їх Mo(V) вища. Для

більш глибокої та предметної інтерпретації необхідне залучення результатів спостереження динаміки структурних характеристик матриці.

Водночас за спрямованого структурного Mo(V)-модифікування нанорозмірних зразків оксидів TiO_2 та MoO_2 за спектрами ЕПР ідентифікуються парамагнетні центри з $g_1 = 1,788$, $g_2 = 1,812$, $g_3 = 1,913$, $g_0^* = 1,937$ і $g_1 = 1,702$, $g_2 = 1,816$, $g_3 = 1,917$, $g_0^* = 1,812$ відповідно, що свідчить про стабілізацію координаційно ненасичених йонів Mo(V) у низькосиметричному, наближеному до тетраедричного, оксигенвмісному оточенні. До того ж, слід звернути увагу, що із зростанням координаційного числа, як це відбувається з утворенням $\text{Mo}(\text{Otbut})_5^0$, значення g зростає: $g_0 = 1,885$, $g_1 = 1,818$, $g_2 = 1,903$, $g_3 = 1,936$, $g_0^* = 1,886$ [23].

Обмінну антиферромагнетну взаємодію зафіксовано за зворотнім процесом: за сорбційного контакту розчину $\text{MoOCl}_4\text{Solv}^-$ ($g_0 = 1,949$) в диметилформаміді з радикалом гумінової кислоти ($g_0 = 2,0023$) сигнали не детектуються, але із введенням у систему кислотного реагенту знову спостерігаються з тією ж інтенсивністю.

3.8. Комплекси з нітрогенвмісними лігандами

У спектрах ЕПР розчинів системи $\text{MoOCl}_3\text{NaN}(\text{CN})_2\text{--ДМФА}$ із зростанням співвідношення $\text{N}(\text{CN})_2^{2-}:\text{Mo(V)}$ спостерігається невинне зменшення $g_{\text{еф}}$ сигналу від 1,949 ($\text{MoOCl}_4\text{Solv}^-$) до 1,942. Аналогічне явище ускладнення розділового спостереження сигналів ЕПР мало місце в системах $\text{MoOCl}_4^-L^-\text{Solv}$, де L^- — NCO^- , NCS^- , NCSe^- , N_3^- , коли через невеликі відмінності значень g_0 вихідного MoOCl_4^- (1,949) і кінцевого продукту реакції MoOL_4^- (1,936) і достатньо велику ширину ліній, зумовлених нерозділеною додатковою НТС від ядер ^{14}N лігандів, лінії окремих комплексів не виявлялися. Тому внаслідок перерозподілу Молібдену(V) між проміжними формами змінювалося лише значення $g_{\text{еф}}$ сумарного сигналу. Коли $[\text{N}(\text{CN})_2^{2-}]:[\text{Mo(V)}] > 4$, в спектрах ідентифікуються два сигнали з g , рівними 1,942 і 1,932. Порівняння ізотропних і анізотропних параметрів ЕПР комплексів Молібдену(V) з нітрогенвмісними лігандами дає підставу стверджувати, що взаємодія в досліджуваній системі відбувається у такий спосіб: за невеликих концентрацій ліганду в розчині утворюються $\text{MoOCl}_3[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ ($g_0 = 1,946$) і $\text{MoOCl}_2[\text{N}(\text{CN})_2]^{2-}$ ($g_0 = 1,942$); в подальшому можливий і конкурентний процес — входження диціамідного йону до складу мономерних комплексів в якості бідентатного хелатного ліганду з утворенням $\{\text{MoOCl}_2[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Solv}^-\}$ і $\{\text{MoO}[\text{N}(\text{CN})_2]_2\text{Cl}\}$.

Аналізуючи характеристичні ознаки явища ЕПР у комплексотвірних системах, що еволюціонують, можна сформулювати уявлення щодо стадійності й особливостей формоутворення за участю сполук

Mo(V) і поліфункціональних реагентів у реакційних середовищах, сконструйованих з врахуванням завдань щодо створення продуктів специфічного складу й унікальною просторовою організацією [8].

3.9. Комплекси Mo(V) з циклічними амінами

При введенні Ru в розчин MoOCl_3 у ДМФА лінія в спектрі ЕПР розширюється, а значення g_{ef} зі зростанням концентрації Ru поступово зменшується і стає рівним 1,936 ($a_0^{\text{Mo}} = 51$ е). Спектр ЕПР розчину за 77 К є анізотропним і описується спін-Гамільтонієм аксіальної симетрії з параметрами $g_{\parallel} = 1,923$, $g_{\perp} = 1,944$, $a_{\parallel} = 76$ е, $a_{\perp} = 38$ е, що характерне для заміщення хлорид-йонів у площині координаційної сфери Mo(V) чотирма нітрогенвмісними монодентатними лігандами. Поряд з цим, збільшення електропровідності із зростанням концентрації Ru та наявність у розчині позитивно заряджених частинок свідчать про утворення $[\text{MoORu}_4\text{Cl}]^{2+}$.

У розчинах MoOCl_3 в ДМФА зі зростанням вмісту *dipy* спостерігається збільшення ширини сигналу ЕПР з $g_{\text{ef}} = 1,945$. Подальше збільшення концентрації *dipy* приводить до появи та зростання інтенсивності лінії з $g_0 = 1,936$. Утворення форми з $g_0 = 1,945$ пов'язане з приєднанням молекули *dipy* як бідентатного ліганду та перерозподілом хлорид-йонів у координаційній сфері, а утворення форми з $g_0 = 1,936$ відбувається з повним витісненням хлорид-йонів, координованих у площині сфери, і пов'язане з появою в розчині, за даними електроміграції йонів, позитивно зарядженого комплексу.

За 77 К розчини, в яких домінують виявлені форми, в спектрах ЕПР спостерігаються анізотропні лінії, що описуються спін-Гамільтоніями для аксіальної та ромбічної симетрій з параметрами: $g_{\parallel} = 1,973$, $g_{\perp} = 1,931$, $a_{\parallel} = 87$ е, $a_{\perp} = 36$ е і $g_1 = 1,964$, $g_2 = 1,936$, $g_3 = 1,913$. Аналіза одержаних даних вказує, що результатом взаємодії компонентів у системі MoOCl_3 -*dipy*-Solv є утворення комплексів $[\text{MoOCl}_2\text{dipyCl}]$ і $[\text{MoOdipy}_2\text{Cl}]^{2+}$ [8].

Цікаве явище спостерігається в розчинах з великою концентрацією *dipy* (> 1 моль/л). В заморожених розчинах з підвищенням концентрації *dipy* спостерігається перерозподіл Mo(V) між формами з $g_1 = 1,964$, $g_2 = 1,936$, $g_3 = 1,913$ ($\text{MoOdipy}_2\text{Cl}^{2+}$) і $g_{\parallel} = 1,928$, $g_{\perp} = 1,944$, причому параметри останньої форми близькі до анізотропних параметрів описаних раніше комплексів $[\text{MoORu}_4\text{Cl}]^{2+}$ і $[\text{MoO}(\text{NCSe})_5]^{2-}$. Можна припустити, що із значним зростанням концентрації реагенту відбувається асоціація молекул *dipy*, яка спричинює перебудову координаційної сфери дипіридинільних комплексів Mo(V) — *dipy* координується лише одним атомом N.

В системі $[\text{MoOCl}_4\text{ДМФА}]^{-1}$ з о-фенілендіаміном зі зміною кислотно-основних показників середовища в присутності гідроксиду тетрабутиламонію взаємодія відбувається за двома маршрутами: послідовним зростанням числа бідентатних лігандів (R^{2-}) у координа-

ційній сфері Мо(V) від $[\text{MoOCl}_2\text{RCl}]^0$ ($g_0 = 1,941$) до $[\text{MoOR}_2\text{ДМФА}]^-$ ($g_0 = 1,932$, $g_{\parallel} = 1,918$, $g_{\perp} = 1,939$) і MoR_3^- ($g_0 = 1,972$, $g_{\parallel} = 1,924$, $g_{\perp} = 1,996$), з меншим виходом формування із заміщенням аксіального оксидоліганду та площинного хлоридоліганду — кратнов'язаного бідентатного ліганду у складі комплексу $[(\text{Mo}=\text{NPhNH})\text{Cl}_3\text{ДМФА}]^-$ ($g_0 = 1,961$).

3.10. Аміноціанатні комплекси

Для виявлення закономірності утворення різних нітрогеновмісних комплексів вивчено взаємодію *dipy* з $[\text{MoO}(\text{NCO})_4\text{ДМФА}]^-$. У розчинах дипіридил-ціанатної системи спостерігається одна лінія ЕПР з $g_0 = 1,936$. За 77 К спектри ЕПР розчинів з різною концентрацією *dipy* відрізняються за формою, що свідчить про утворення низки комплексів з рівними або близькими ізотропними параметрами ЕПР. Із зростанням концентрації *dipy* домінує форма з $g_1 = 1,964$, $g_2 = 1,936$, $g_3 = 1,911$. Аналіза спектрів ЕПР порошків синтезованих різнолігандних координаційних сполук підтвердила висновок, що причиною виявленого ускладнення лінії заморожених розчинів є співіснування комплексів $[\text{MoO}(\text{NCO})_2\text{dipy}(\text{NCO})]$ ($g_1 = 1,956$, $g_2 = 1,936$, $g_3 = 1,917$) і $[\text{MoOdipy}_2(\text{NCO})]^{2+}$ ($g_1 = 1,964$, $g_2 = 1,935$, $g_3 = 1,911$), які мають близькі анізотропні параметри ЕПР.

Таким чином, в системах з *dipy* реальними є два типи сполук. Один з них існує за значних концентрацій *dipy* і не містить ацидоліганд у площині — $[\text{MoOdipy}_2\text{L}]^{2+}$. Параметри ЕПР іншого типу сполук залежать від природи аніону; їхній склад відповідає формулі $[\text{MoOL}_2\text{dipyL}]$ ($\text{L} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NCO}$) [8].

ЕПР-спектроскопічні мірювання показують, що започатковує взаємодію між $[\text{MoOCl}_4\text{ДМФА}]^-$ та α -амінопіридином, для якого характеристичним є формування з одночасним кислотно-дисоціативним переходом від молекулярної до аніонної форми чотиричленного металоциклу у складі комплексу $[\text{MoOCl}_2(\alpha\text{-ArPh})\alpha\text{MPA}]^0$ з параметрами $g_0 = 1,939$, $g_{\parallel} = 1,923$, $g_{\perp} = 1,947$, в площині координаційної сфери якого розташовані два хлоридоліганди і бідентатно зв'язаний нітрогеновмісний ліганд. В подальшому, із зростанням концентрації органічного реагенту та відповідної зміни кислотно-основної функції реакційного середовища еволюція складу та конфігурації координаційного оточення Мо(ІВ) здійснюється за додатковим входженням бідентатно зв'язуваних лігандів. Одного, за двома спряжено реалізовуваними маршрутами: із повним заміщенням площинних хлоридолігандів та утворенням комплексів $[\text{MoO}(\alpha\text{-ArY})_2]^+$ ($\text{Y} = \text{Cl}^-$, молекула ДМФА) з параметрами $g_0 = 1,929$, $g_{\parallel} = 1,923$, $g_{\perp} = 1,942$ або площинно-аксіальним розташуванням донорних атомів ліганду із заміщенням одного з площинних хлоридолігандів у транс-позиції по відношенню до кратко-

зв'язаного оксидоліганду з утворенням комплексу $[\text{MoO}(\alpha\text{-ARy})\text{Cl}(\alpha\text{-ARy})]^0$ з параметрами $g_0 = 1,934$, $g_{\parallel} = 1,919$, $g_{\perp} = 1,941$. Вхідження наступного бідентатного ліганду супроводжується як остаточним заміщенням хлоридолігандів, так і трансформуванням координаційної сфери від тетрагонально спотвореного октаедра у випадку вже зазначених сполук до пентагональної біпіраміди для $[\text{MoO}(\alpha\text{-ARy})_3]$ з трьома нееквівалентними бідентатними лігандами, що знаходить відображення у сукупності параметрів ЕПР ($g_0 = 1,932$, $g_1 = 1,947$, $g_2 = 1,931$, $g_3 = 1,917$).

За даними ЕПР виявлено різницю результатів взаємодії у ДМФА 1,1'-нітрогенвмісних реагентів з $[\text{MoOCl}_4\text{ДМФА}]^{-1}$: у випадку дифенілгуанідину ступеневе заміщення хлоридолігандів у площині координаційної сфери Mo(V) з утворенням $[\text{MoCl}_2(\text{Ph}_2\text{N}-\text{C}(=\text{NH})\text{NH})\text{ДМФА}]^0$ ($g_0 = 1,940$, $g_{\parallel} = 1,922$, $g_{\perp} = 1,950$) та $\{\text{MoO}[\text{Ph}_2\text{N}-\text{C}(=\text{NH})\text{NH}]_2\text{Cl}\}$ ($g_0 = 1,931$, $g_1 = 1,901$, $g_2 = 1,950$, $g_3 = 1,952$), а в системі з амінодіімідофенілфосфатом — первинне одночасне заміщення як аксіального оксидоліганду, так і одного з площинних хлоридолігандів з формуванням кратнотзв'язаного бідентатного ліганду у складі початкуючого новий тип сполук комплексу $\{\text{Mo}=\text{N}-\text{P}(=\text{NPh})_2\text{Cl}_3\text{ДМФА}\}^0$; про це свідчить зменшення значення g_0 1,960 у порівнянні з 1,964 для комплексу $\text{Mo}(\text{NPh})\text{Cl}_5^{2-}$, що зазвичай реєструється як Δg за одноактної зміни донорного оточення ($\text{Cl} \rightarrow \text{N}$) у площині координаційної сфери Mo(V) , та прояв НТВ у вигляді дублету з $a^P = 5,4$ е, спричиненої пониженням цупкості хелатного металоциклу у відзначеній послідовності залучених реагентів.

Зважаючи на схильність, що стимулюється комплексоутворенням з Mo(V) , обох аміногруп гуанідину до відщеплення йонів Гідрогену з формуванням фрагменту $=\text{C}(\text{NH})_2(\text{R}^{2-})$, спостереженням за спектрами ЕПР після повної витрати у взаємодії вихідних $[\text{MoOX}_4\text{ДМФА}]^-$ (де $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) та проміжних галогенідовмісних форм Mo(V) виникнення та послідовне зростання інтегральних інтенсивностей ліній з $g_0^{\text{I}} = 1,940$, $g_{\parallel} = 1,925$, $g_{\perp} = 1,957$ та $g_0^{\text{II}} = 1,931$, $g_1 = 1,901$, $g_2 = 1,939$, $g_3 = 1,952$ можна інтерпретувати як утворення комплексів аксіально симетричних $[\text{MoOR}_2\text{Solv}]^-$ і пентагонально-біпірамідальних $[\text{MoOR}_3]^{3-}$ з трьома нееквівалентними бідентатними лігандами 1,1'- R^{2-} .

Правомірність уявлень, сформованих через узагальнення результатів мірянь ЕПР, підтверджується стереохемічно-спрямовано організованим, з дотриманням концентраційних стехіометричних та інших специфічних параметрів реакційного середовища комплексоутворенням Mo(V) з широким колом 1,1'-нітрогенвмісних реагентів з функціональними групами на основі різних елементів.

Тестування взаємодії продукту конденсації нафталальдегіда та рубіановодневої кислоти з $\text{MoOCl}_4\text{ДМФА}^-$ виявило, що в реакції з уні-

кальною внутрішньомолекулярною структурою, — псевдоароматичним циклом, — атомами, які формують координаційну сферу Мо(V), стають атоми Нітрогену. Для порівняння з дослідним значенням $g_0 = 1,937$ залучено параметри ЕПР модельних сполук $\text{MoO}(\text{dipy})_2\text{Cl}^{2+}$ (1,936), $\text{MoO}(\text{tdt})_2\text{Solv}^-$ (2,004), $\text{MoO}(\text{o-ATФ})_2^-$ (1,970).

3.11. Формування N-, S-донорного оточення Мо(V)

Шестикоординовані комплекси з бідентатними сульфурвмісними лігандами стали об'єктом низки досліджень і умовно розділені на групи з врахуванням аліфатичної й ароматичної визначальної структури основи [8]. Інтерес до вивчення їх зріс після того, як методом рентгеноструктурної аналізи було показано, що нейтральні комплекси Re, Mo, W, V мають структуру тригональної призми та легко піддаються реакціям електронного переносу, за яких конфігурація залишається незмінною.

Сpektри ЕПР Мо(V) з атомовим сульфуровим оточенням не виявляють ДНТС. Щоб одержати додаткову інформацію, замінено один з атомів Сульфуру у ліганді на атом Нітрогену N^{14} ($J = 1$) і методом ЕПР досліджено о-амінотіофеноляти Мо(V), а також, як інформаційно показові, сполуки Cr(V) (табл. 2; рис. 2, 3). Попередньо відомо, що утворення комплексів Ніклю з о-АТФ відбувається з відщепленням атомів Гідрогену тіо- й аміногрупи.

В спектрах ЕПР має виявлятися не менше 44 (11×4) ліній для $[\text{Mo}(\text{o-ATФ})_3]^-$ і 15 (5×3) ліній ДНТС для $[\text{Mo}(\text{matph})_3]^-$, оскільки тільки дві аміногрупи з трьох можна вважати еквівалентними.

ТАБЛИЦЯ 2. Параметри спектрів ЕПР амінотіофенолятних комплексів Мо(V) і Cr(V).³

Комплекс		Параметер					
Метал	Аденд	g	a^{H}, e	a^{N}, e	a^{P}, e	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$
Мо(V)	o-atph	1,988	—	—	—	$g_1 = 2,005$ $g_2 = 1,994$ $g_3 = 1,980$	
Мо(V)	o-matph	1,985	—	—	—	1,969	1,994
Мо(V)	o-atph, <i>bc, ddc</i>	1,991	2,5	5,0	—	1,979	2,002
Мо(V)	o-atph, <i>ddph</i>	1,993	2,2	4,4	30	1,980	2,014
Мо(V)	o-matph, <i>bc, ddc</i>	1,987	—	2,8	—	1,971	2,000
Cr(V)	o-matph	1,987	—	2,8	—	1,985	
Cr(V)	o-matph, <i>bc, ddc</i>	1,987	2,5	5,0	—	1,987	

Примітка: o-atph — о-амінотіофенол, o-matph — о-метиламінотіофенол, *bc* — бутилксантогенат, *ddc* — діметилдітіонкарбомінат, *ddph* — діетилдітіофосфат.

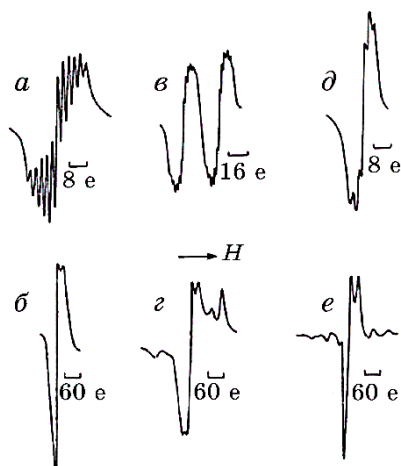


Рис. 2. Спектри ЕПР різнолігандних комплексів Mo(V) в толуолі: *a* — Mobic(o-atph)_2 , 293 К, *б* — 77 К; *в* — Moddph(o-atph)_2 , 283 К, *г* — 77 К; *д* — Mobic(matph)_2 , 213 К, *е* — 77 К.⁴

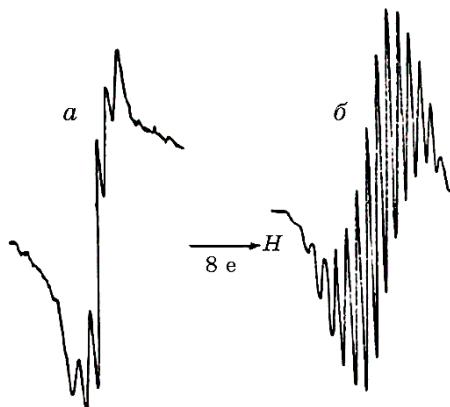


Рис. 3. Спектри ЕПР *matph* комплексів Cr(V) : *a* — $[\text{CrO(matph)}_2]$ в ДМФ, 185 К; *б* — CrKSC-(matph)_2 в толуолі, 293 К.⁵

Природньо, що замість таких розщеплень спостерігаються огинальні з $\delta H \cong 14$ е для комплексу Mo(V) з *o-atph* і з $\delta H \cong 11$ е для комплексу Mo(V) з *matph*.

Для Хрому важко очікувати конфігурацію тригональної призми. Спостережувану у спектрі ЕПР толуоловому розчину комплексу Cr(V) з *matph* ДНТС з 5 ліній можна віднести тільки за рахунок розщеплення від двох еквівалентних атомів ^{14}N аміногруп МАТФ. Оскільки комплекс має заряд, можна припустити, що, як і у випадку $\text{CrO}[(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH})]^-$, Cr(V) з *matph* утворює сполуку

$\text{CrO}[(\text{SN}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3)]^-$. ДНТС з 15 ліній і відповідним розподілом інтенсивностей, яка спостерігається у толуолових розчинах різнолігандних комплексів Cr(V) з *matph* та *bc* і *ddc*, пояснюється тим, що розщеплення зобов'язане двом еквівалентним аміногрупам. Нульовий заряд комплексу та поява 15 ліній тільки в присутності *bc* і *ddc* доводить, що різнолігандний комплекс Cr(V) з *matph*-(*ddc*, *bc*) є шестикоординованим. Якщо прийняти тригонально-призматичну координацію, то, на відміну від експериментально спостережуваної, ідентифікувалася б ДНТС з відношенням інтенсивностей компонентів 1:1:1:2:2:3:3:3:2:2:1:1:1. Порівняння ДНТС шестикоординованих комплексів Cr(V) і Mo(V) з *matph*-(*bc*, *ddc*) також унеможливорює припускати тригональну призму у випадку координаційної сфери Хрому.

Рентгеноструктурна аналіза синтезованих комплексів Cr(V) і Mo(V) з о-амінотіофенолом (*o-atph*) і метил-о-амінофенолом (*matph*) виявила, що у комплексі $\text{Mo}(\text{o-atph})_3^0$ атоми Сульфуру утворюють основу тригональної призми і віддалі між ними скорочені, тим самим розширено клас сполук в яких реалізуються нековалентні взаємодії S...S.

Спектри ЕПР комплексів Mo(V), *o-atph* і *matph* у ДМФА за 295 К описуються ізотропним спіновим Гамільтонієм. За 77 К у розчині системи *a-atph* Mo(V)-лінія від парних ізотопів набуває форму, характерну для ромбічної симетрії. Відповідний анізотропний спектр з *matph* Mo(V) описується спіновим Гамільтонієм для аксіальної симетрії (табл. 2).

Спектри ЕПР від парних ізотопів Mo різнолігандних *bc*-, *ddc*-*o-atph* комплексів Mo(V) в толуолі за 293 К містять 11 еквідистантних ліній зі співвідношенням інтенсивностей 1:2:3:4:5:6:5:4:3:2:1 (рис. 2). Заміна *bc* і *bbc* на *bbph* приводить до подвоєння числа компонент спектру за рахунок розщеплення через взаємодію з ядром атома Фосфору ^{31}P ($I = 1/2$) (рис. 2). На рисунку 2, б і г наведено спектри ЕПР цих сполук у заморожених розчинах (77 К). Вони описуються спіновим Гамільтонієм для аксіальної симетрії. Із заміною протону аміногрупи *o-atph* на метильну групу замість 11-компонентної лінії Mo(V) з *bc*-, *ddc*-*o-atph* у розчинах комплексів Mo(V) з *matph* за 213 К спостерігається лінія з 5-компонентною ДНТС (рис. 2). За 77 К толуолові розчини системи Mo(V) з *КС*-, *ddc*-*matph* демонструють спектри ЕПР для аксіальної симетрії (рис. 2, е). У таблиці 2 наведено параметри ізотропних і анізотропних спектрів різнолігандних комплексів. У ДМФА за 185 К спектр ЕПР комплексу Cr(V) з *matph* парних ізотопів Хрому ($I = 0$) розщеплюється на 5 ліній (рис. 3). За 77 К спектр залишається ізотропним, але ДНТС не виявляється.

Спектри ЕПР різнолігандних комплексів Cr(V) з *matph* та *bc* і *ddc* у толуолі за 293 К складаються з інтенсивної лінії від парних ізото-

пів Cr і чотирикомпонентної НТС від непарного ізотопу. З пониженням температури до 213 К центральна лінія розщеплюється на 15 еквідистантних ліній з приблизним співвідношенням інтенсивностей 1:6:17:32:48:64:77:84:77:64:48:32:17:6:1 (рис. 3, табл. 2).

ДНТС з 11 ліній у спектрах ЕПР комплексів Mo(V) з *bc*-, *ddc*-, *ddph*-o-atph з наведеним вище співвідношенням інтенсивностей можна пояснити взаємодією неспареного електрона Mo(V) з ядрами ^{14}N і ^1H двох еквівалентних аміногруп о-АТФ. ДТС з 5 ліній, яку було виявлено у комплексах Mo(V) з *bc*-, *ddc*-matph, зобов'язана розщепленню від двох еквівалентних атомів Нітрогену аміногруп matph. Нульовий заряд різнолігандних комплексів (толуолові розчини) і поява дублета від ^{31}P доводять, що хелатний вузол з *bc*, *ddc*, *ddph* бере участь у формуванні координаційної сфери Mo(V) у сполуках з o-atph і matph.

Через взаємодію $\text{MoOCl}_4\text{Solv}^-$ з дитизоном(N, S) утворюються комплекси $[\text{MoOCl}_2(\text{N}, \text{S})\text{Cl}]^-$ з $g_0 = 1,967$, a_0^{N} (триплет) = 4,4 е та $[\text{MoO}(\text{N}, \text{S})_2\text{Cl}]$ з $g_0 = 1,986$, a_0^{N} (квінтет) = 1,87 е.

3.12. Взаємодія Молибдену(V) з дитіолами

Методами електронної, ІЧ- і ЕПР-спектроскопії та з використанням рН-потенціометричного титрування досліджено взаємодію Mo(V) з дитіолами (H_2R -хіноксалін-2,3-дитіол, H_2QS_2 , 3,4-димеркаптотолуол, H_2tdt) в неводних середовищах у присутності різних ацидолігандів із залученням MoR_3 і Mo_2R_5 . Визначено умови утворення комплексів у розчині: MoOX_3RH^- , $\text{MoOX}_2\text{RSolv}^-$, MoOXYRSolv і $\text{MoOXR}(\text{RH})^-$, де $X = \text{N}^{3-}$, NCS^- , NCS^+ , Cl^- , I^- , меркаптид-йон (AS^-), $\text{Y} = \text{Solv}$, HSO_4^- , а також $\text{MoOR}(\text{RH})^{2-}$, $\text{MoOR}(\text{RH})\text{R}^{2-}$, $\text{MoOR}_2\text{RH}^{2-}$, MOR_3^{3-} [8].

У спектрах ЕПР розчинів систем $\text{MoOX}_4^- - \text{H}_2\text{R} - \text{Solv}$ поряд з лінією вихідного комплексу $\text{MoOCl}_4\text{ДМФА}^-$ ($g_0 = 1,949$) спостерігається поява лінії з $g_0 = 1,974$, а із зменшенням $[\text{Mo(V)}]$, а значить і $[\text{Cl}^-]$, — також лінії з $g_0 = 1,968$. У НМРА з додаванням H_2QS_2 спостерігається перетворення $\text{MoOCl}_4\text{НМРА}^-$ ($g_0 = 1,949$) і $\text{MoOCl}_3(\text{НМРА})_2$ ($g_0 = 1,942$) у форми з $g_0 = 1,974$ і 1,968 відповідно (рис. 4, а). З нагріванням $\text{MoOCl}_3(\text{ДМФА})_2$ або MoCl_5 у H_2SO_4 відбувається видалення HCl з утворенням кінцевого продукту $\text{MoO}(\text{HSO}_4)_5^{2-}$ (табл. 3). Із введенням H_2QS_2 домінувальними стають форми з $g_0 = 1,974$ і 1,968. За 77 К спектри розчинів є анізотропними й описуються спін-Гамільтонієм для аксіальної симетрії (табл. 3). Форму з $g_0 = 1,974$ у системі з дитіолом ідентифіковано за семикомпонентною ізотопною ДНТС як $\text{MoOCl}_2\text{dt}^-$. Наявність за 77 К семикомпонентної ДНТС в області $g_{\perp}$ ($a_{\perp}^{\text{Cl}} = 10$ е) для форми з $g = 1,975$ і чотирикомпонентної ДНТС у разі $g = 1,968$ ($a_{\perp}^{\text{Cl}} = 13$ е) (рис. 4, б, 1, 2, 4), а також пониження значення g -тензора зі зменшенням вмісту хло-

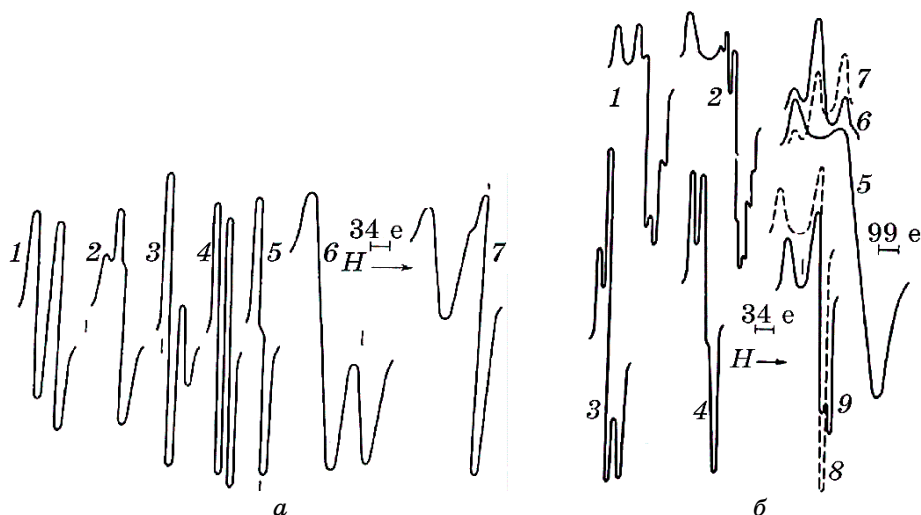


Рис. 4. Спектри ЕПР розчинів дитіолатних комплексів Mo(V). $T = 295$ К (а) і $T = 77$ К (б). $[Mo(V)] = 0,01$ мол/л. (а) 1 — $MoOCl_4DMFA + MoOCl_2RDMFA$; 2 — $MoOCl(HSO_4) \cdot RHSO_4^{2-} + MoOClR(RH)^- + MoOCl_2R(HSO_4)^{2-}$; 3 — $MoOCl_2RDMFA^- + MoOR(RH)^{2-}$; 4 — $MoOR(RH)^{2-} + MoOR_2DMFA^-$; 5 — $MoOR_2DMFA^- + MoR_3^-$; 6 — $MoOI_4AN^- + MoOIR(RH)^-$; 7 — $MoOI_4AN^- + MoOIR(RH)^- + MoOR_2AN^-$. (б) 1 — $MoOCl(HMPA)RHMPA^-$; 2 — $MoOCl_2R(HSO_4)^{2-}$; 3 — $Mo_2dt_5 + HMPA$; 4 — $MoOR^{2-} + MoR^{3-}$, pH = 12,2; 5 — $MoOI_4AN^-$; 6, 7 — $MoOI_4AN + MoOI_2RAN^- + MoOIR(RH)^-$; 8 — $MoOR(RH)^{2-}$ (HMPA); 9 — $MoOR(RH)R^{2-}(Py)$.⁶

рид-йонів у розчинах і величина $\Delta g = 0,009$ дають змогу віднести лінії, що спостерігаються в спектрах ЕПР, комплексам $MoOCl_2QS_2DMFA^-$ і $MoOCl(HSO_4)QS_2HSO_4^{2-}$, до складу яких H_2QS_2 входить як бідентатний ліганд.

Із введенням Mo_2dt_3 і Mo_2tdt_5 у HMPA в спектрах ЕПР спостерігається лінія з $g = 2,003$. За 77 К спектр ЕПР представляє суперпозицію двох ліній (рис. 4, б) аксіальної симетрії з $g_{\parallel} > g_{\perp}$ і $g_{\parallel} < g_{\perp}$ (табл. 3).

Передумова, що для $Mo_2dt_3^-$ $g_{\parallel} < g_{\perp}$, спростила розшифрування складного спектру, оскільки домінування форми з $g_{\parallel} > g_{\perp}$ із введенням до реакційної суміші HMPA свідчить про перетворення $MoR_3^- + O^{2-} \leftrightarrow MoOR_2^- + R^{2-}$.

Збільшення концентрації H_2QS_2 в системах $MoOCl_3^- - H_2QS_2 - DMFA$ та $MoR_3(Mo_2R_5) - H_2QS_2 - DMFA$ приводить до утворення форми з $g_0 = 1,993$.

Оскільки параметри ЕПР комплексів Mo(V) істотно залежать від числа та природи донорних атомів, для уточнення уявлення про комплексоутворення Mo(V) з дитіолами вивчено системи з іншими ацидолігандами: N_3^- , NCS^- , NCS_2^- , I^- . Крім ліній з $g_0 = 1,936$ і $1,970$, що належать псевдогалогенідним комплексам $MoOX_5^{2-}$ і $MoOX_2R^-$,

ТАБЛИЦЯ 3. Параметри ЕПР дитіолатних комплексів Мо(V).⁷

Комплекс	g_0	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$
MoOCl ₄ Solv ⁻	1,949	1,970	1,937
MoOI ₄ Solv ⁻	2,063	2,275	1,954
MoO(HSO ₄) ₅ ²⁻	1,920	1,883	1,938
MoO(HMPA) ₅ ³⁺	1,920	1,865	1,949
MoO(SA) ₄ Solv ⁻	1,985	2,018	1,962
MOOC1 ₂ RSO1V ⁻	1,975	2,014	1,953
MoOI ₂ RSolv ⁻	2,032	2,189	1,957
MoO(NCSe) ₂ RSolv ⁻	1,970		
MoOCl(HMPA)RHMPA ⁰	1,968	1,998	1,950
MoO(NCS)(HMPA)R ⁰	1,964		
MoOClRRH ⁻	1,985		
MoO(N ₃)RRH ⁻	1,980		
MoOIR(RH) ⁻	2,012	2,087	1,975
MoOR(SA) ₂ ²⁻	1,993		
MoOR(RH) ²⁻ (DMFA)	1,993	2,030	1,975
MoOR(RH)R ²⁻ (Py)	1,993		$g_1 = 2,020$ $g_2 = 1,985$ $g_3 = 1,971$
MoOR ²⁻	2,003	2,010	1,998
MoR ³⁻	2,008	1,989	2,019

спостерігаються неідентифіковані раніше лінії з $g_0 = 1,980$ і $1,993$ (табл. 3).

Цікаве явище спостерігається в системі MoOI₄⁻–MoOR₃(Mo₂R₅)–AN (крім зазначених компонентів, зважаючи на відмінності донорної активності лігандів, в системі знаходився надлишок NaI). За 295 К в спектрах ЕПР серії розчинів з постійною концентрацією MoOI₄⁻ і змінним вмістом дитіолату Молибдену відбувається зменшення інтенсивності сигналу йодидного комплексу ($g_0 = 2,063$) і зростання інтенсивності ліній з $g_0 = 2,012$ і $2,004$ (рис. 4, а, б, 7). В охолоджених розчинах, що містять надлишок MoOI₄⁻ по відношенню до дитіолату Молибдену, поряд із зазначеними спостерігається анізотропна лінія (рис. 4, б, 5–7), для якої показано більш інформативну частину спектру в області $g_{\parallel}$, описувана спін-Гамільтонієм для аксіальної симетрії (табл. 4) і зумовлена утворенням MoOI₂R⁻. Для розуміння ефекту необхідно враховувати не стан рівноваги, а кінетику процесу комплексоутворення. Відомо, що йодид-йон є нуклеофільним реагентом, оскільки реагує швидко, хоча стійкість утворених ним сполук може бути меншою, ніж стійкість сполук, утворених іншими реагентами. В умовах швидкого охолодження

ТАБЛИЦЯ 4. Параметри ЕПР різнолігандних дитіолатних комплексів Мо(V).⁸

Комплекс	g_0	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	
$[\text{MoOR}_2\text{v}]^-$	2,003	2,010	1,998	
$[\text{MoO}(\text{dtc})_3]^0$	1,972	1,989	1,964	
$[\text{MoO}(\text{dtpH})_2(\text{HSO}_4)]^0$	1,979	$g_{\parallel} \approx g_{\perp} = 1,980$		
	$p_{a0} = 0,72 \text{ мТл}$			
MoR_3^-	2,008	1,989	2,019	
$[\text{MoOR}(\text{dtc})\text{Solv}]^0$	1,989	$g_1 = 1,974$	$g_2 = 1,985$	$g_3 = 2,005$
$[\text{MoOR}(\text{dlplv})\text{Solv}]^0$	1,989	$g_1 = 1,973$	$g_2 = 1,986$	$g_3 = 2,007$
$[\text{MoOR}(\text{butc})\text{Solv}]^0$	1,989	$g_1 = 1,973$	$g_2 = 1,985$	$g_3 = 2,006$
$[\text{MoOR}(\text{dtc})_2]^-$	1,979	1,992	2,019	
$[\text{Mo}(\text{tdt})_2\text{dtplv}]^0$	2,000	$g_1 = 1,974$	$g_2 = 2,002$	$g_3 = 2,027$
	$p_{a0} = 2,6 \text{ мТл}$			
$\text{Mo}[(\text{tdt})_2\text{dtc}]^0$	2,001	$g_1 = 1,975$	$g_2 = 2,003$	$g_3 = 2,028$
$[\text{Mo}(\text{tdt})_2\text{butc}]^0$	1,999	$g_1 = 1,976$	$g_2 = 2,003$	$g_3 = 2,026$
$[\text{Mo}(\text{abt})_2\text{dtc}]^0$	1,991	1,974	2,002	
$[\text{Mo}(\text{abt})_2\text{dtplv}]^0$	1,993	1,980	2,001	
$[\text{Mo}(\text{abt})_2\text{butc}]^0$	1,991	1,978	2,000	
$[\text{Mo}(\text{abt})_3]^-$	1,988	$g_1 = 2,005$	$g_2 = 1,990$	$g_3 = 1,975$
$[\text{MoR}_2(\text{RcuSCN})]^-$	2,001	2,016	1,991	
	$\text{Cu}_{a0} = 0,6 \text{ мТл}$			
$[\text{Mo}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{dtc}]^0$	2,000			

розчину входження йодид-йонів до координаційної сфери Мо(V) фіксується. З подальшим введенням у систему дитіолу Мо(V) існує у вигляді форми з $g_0 = 1,993$.

За взаємодії $\text{MoO}(\text{HMPA})_5^{3+}$ (табл. 3) з H_2QS_2 спостерігається форма з $g_0 = 1,993$, тобто оксигенвмісний ліганд і H_2QS_2 не утворюють різнолігандного комплексу, хоча з галогенід- або псевдогалогенід-йонами різнолігандні дитіолатні комплекси формуються.

В спектрах ЕПР розчинів систем $\text{MoOCl}_4\text{Solv}^-$ з H_2QS_2 або H_2tdt в інтервалі рН 1,2–5 спостерігається лінія з $g_0 = 1,975$, характерна для $[\text{MoOCl}_2\text{RCl}]^{2-}$. Підвищення рН до 5–8,5 супроводжується заміщенням ще двох атомів Хлору атомами Сульфуру H_2QS_2 , який входить в площину координаційної сфери як монодентатний ліганд з утворенням $\text{MoOQS}_2(\text{HQS}_2)^-$ ($g_0 = 1,993$). Представляло інтерес порівняти властивості виявленого комплексу та комплексу, що містить в координаційній сфері Мо(V) моно- та бідентатний сульфурвмісні ліганди. Вивчення системи $\text{MoOCl}_4^- - \text{RSH}$ –Ру методом ЕПР показало, що в комплексі MoOCl_4^- відбувається послідовне заміщення хлорид-йонів меркаптид-йонами з утворенням $\text{MoO}(\text{RS})_4^-$.

Як видно, дитіолатний комплекс з $g_0 = 1,993$ існує в системах з різноманітними конкурувальними лігандами. Його утворення відбувається і за взаємодії H_2R з $[MoO(RS)_4Solv]^-$ ($g_0 = 1,985$) і $MoO(R)_2^-$, в складі якого ліганд є бідентатним. Розрахунок за емпіричним правилом адитивної зміни параметрів ЕПР різнолігандних комплексів з моно- і бідентатними лігандами, враховуючи умови їх утворення, дає підстави вважати, що склад сполуки з $g_0 = 1,993$ відповідає формулі $MoOR(RH)_2^-$, а форми з $g_0 = 1,985, 2,012, 1,980$, що знайдені в системах з хлорид-, йодид і псевдогалогенід-йонами відповідно, є комплексами $MoORX(HR)^-$, де $X = Cl^-, I^-, N_3^-, NCS^-, NCS_2^-$. Утворення комплексу $MoOX_3RH^-$ ($g_0 = 1,944$) тільки в присутності псевдогалогенід-йонів пов'язане з високою донорною активністю останніх.

Вивченням спектрів ЕПР розчинів за 77 К, що містять $MoOR(RH)_2^-$, виявлено дві форми, лінії яких описуються спіновим Гамільтонієм для аксіальної та ромбічної симетрій (рис. 4, б, 8, 9; табл. 3). Перша з них, виявлена в середовищі НМРА, переходить в другу із введенням у систему етилату Натрію. Послідовність появи ліній в умовах зростання рН і параметри ЕПР за 295 К і 77 К (табл. 3) вказують на трансформацію $MoO(QS_2)_2Solv^-$ у $MoO(QS_2)_3Solv^{3-}$ ($g = 1,980$), координаційна сфера якого може являти собою пентагональну біпіраміду, в площині якої знаходиться п'ять атомів сульфідного Сульфуру від двох нееквівалентних екваторіяльно розташованих бідентатних лігандів і одного, координованого також в аксіальній позиції, що й приводить до зменшення значення g_0 . Таким чином, реальною є низка перетворень:



За рН > 12 спостерігається поява лінії з $g_0 = 2,008$ ($Mo(QS_2)_3^-$), що свідчить про заміщення аксіального оксид-ліганду.

На підставі вимірів інтенсивності та врахування ширини ліній у спектрах ЕПР розраховано діаграму розподілу $Mo(V)$ між парамагнетними формами в залежності від рН (рис. 1, б).

Порівнюючи параметри ЕПР комплексів $MoO(унітіол)_2^-$ ($g_0 = 1,999, g_{\parallel} = 2,046, g_{\perp} = 1,974, g_0^* = 1,998$) і $MoO(толуол-3,4-дітіол)_2^-$ ($g_0 = 2,003, g_{\parallel} = 2,0410, g_{\perp} = 1,982, g_0^* = 2,002$), слід відмітити різницю внесків ароматичних та аліфатичних фрагментів реагентів у електронну структуру відповідних комплексів.

Для конформаційно лабільного дитіолу $Ph(CH_2SH)_2$ взаємодія $MoOCl_4Solv^-$ у ДМФА супроводжується концентраційно залежною динамічною суперпозицією сигналів у спектрах ЕПР з послідовною зміною значень $g_0 = 1,949, 1,959, 1,969, 1,979, 1,989$, що свідчить про відсутність хелатного ефекту у зв'язуванні ліганду за умовно довільного послідовного заміщення хлоридних лігандів.

За часткового заміщення хлорид-йонів у $\text{MoOCl}_4\text{Solv}^-$ виявлено комплекс $[\text{MoOCl}_2(\text{S}_2\text{AsR}_2)\text{Solv}]^-$ з параметрами: $g_0 = 1,967$, $g_1 = 2,013$, $g_2 = 1,947$, $g_0^* = 1,966$, $a_0^{\text{Mo}} = 51$ е, $a_0^{\text{As}} = 43$ е, $a_0^{\text{Cl}} = 8$ е та комплексу $\{\text{MoOCl}_2[\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{Se})_2]\text{Solv}\}^-$, що характеризується триплетом септетів з $g_0 = 1,953$, $a_0^{\text{Mo}} = 52$ е, $a_0^{\text{Cl}} = 2,5$ е, $a_0^{\text{Se}} = 30$ е.

3.13. Генеза структур 1,1'-дитіолатів Молибдену(V)

Для з'ясування хемізму утворення, стереохемії та стану 1,1'-дитіолатів Мо(V) систематично вивчено продукти взаємодії у системах $\text{Mo(V)OX}_4 - n\text{Solv}n^{-1} - \text{HL} - \text{Solv}$, де $X = \text{Cl}^-$, NCS^- , HSO_3^- , $L = \text{dtc}^-$, butc^- і dtph^- йони, $\text{Solv} = \text{AN}$, толуол, Ру, ДМФА, сірчана кислота [15].

За взаємодії MoOX_4Solv у ДМФА із зростаючим вмістом dtc^- , butc^- і dtph^- у спектрах ЕПР розчинів поряд з лінією вихідних форм спостерігається послідовна поява та збільшення інтенсивності низки ліній. Наявність ДНТС від ядер ^{31}P , ^{35}Cl або ^{14}N , значення анізотропних параметрів свідчать про утворення різнолігандних комплексів Мо(V), в тому числі й площинно п'ятикоординаних (рис. 5, III–V, VII).

Незалежно від природи 1,1'-дитіолату, значення параметрів ЕПР утворюваних тетрагонально-викривлених октаедричних різнолігандних комплексів, які містять у площині координаційної сфери

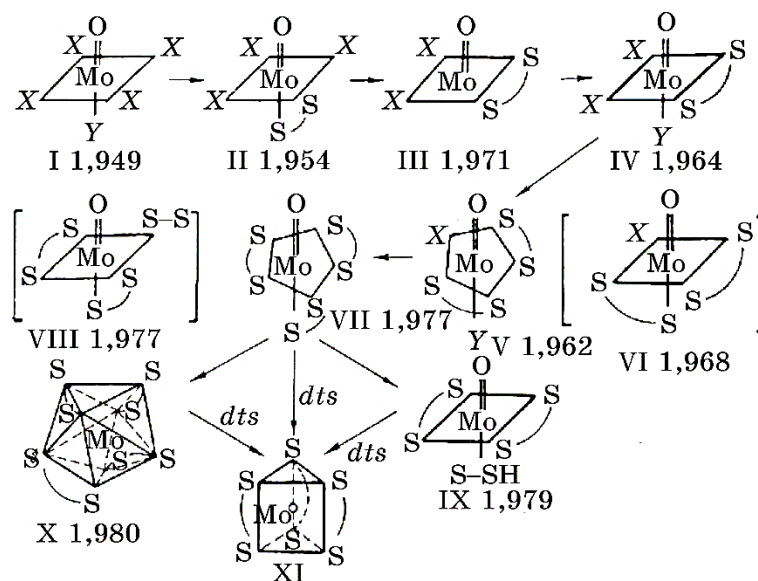


Рис. 5. Послідовність входження 1,1'-дитіолат-йонів у координаційну сферу Молибдену.⁹

один 1,1'-дитіолат-йон, моно- або бідентатно координований, знаходяться у відповідності з правилом адитивного внеску донорних атомів відзначених лігандів.

У сірчаній кислоті за взаємодії $\text{MoO}(\text{HSO}_4)_5^{2-}$ з dtphNa виявлено комплекс з $g_0 = 1,978$ і $a_0^P = 6,3$ е. За 77 К сигнал залишається ізотропним: $g_{\parallel} \approx g_{\perp} = 1,978$. Для комплексів, що утворюються в системах з йонами інших реагентів і мають схематичний склад IX, $g_0 = 1,978$. Підтвердженням знаходження у площині комплексу двох еквівалентних бідентатних лігандів є наявність у спектрах ДНТС, що виникає у вигляді триплету за взаємодії неспареного електрона з ядрами двох атомів Фосфору ($J = 1/2$). Значення Pa_0 визначається формою дитіофосфатного ліганду, що координується. Для IX, утвореного на поверхні MoO_3 , знайдено $^Pa_0 = 4,0$ е. Збіг значень g_0 вказує на ідентичність найближчого оточення Mo(V) у зазначених комплексах (4S). Виявлену різницю значень Pa_0 можна зрозуміти, враховуючи можливість мезомерного перетворення дитіофосфат-йону $R_2\text{PS}_2^{2-} \leftrightarrow R_2\text{P}^-\text{S}_2$. Дійсно, в спектрах ЯМР ^{31}P диметилформамідного (форма XII) і сірчанокислого розчинів dtphNa (форма XIII) спостерігаються сигнали з $\delta = 118,9$ і $110,8$ м.ч. відповідно.

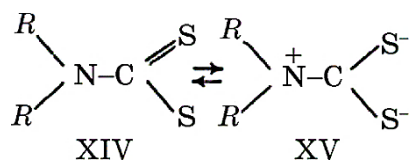
Відхил розрахованих величин g_0 від експериментальних для комплексів, що утворюються з 1,1'-дитіолами, виникає через невідповідність уявлень про перебіг заміщення лігандів у координаційній сфері Mo(V) реальним процесам. Зазвичай розглядалася схема заміщення лігандів у комплексах з шестикоординованим центральним атомом, включеним у спотворений за рахунок приєднання короткозв'язаного оксидоліганду октаедр. Для Mo(V) недостатньо вивчено сполуки, утворення яких пов'язане зі збільшенням координаційного числа. Підставою цьому слугують результати рентгеноструктурної аналізи, які вказують на бідентатність всіх 1,1'-дитіолатолігандів у складі комплексів. В комплексах MoOL_3^0 це можливе за координаційного числа, рівного семи. Розрахунки енергії міжлігандного відштовхування для сполуки типу $[E(\text{бідентатний ліганд})_3(\text{монодентатний ліганд})]$ вказують на наявність комплексів, які містять ліганди, схильні утворювати чотиричленний цикл, у трьох конфігураціях.

Наявність заряджених монодентатних лігандів (у комплексах, що вивчаються, це — O^{2-}) може сприяти утворенню пентагональної біпіраміди, в якій у площині комплексу MoOdtc_3 знаходяться два нееквівалентних бідентатних ліганди: один з них пов'язаний з центральним атомом більш симетрично, ніж інший. Для дитіофосфатних лігандів ця асиметрія зростає із скороченням одного із зв'язків і може привести у граничному випадку до виявлення ДНТС тільки від одного атома ^{31}P , а далі — до некоректного висновку про входження в площину комплексу лише одного бідентатного ліганду. Тепер є всі підстави вважати комплекси складу MoOL_3 з

$g_0 = 1,972$ ізоморфними MoOdtc_3 , NbOdtc_3 , VOdtc_3 і MoNdte_3^- і такими, що мають структуру пентагональної біпіраміди, а для опису структурних перетворень у вивчених системах можна запропонувати схему на рис. 5.

У випадку комплексу V має виявлятися ДНТС тільки від одного бідентатного ліганду та галогенід- або псевдогалогенід-йону, що підтверджується експериментально. Зростання концентрації L^- приводить до заміщення ліганду X^- у комплексі V і переходу до форми VII. Зменшення значення g_0 цих комплексів у порівнянні з g_0 для гіпотетичних форм VI і VIII викликано зменшенням ковалентності зв'язку металу з одним із лігандів внаслідок збільшення його довжини. Подальше зростання концентрації dte^- приводить до утворення форми $\text{MoL}_4^+(X)$, в якій атоми, що координуються, розташовані у вершинах додекаедру. Збільшення значення g_0 до 1,980 з переходом від VII до X пояснюється заміщенням кратнов'язаного оксидного ліганду.

У H_2SO_4 комплекси VII, IX та X легко переходять у діамagnetну сполуку, яка характеризується звичайним для тригонально-призматичних трис-1,2-дитіолатних комплексів $\text{Mo(W, Re, U)}(\text{VI})$ вбиранням у видимій області спектру. Квантово-хімічні розрахунки показують, що виявлені переходи відносяться до внутрішньолігандних, локалізовані на атомах Сульфуру і тому мало залежать від природи атома металу та структури інших функціональних груп дитіолатних лігандів. Аналогічний ефект спостерігається і для dte^- , за участю у комплексоутворенні форми XV — продукту відомої у середовищі H_2SO_4 рівноваги:



На підставі одержаних даних комплекс XI можна представити у вигляді $[\text{Mo}(dte)_3][\text{H}_2\text{SO}_4]_3$. Висновки про склад, будову комплексу та стан ліганду у реакційному середовищі й координаційній сфері підтверджуються даними ЯМР ^{13}C . В спектрах ЯМР ^{13}C $\text{Na}dte$ у dmf і H_2SO_4 спостерігаються лінії з $\delta = 209,0$ і $145,2$ м.ч. відповідно, що свідчить про перехід $(\text{XIV}) \leftrightarrow (\text{XV})$. Сполук відзначеного типу аніони dtp^- і $bute^-$ не утворюють внаслідок малої вірогідності існування в описаних умовах мезомерної форми типу (XV).

Сукупність одержаних даних вказує на схожість складу та будови сполук Mo(V), які утворюються з однотипними, за донорною активністю, стеричним фактором і схильністю реагентів до мезомерного перетворення лігандами, а також природою міжлігандної взаємодії та можливістю перебігу окиснювально-відновної реакції за участю металу.

Внесок компонент електронної структури лігандів у підсумкову картину розподілення електронної густини між складовими координаційної сфери однотипних сполук Мо(V) визначається особливостями вихідного стану реагентів і, наприклад, у випадку $O=(Ph)=CS_2^{2-}(R^{2-})$ та $(NC)_2C=CS_2^{2-}(R^{2'})$ для $[MoOR_2DMFA]^-$ та $[MoO'R_2DMFA]^-$ істотно відрізняються та становлять $g_0 = 1,978$, $g_{||} = 1,991$, $g_{\perp} = 1,972$ та $g_0 = 1,979$, $g_{||} = g_{\perp}$ відповідно.

За даними ЕПР спостерігалось й ступеневе заміщення хлоридолігандів йонами MoS_4^{2-} у $[MoOCl_4DMFA]^-$ з утворенням $[MoOCl_4(MoS_4)Solv]^-$ ($g_0 = 1,965$) та $[MoO(MoS_4)_2Solv]^-$ ($g_0 = 1,981$), а у випадку L , — диетилдиселенокарбамінат-аніонів, — $[MoCl_2LDMFA]^0$ ($g_0 = 1,979$, $a^{Cl} = 3,5$ е) та $[MoOL_2Cl]^0$ ($g_0 = 2,009$).

Взаємодія $[MoOCl_4Solv]^-$ з $(CN)_2C=CS_2^{2-}$ відзначається еволюцією від тетрагонально викривленого октаедра $MoO[L_1]_2Solv$ ($g_0 = 1,981$) до пентагональної біпіраміди $MoO[L_1L_2L_3]$ ($g_0 = 1,975$) та додекаедра $[MoL_4]Cl^+$ ($g_0 = 1,980$), де L_1L_2 — площинна координація, L_3 — площинно-апикальна, а L_4 — реберна координація ліганду. Параметри ЕПР $[MoL_4]Cl^+$ ($g_x = 1,974$, $g_y = 1,984$, $g_z = 1,980$, $g_0^* = 1,9793$) виявилися чутливими до зміни аніону $[MoL_4]_2Mo_6O_{19}$ ($g_x = 1,989$, $g_y = 1,972$, $g_z = 1,978$, $g_0^* = 1,9707$). Взаємодія $MoOCl_4Solv^-$ з $(NH_4)_2S_3$ завершується утворенням комплексу $MoO(S_3)_3^{2-}$ ($g_{||} = 1,963$, $g_{\perp} = 1,985$, $g_0^* = 1,978$).

Цікаві результати одержано під час дослідження комплексоутворення з 1,1'-лігандами, які формують різноатомове донорне оточення Мо(V): за взаємодії $[(R_2N)_2C=CSSe]^-$ як з $MoOCl_4Solv^-$, так і з $MoOBr_4Solv^-$ виявлено ізомери — продукти міграції донорних атомів за місцями координації: $[MoO(SSeC=CR_2)_2(SSe^*C=CR_2)]$ з $g_0 = 1,989$ і $[MoO(SSeC=CR_2)_2(S^*SeC=CR_2)]$ з $g_0 = 1,997$, де $*$ — аксіально координований атом.

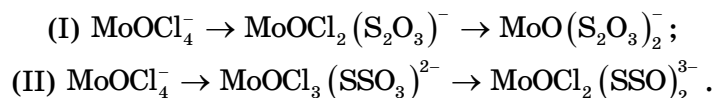
3.14. Тіосульфати Мо(V)

Відома класифікація, що враховує дентатність тіосульфатних лігандів у комплексах, потребувала додаткового обґрунтування та визначення меж застосування. Уривчасті відомості про перетворення електронної структури та зміни реакційної здатності йонів $S_2O_3^{2-}$ за дії різних чинників середовища вимагали уточнення.

Результати систематичних досліджень процесів заміщення площинних лігандів в октаедричних комплексах з утворенням $MoOX_{4-n}X_n'Y$ для моно- (F, Cl, Br, I, OR, SR, NCS $^-$ та ін.) або $MoOX_{4-2n}L_nY$ для бідентатно сульфур- і оксигенвмісних лігандів, які формують чотирочленний металоцикл, вказуючи на інформаційні можливості методу ЕПР, достатні для виявлення тонких особливостей стану тіосульфатних лігандів у координаційній сфері Молібдену(V) [8].

Із введенням у розчин $[\text{MoOCl}_4\text{ДМФА}]^-$ тіосульфату натрію в спектрах ЕПР, крім вихідної форми ($g = 1,949$), спостерігаються послідовна поява та зростання інтенсивності сигналів з $g_0 = 1,953, 1,957, 1,960, 1,969$ відповідно. З огляду на природу донорних атомів ліганду (O^- , $-\text{S}^-$) можна констатувати наступне: кількість форм Молібдену(V), які виникають, характер зміни інтенсивностей ліній і різниці значень g -фактора між ними (Δg) свідчать про приналежність виявлених сполук до різних схем заміщення хлоридних лігандів у координаційній сфері Мо(V). Факт збільшення величини g -фактора нових форм Мо(V) свідчить, як про участь у координації тільки атомів Сульфуру тіосульфатного ліганду, так і про наявність комплексів з одночасним входженням у координаційну сферу Мо(V) атомів Сульфуру й Оксигену ліганду. Зіставлення інкрементів внеску донорних атомів Оксигену ($\Delta g = 0,007$) і Сульфуру ($\Delta g = 0,009$) у порівнянні з аналогічним за будовою та складом оксотетрахлоромолібдато(V)-йонів вказує на утворення комплексів з одним ($g_0 = 1,953$) і двома ($g_0 = 1,957$) бідентатно координованими тіосульфатними лігандами. Оцінка значення g_0 комплексу $\text{MoO}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$, виходячи з даних для аналогічних комплексів, що мають в якості донорних атомів тільки атоми Сульфуру або Оксигену, показує, що g_0 збігається з реально спостережуваним у системі значенням $g_0 = 1,957$.

Одержані дані дають підставу вважати, що комплексоутворення у системі з Мо(V) здійснюється за двома маршрутами згідно зі схемою



Природу форми з $g_0 = 1,969$ можна зрозуміти, беручи до уваги конкурентну здатність лігандів: донорна активність атомів по відношенню до Мо(V) зменшується з переходом від S до O, як і значення g_0 відповідних комплексів. Для уточнення характеру взаємодії Мо(V) з тіосульфат-йонами за даними ЕПР в якості вихідної форми використано також комплекс MoOBr_4^- ($g_0 = 1,996$). Із введенням у розчин $(\text{NH}_4)_2\text{MoOBr}_5^{2-}$ в ДМФА надмірної кількості безводного тіосульфату Натрію спостерігаються послідовна поява та зростання інтенсивності ліній з $g_0 = 1,976$ і $1,957$. Практичний збіг величин $g_0 = 1,957$ для кінцевих продуктів у системах з різними конкуруючими ацидолігандами, природа яких в разі входження їх у координаційну сферу зумовлює відмінності значень g_0 для комплексів аналогічного складу та будови, вказує, що виявлені сполуки є оксо-тіосульфатними комплексами $\text{MoOBr}_2\text{S}_2\text{O}_3^-$ і $\text{MoO}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^-$ з розташованими у площині координаційної сфери бідентатними O-, S-лігандами.

3.15. Різномілігандні комплекси Молибдену(V) з 1,1 - та 1,2-дитіолами

Пошук взаємозв'язку між складом, будовою та хеміко-аналітичними характеристиками 1,1'- та 1,2-дитіолатних комплексів Mo(V), що формуються у різних середовищах, уможливив виявити ряд особливостей процесів утворення та генезу їхніх структур, встановити кореляції між величиною характеристичних спектроскопічних параметрів комплексів і формою лігандів, що координуються, наприклад, у разі їхнього тіон-тіольного перетворення. Особливо відзначаються окиснювально-відновні реакції за участю комплексів, що мають тригональну призматичну конфігурацію поліедра координаційної сфери.

З метою встановлення чинників, які сприяють стабілізації координаційної сфери Mo(V) тригонально-призматичної конфігурації трис-дитіолатів, визначення оптимальних умов утворення та характеристичних властивостей 1,1'- та 1,2-дитіолатів вивчено системи: $\text{MoOX}_5^- - \text{H}_2\text{R} - \text{HL}$, де X^- — F^- , Cl^- , Br^- , HSO_4^- , H_2R — толуол, 3,4-дитіол (*tdt*), хіноксалін-2,3-дитіол (*Qdt*), L^- — *dte*, *bc*, *dtph*, Solv — ДМФА, *ac*, Py; екстракція комплексів з розчинів проводилася толуолом [15]. Вихідними формами Mo(V) слугували, крім зазначених, сполуки MoR_3^0 та MoOL_3^0 . Із введенням у розчин комплексу $[\text{MoOR}_2\text{Solv}]^-$ в ДМФА зростаючої кількості HL поряд з лінією вихідної форми ($g_0 = 2,003$) спостерігається поява та зростання інтенсивності лінії з $g_0 = 1,989$.

Розрахунок за правилом адитивності з використанням параметрів ЕПР комплексів $[\text{MoOR}_2\text{Solv}]^-$ ($g_0 = 2,003$) і $[\text{MoO}(\text{dtph})_2\text{HSO}_4]^0$ ($g_0 = 1,979$), що мають деформовану октаедричну будову, показав, що лінію з $g_0 = 1,992$ зумовлено існуванням різномілігандного комплексу $[\text{MoORLSolv}]^0$, який містить площинні сульфурвмісні ліганди.

Подальше збільшення концентрації HL приводить до перетворення цього комплексу на форму з $g_0 = 1,979$. Таке ж значення g_0 має комплекс, у площині координаційної сфери якого розташовані два бідентатно пов'язані ліганди L^- , а саме, $[\text{MoOL}_2\text{L}'']^0$, де L'' — ліганд у транс-положенні до аксіального Оксигену. Однак припущення про його наявність у цих умовах виявляється безпідставним, оскільки для комплексів складу $[\text{MoOL}_2\text{L}'']^0$ $g_{\parallel} \approx g_{\perp}$, а для зазначеного комплексу $g_{\parallel} > g_{\perp}$ (табл. 4), як було встановлено і для комплексу $[\text{MoOL}_3]^0$, що має конфігурацію пентагональної біпіраміди. Тому умови утворення та значення g -тензора дають підставу вважати, що комплекс з $g_0 = 1,979$ має склад $[\text{MoORL}_2]^-$ і аналогічну $[\text{MoOLL}_2]^0$ будову.

Спостерігати утворення описаних сполук можна і за взаємодії MoOL_3^0 з H_2R . Однак у цьому випадку за надлишку H_2R спостеріга-

ється перехід Молібдену(V) у виявлену раніше форму $[\text{MoOR}(\text{RH})_2]$, яка також має пентагонально-біпірамідальну будову.

Домогтися заміщення кратнов'язаного Оксигену без зміни рН середовища не вдається. Тому вивчено перехід Молібдену(V) у малополярне середовище, сам факт якого свідчить про відсутність заряду у стабілізованих у такій фазі сполук, тобто перенесення відбувається у вигляді $[\text{MoR}_3]^0$, у складі якого ступінь окиснення Молібдену дорівнює шести. Перетворення MoR_3^0 на MoR_3^- за дії дуже слабких відновників, а також наявність різнолігандних комплексів Mo(V) з 1,1'-дитіолат- і о-амінотіофенолят-йонами стали передумовою пошуку умов утворення комплексів складу $[\text{MoR}_2L]^0$. Із введенням в екстракційну систему поряд з H_2R зростаючої кількості НЛ спостерігається перехід MoR_3^0 у $[\text{MoR}_2L]^0$, що зумовило спостереження в спектрах ЕПР зростаючого за інтенсивністю сигналу з $g_0 = 2000$. Анізотропні спектри за 77 К для всіх L^- мають дуже близькі параметри (табл. 4). Про входження до складу виявленого типу комплексів одного ліганду L^- свідчить наявність ДСТС (дублет) від ядра ^{31}P ($J = 1/2$) у разі, коли L^- — дитіофосфат-йон.

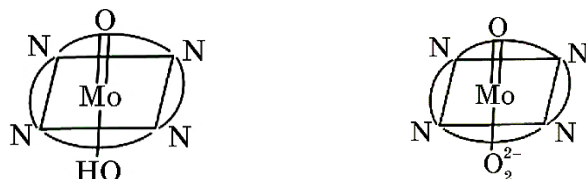
Слід відзначити, хоча це вимагає подальшого всебічного вивчення як самостійне явище, виявлене для дитіолатних систем вперше: для визначення закономірності зміни параметрів ЕПР різнолігандних комплексів Молібдену(V) шляхом заміщення частини дитіолатних лігандів у комплексах, що не містять кратнов'язаного атома Оксигену, іншими ацидолігандами, проведено реакцію з CuSCN . Однак замість очікуваного введення до координаційної сфери Молібдену(V) тіоціанат-йонів відбулося втілення молекули CuSCN з розривом одного з хелатних циклів у MoR_3^- та утворенням нової, раніше невідомої сполуки $[\text{Mo}(\text{S}_2\text{R})_2(\text{RSSCu}(\text{SCN}))]^-$. Внаслідок значної делокалізації спінової густини d -електрона Молібдену(V) (табл. 4) виявляється внесок орбіталей Купруму(I) у молекулярну орбіталь комплексу, про що свідчить спостереження ДСТС від ядер $^{63,65}\text{Cu}$ ($J = 3/2$, $a_0^{\text{Cu}} = 0,6$ мТл).

Залишається відкритим питання щодо геометричної будови комплексів $[\text{MoR}_2L]^0$ і $[\text{MoR}_2(\text{NCSCuR})]^-$. Для комплексів $[\text{MoR}'_2L]^0$, де $R' = \text{abt}$, аналіза параметрів ЕПР уможливила вказати на ТП-конфігурацію координаційної сфери Молібдену(V). Рентгеноструктурна аналіза кристалів $[\text{MoR}'_2\text{dte}]^0$ підтвердила таку будову, хоча і виявила значне спотворення конфігурації через входження лігандів з п'яти- та чотирочленними хелатними циклами. Кут відхилення (θ) основ однієї щодо другої відносно вищої осі симетрії призми в комплексі $[\text{MoR}'_3]^0$ становив 7° , тоді як для $[\text{MoR}'_2L]^0$ $\theta = 31^\circ$.

3.16. Комплекси з полідентатними лігандами

За взаємодією $\text{MoOCl}_4\text{Solv}^-$ з поліфункціональними реагентами мо-

жна відстежувати особливості перерозподілу електронної густини із зміною структури, числа та природи донорних атомів як халатного вузла, так і аксіальних лігандів:



Різниця складу комплексів Mo(V) з тетрадентатним N-лігандом фталоціаніном відзначається за параметрами ЕПР: $g_0^I = 1,967$, $g_{||} = 1,904$, $g_{\perp} = 1,998$, $g_0^* = 1,967$; $g_0^{II} = 1,973$, $g_{||} = 2,009$, $g_{\perp} = 1,965$, $g_{\perp} = 1,941$, $g_0^* = 1,972$; перехід від комплексу з $g_0 = 1,967$ до комплексу з $g_0 = 1,974$ також змінює константи дев'ятикомпонентної НТС від $a_0^N = 2,31$ е до $a_0^N = 2,8$ е.

Для систем з полідентатними однорідними симетричними чи асиметричними, або функціонально неоднорідними лабільними лігандами виникає завдання визначення способу, місця та пріоритетності у послідовності розташування їхніх донорних атомів за формування координаційної сфери металу.

Опис просторової будови комплексних сполук слід розглядати за двома аспектами: статичний і динамічний. Статика виявляє фіксовані просторові конфігурації, а динаміка розглядає рух і зміни цих структур у часі. Зважаючи, що часова шкала процесу заміщення лігандів простягається від 10^3 с до 10^{-9} с і є важливою для розуміння та передбачення особливостей поведінки комплексних сполук у різних хемічних процесах: каталізі, біохемічних процесах, формуванні функціональних матеріалів. Слід констатувати, що кількісна характеристика швидкості заміщення лігандів визначається природою атома металу, функціональною належністю й будовою реагентів і характеристиками середовища та відображає відсутність прямої кореляції між кінетичною та термодинамічною стійкістю цих сполук.

Як видно з наведеного вище фактичного матеріалу, для вивчення відносно повільних динамічних процесів і кінетично стабільних парамагнетних частинок продуктивним є застосування ЕПР-спектроскопії безперервної дії. Для вивчення швидкоплинних змін стану парамагнетних частинок та особливостей взаємодії їх з компонентами реакційного середовища застосовується методично розгалужена імпульсна ЕПР-спектроскопія, яка включає електронне спінове відлуння та низку супроводжувальних модуляційних ефектів, подвійний електрон-ядровий резонанс і забезпечує як високе спектральне розділення ($\cong 1$ ме), уможливаючи виявляти слабкі сигнали, так і тонке часове ($\cong 10^{-11}$ с) розділення переходів.

Із застосуванням різних послідовностей імпульсів можна спосте-

рігати як електрон-ядрові взаємодії — свідчення взаємовідносин між парамагнетним центром і його ближнім оточенням на віддалі у десятки нм, так і більш делокалізовані у просторі електрон-електронні взаємодії, що приводить до одержання спрощених для аналізу спектрів і уможливорює ідентифікувати парамагнетні частинки у формах, які виникають за результатом хемічних реакцій та інших впливів. Когерентна й імпульсна спектроскопії мають свої специфічні області застосування в залежності від конкретних систем, цілей і завдань. Що особливо важливе: експериментально виявлено та теоретично обґрунтовано природній вплив магнетних полів на характер взаємодій у реакційних середовищах, бо хемічні перетворення пов'язані з електронними спінами реагентів, а магнетне поле, взаємодіючи зі спінами електронів, які беруть участь у йон-молекулярних трансформаціях, змінює їхній енергетичний стан, спричиняючи зміну енергії активації, швидкості та напрямку й селективності реакції. Це відкриття уможливило сформулювати алгоритм нового методу свідомого керування хемічними процесами із залученням не тільки зовнішніх, але й внутрішньо пов'язаних з ядрами атомів реагентів ($J \neq 0$) магнетних полів. На підґрунті останнього з зазначених ефектів запропоновано ефективний метод фракціонування ізотопів хемічних елементів. Під час виконання імпульсних мірянь внаслідок сукупного прояву релаксації наявних чи виникаючих їхніх станів функціональних перетворень і молекулярної рухливості може змінюватися характер різнорівневих взаємодій у системі. Для розділення внесків різних типів взаємодій у складних системах застосовують дво-, три- та чотириімпульсні послідовності з Фур'є-перетвором, багатовимірні експерименти електронно-спінового відлуння. Вимірюючи різноманіття спінової релаксації можна одержати детальну динамічну та структурну інформацію — крок у з'ясуванні природи та потенціалу реакційної здатності багатокомпонентних матеріальних утворень, а різницю часів релаксації різних парамагнетних частинок використати під час проектування та здійснення багатофакторних цілеспрямованих впливів.

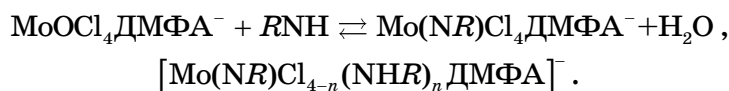
3.17. Заміщення кратнов'язаних лігандів у комплексах Mo(V)

Умови формування, особливості електронного устрою та властивості комплексів, що містять угруповання Mo=O, описано достатньо докладно. Разом з тим, у сполуках, що мають різну симетрію та містять метали різного ступеня окиснення, можуть існувати угруповання з кратнов'язаними сульфідо- (=S), селенідо- (=Se), імідо- (=N-R), гідразидо- (=N-NHR) і нітридо- (=N) лігандами. Їхнє формування спряжене з заміщенням моно-, бідентатних або інших кратнов'язаних лігандів, а також координацією бідентатних кра-

тно зв'язаних лігандів. Однак відомості про умови та механізм формування й властивості таких сполук обмежені. З метою накопичення та систематизації таких відомостей проведено дослідження реакцій утворення та вивчення особливостей електронної та просторової будови комплексів Mo(V) з кратнов'язаними лігандами [16–22].

Вихідними формами Mo(V) слугували MoCl_5 , MoOCl_3 , $\text{MoOCl}_4\text{Solv}^-$, $\text{MoO}(\text{NCS})_5^{2-}$ і $\text{MoO}(\text{N}_3)_5^{2-}$. Нітроген- і сульфурвмісними реагентами вибрано, відповідно, н-бутиламін, анілін ($R\text{-NH}_2$), феніл-, бензилгідрозин (БГ), а також етил- і амілмеркаптан ($R\text{-SH}$).

Введення зростаючої кількості аніліну в розчин $\text{MoOCl}_4\text{ДМФА}^-$ приводить до появи в спектрах ЕПР, поряд з лінією вихідного комплексу, спочатку сигналу з $g_0 = 1,964$, потім збільшення концентрації PhNH_2 зумовлює послідовну появу та зростання інтенсивності ліній з $g_0 = 1,960, 1,956, 1,952, 1,948$. Число ліній у спектрі ЕПР, порядок зміни величини g -фактора, величина Δg із переходом від однієї форми до іншої, а також зростання анізотропії параметрів ЕПР утворюваних форм вказують на входження зростаючої кількості атомів Нітрогену до координаційної сфери Mo(V) і уможливають вважати коректною для опису взаємодії в системі схему



Для підтвердження наведеного трактування результатів важливо безпосереднє спостереження зв'язку $\text{Mo}=\text{N}-\text{R}$. У розчинах, де співіснують $\text{MoOCl}_4\text{Solv}^-$ і $\text{MoNRCl}_4\text{Solv}^-$, спостерігається кореляція між концентрацією комплексів і інтенсивністю смуг вбирання в ІЧ-спектрі при 990 та 1020 см^{-1} , зумовлених валентними коливаннями зв'язків $\text{Mo}=\text{O}$ і $\text{Mo}=\text{N}$ відповідно.

У реакціях $\text{MoOCl}_4\text{ДМФА}^-$ з іншими амінами простежується вплив кислотно-основних характеристик RNH_2 на вихід комплексів. Пентафторанілін є більш сильною кислотою у порівнянні з аніліном і помітно дисоційований з утворенням йонів RNH^+ і RN^{2+} , які поряд з молекулярною формою беруть участь у реакції конкуруючого заміщення лігандів координаційної сфери Mo(V). У спектрах ЕПР систем $\text{MoOCl}_4\text{Solv}-\text{RNH}_2$ водночас спостерігаються лінії, що вказують на реалізацію двох гілок процесів заміщення з утворенням $\text{MoOCl}_{4-n}(\text{NHR})_n\text{Solv}^-$ і $\text{Mo}(\text{NR})(\text{NHR})_n\text{Cl}_{4-n}\text{Solv}^-$.

Зважаючи на умови перебігу реакції, можна зробити висновок, що за імінолізи йонів $\text{MoO}(\text{N}_3)_5^{2-}$, як і $\text{MoO}(\text{NCS})_5^{2-}$ або $\text{Mo}(\text{NCS})_6^-$, наявних у системі $\text{MoCl}_5\text{-KSCN-AN}$, утворюються комплекси $\text{Mo}(\text{NR})(\text{X})_5^{2-}$ ($\text{X} = \text{NCS}^-, \text{N}_3^-$), оскільки із зростанням $[\text{RNH}_2]$ в спектрах ЕПР розчину спостерігаються зменшення інтенсивності ліній оксопсевдогалогенідних комплексів ($g_0 = 1,936$) і одночасна поява

та зростання інтенсивності ліній з $g_0 = 1,948$, а параметри кінцевих форм і комплексу $\text{Mo}(\text{NR})(\text{NHR})_5^{2-}$ збігаються (табл. 5).

Розрахунок показав, що сумарна концентрація $\text{MoO}(\text{X})_5^{2-}$ і $\text{Mo}(\text{NR})(\text{X})_5^{2-}$ залишається незмінною.

Заміщенням в $\text{Mo}(\text{NR})\text{Cl}_5^{2-}$ хлоридних нітроген- та сульфурвміс-

ТАБЛИЦЯ 5. Параметри ЕПР комплексів* Мо(V) з кратнов'язаними лігандами.¹⁰

Комплекс	g_0	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	
$\text{MoOCl}_4\text{Solv}^-$	1,949	1,970	1,937	
$\text{Mo}(\text{NR})\text{Cl}_4\text{Solv}^-$	1,964	1,947	1,973	
$\text{Mo}(\text{NR})(\text{NHR})\text{Cl}_3\text{Solv}^-$	1,960	1,939	1,971	
$\text{Mo}(\text{NR})(\text{NHR})_2\text{Cl}_2\text{Solv}^-$	1,956	1,933	1,968	
$\text{Mo}(\text{NR})(\text{NHR})_3\text{ClSolv}^-$	1,952	1,926	1,965	
$\text{Mo}(\text{NR})(\text{NHR})_3^{2-}$	1,948	1,919	1,962	
$\text{Mo}(\text{NNHR})\text{Cl}_3^{2-}$	1,973	1,920	1,996	
MoNRCl_5^{2-}	1,964	1,947	1,973	
$\text{MoNR}(\text{NCl})_5$	1,947	1,920	1,960	
$\text{Mo}(\text{NNHR})\text{Cl}_5^{2-*}$	1,974	1,930	1,996	
$\text{Mo}(\text{NNHR})\text{Cl}_4^{2-**}$	1,974	$g_1 = 1,920$	$g_2 = 1,976$	$g_3 = 2,025$
$\text{Mo}(\text{NNHR})(\text{N}_3)_5$	1,963	1,912	1,990	
$\text{Mo}(\text{NNH})\text{COPhCl}_5^{2-}$	1,970	$g_1 = 1,968$	$g_2 = 1,981$	$g_3 = 2,024$
$\text{Mo}(\text{NNH})\text{COPh}(\text{N}_3)_5$	1,964	1,911	1,989	
$\text{Mo}(\text{NNH})\text{CO}(\text{NH}_2)\text{Cl}_5^{2-}$	1,958	1,903	1,985	
$\text{Mo}(\text{NNH})\text{CO}(\text{NH}_2)\text{Cl}_4^{2-}$	1,970	$g_1 = 2,008$	$g_2 = 1,981$	$g_3 = 1,924$
$\text{Mo}(\text{NNH})\text{CO}(\text{NH}_2)(\text{N}_3)_5$	1,964	1,911	1,989	
$\text{Mo}(\text{NNH})\text{CS}(\text{NH}_2)\text{Cl}_5^{2-}$	1,974	1,927	1,998	
$\text{Mo}(\text{NNH})\text{CS}(\text{NH}_2)\text{Cl}_4^{2-}$	1,983	1,961	1,998	
$\text{Mo}(\text{NNH})\text{CS}(\text{NH}_2)(\text{N}_3)_5$	1,964	1,911	1,991	
$[\text{MoNNHPhO}]\text{Cl}_4$	1,958	1,989	1,942	
MoNCl_4^{2-}	1,988	1,906	2,029	
$\text{MoN}(\text{NCl})_4^{2-}$	1,984	$g_1 = 1,912$	$g_2 = 1,981$	$g_3 = 2,074$
$\text{MoO}(\text{RS})_5^{2-}$	1,978	$g_1 = 1,909$	$g_2 = 1,983$	$g_3 = 2,042$
$\text{MoO}(\text{RS})_5^{2-}$	1,985	2,018	1,972	
$\text{MoSCl}_4\text{Solv}^-$	1,981	2,029	1,964	
$\text{MoSCl}_3(\text{RS})\text{Solv}^-$	1,988	2,022	1,972	
$\text{MoSCl}_2(\text{RS})_2\text{Solv}^-$	1,995			
$\text{MoSCl}(\text{RS})_3\text{Solv}^-$	2,001	2,021	1,992	
$\text{MoS}(\text{RS})_5^{2-}$	2,008	1,988	2,023	
Modt_3^-	2,007	1,991	2,020	

Примітка: * — тетрагональна піраміда чи біпіраміда; ** — тригональна біпіраміда.

ними лігандами можна одержати $\text{Mo}(\text{NR})(\text{NHR})_{5-n}(\text{SR})_n^{2-}$. Незважаючи на те, що у разі $n = 4$ розшифрування спектрів ЕПР ускладнено утворенням сульфідокмплесів, екстраполяція значення g_0 за даними для $n = 0, 1, 2, 3$ уможливило зробити висновок, що форма з $g_0 = 2,001$ ($g_{\parallel} = 2,013$, $g_{\perp} = 1,996$) має склад $\text{Mo}(\text{NR})(\text{SR})_5^{2-}$.

Помічено, що параметри ЕПР комплексів $\text{Mo}(\text{V})$ з кратнотзв'язаним Нітрогеном визначаються природою реагенту, в розчинах систем MoOX_5^{2-} -фенілгідрозин (NNHR), де $X = \text{Cl}^-$, N_3^- , NCS^- , співіснують з вихідними й комплекси $\text{Mo}(\text{NNHR})\text{Cl}_5^{2-}$, $\text{Mo}(\text{NNHR})(\text{N}_3)_5^{2-}$ і $\text{Mo}(\text{NNHR})(\text{NCS})_5^{2-}$ відповідно (табл. 5). Кінцевим продуктом реакції $\text{MoO}(\text{NCS})_5^{2-}$ або $\text{Mo}(\text{NCS})_6^-$ з PhNH-NH_2 є форма з $g_0 = 1,978$. Збільшення значення g_0 з переходом від $\text{Mo}(\text{NR})(\text{N}_3)_5^{2-}$ або $\text{Mo}(\text{NR})(\text{NHR})_5^{2-}$ до $\text{Mo}(\text{NNHR})(\text{NCS})_5^{2-}$, а потім і до комплексу з $g_0 = 1,978$ дають підставу вважати, що в результаті перетворення ліганду з розривом зв'язку N-N утворюється нітридокмплес $\text{MoN}(\text{NCS})_4^{2-}$ із структурою тригональної біпіраміди.

В спектрі ЕПР системи $\text{MoCl}_5\text{-RSH}$ спостерігається лінія з $g_0 = 1,981$, ширина якої ($\Delta H = 15$ е) визначається нерозщепленою ДНТС від чотирьох атомів Хлору, оскільки із введенням у систему Py , що сприяє зростанню $[\text{RS}^-]$, спостерігається послідовна поява, зростання інтенсивності ліній з $g_0 = 1,988, 1,995, 2,001, 2,008$, ширина яких зменшується. Одержані дані вказують, що в системі $\text{MoCl}_5\text{-RSH-Py}$ є комплекси $\text{MoSCl}_{5-n}(\text{RS})_n^{2-}$. У зв'язку з рівністю ізотропних параметрів ЕПР комплексів Motdt_3^- і $\text{MoS}(\text{SR})_5^{2-}$ важливо було простежити зміну анізотропних параметрів у низці хлорид-меркаптидних сульфідокмплесів $\text{Mo}(\text{V})$. Як видно з табл. 5, для всіх комплексів $g_{\parallel} > g_{\perp}$ і тільки у випадку $\text{MoS}(\text{SR})_5^{2-}$ $g_{\parallel} < g_{\perp}$, що характерне за зміни конфігурації поліедра координаційної сфери. Наявність внеску хелатного ефекту у величину g -фактора, як видно з порівняння параметрів ЕПР оксокомплесів $\text{MoO}(\text{tdt})_2^-$ ($g_0 = 2,004$) і $\text{MoO}(\text{SR})_5^{2-}$ ($g_0 = 1,985$), а також рівність параметрів для шестикоординованих комплексів $\text{Mo}(\text{V})$ з моно- і бідентатними сульфурвмісними лігандами показують, що істотну роль в стабілізації тригонально-призматичної конфігурації комплексів ($g_{\parallel} < g_{\perp}$) відіграє додаткова внутрішньосферна взаємодія $\text{S} \dots \text{S}$, яка спричинює зникнення вбирання в коливному спектрі полоси при 560 cm^{-1} , характеристичної для зв'язку $\text{Mo}=\text{S}$.

Зміна параметрів ЕПР різнолігандних іміно- та сульфідокмплесів, як і оксокомплесів, відбувається за емпіричним правилом адитивності.

Формування в аксіальному положенні координаційної сфери комплексів Молибдену(V) кратних зв'язків за участю атомів Нітрогену у складі груп різної функціональної належності урізноманітнює маршрути еволюції електронної структури та просторової організації метал-лігандних утворень.

Так, взаємодія $\text{MoOCl}_3(\text{ДМФА})$ з діетиламіном в присутності діетилдітіофосфату (dtph^-) тетрабутиламонію приводить, за даними ЕПР, до заміщення оксидоліганду також кратнотзв'язаною імідогрупою $=\text{NR}$ з утворенням комплексу з моно- та бідентатно зв'язаними аніонами $\text{dtph}^- [\text{Mo}(\text{NR})(\text{dtph-б})(\text{dtph-м})\text{NEt}_2]^0$, для якого характеристичними є параметри надтонкої взаємодії: $a^{\text{P1}} = 3,67$ е, $a^{\text{P2}} = a^{\text{P3}} = 2,94$ е, $a^{\text{N1}} = 3,67$ е, $a^{\text{N2}} = 0,56$ е. Велика різниця значень a^{N1} і a^{N2} підкреслює функціональну нееквівалентність атомів Нітрогену, координованих до Мо(V) у транс-позиціях координаційної сфери, а збіг значень a^{P2} й a^{P3} вказує на еквівалентність двох монодентатно зв'язаних аніонів, яка може реалізовуватися за розташування їх в екваторіальній площині та додаткової стабілізації їх стану нековалентними міжлігандними контактами S...S.

Взаємодія карбонільних похідних Молибдену з фенілазидом за присутності $[\text{Nbut}_4]\text{dtph}$ завершується утворенням комплексу $[\text{Mo}(\text{NPh})(\text{dtph})_3]$, рентгеноструктурна аналіза кристалів якого вказала на нерівноцінність лігандів у складі комплексу $[\text{Mo}(\text{NPh})(\text{dtph}_1)(\text{dtph}_2)(\text{dtph}_3)]$, а саме, бі- та монодентатно координованих dtph_1 і dtph_2 , а також площинно-апикально координованого dtph_3 . Спектри ЕПР толуолових розчинів цієї сполуки за 295 К представлено дублетом ($a^{\text{P1}} = 44,5$ е), кожна компонента якого додатково розщеплена на компоненти — прояви взаємодії неспареного електрона з ядрами атомів N ($a^{\text{N}} = 3,51$ е) й атомів P ($a^{\text{P2}} = 1,93$ е, $a^{\text{P3}} = 2,58$ е). За 223 К, як свідчать значення $a^{\text{P2}} = 1,67$ е та $a^{\text{P3}} = 2,22$ е, ступінь нееквівалентності тіофосфатних лігандів dtph^- зменшується, тобто обертання монодентатного ліганду гальмується і він може за участю другого атома Сульфуру утворювати подовжений зв'язок з Мо(V), спричиняючи трансформацію поліедра координаційної сфери до конфігурації пентагональної біпіраміди.

Утворення такого роду кратних зв'язків, окрім вже описаних, може відбуватися в розчинах за реакціями:

- між $\text{MoOCl}_4\text{Solv}^-$ і $\text{H}_2\text{N-P}=(\text{NR})_2$ з утворенням $\text{Mo}=\text{N-P}(\text{NR}_2)_2\text{Cl}_4\text{Solv}^-$ з $g_0 = 1,959$, $a_0^{\text{P}} = 5,47$ е;
- між $\text{MoOCl}_4\text{Solv}^-$ і $[\text{Cu}(\text{S})\text{S}=\text{C}-\text{NH}_2]$, де молекула $\text{H}_2\text{NCS}_2\text{Cu}$ виконує функцію аміну з утворенням $(\text{Mo}=\text{NCS}_2\text{Cu})\text{Cl}_4\text{Solv}^-$ ($g_0 = 1,964$), а в присутності піридину і $(\text{Mo}=\text{NCS}_2\text{Cu})\text{Py}_4\text{Cl}^{2+}$ ($g_0 = 1,948$);
- між комплексом $\text{MoO}(\text{Thio})_4\text{Cl}^-$ ($g_0 = 1,971$) і $\text{H}_2\text{N-}[\text{Ph}]-\text{CH}_2-[\text{Ph}]-\text{NR}_2$ з утворенням $\text{Mo}(\text{Thio})_4\text{Cl}^{2+}=\text{N-}[\text{Ph}]-\text{CH}_2-[\text{Ph}]-\text{NR}_2$, для якого характеристичні параметри $g_0 = 2,000$, $g_{\parallel} \cong g_{\perp}$;
- між $\text{MoO}(\text{HSO}_4)_5^{2-}$ і похідним пара-фенілен-діаміну $\text{H}_2\text{N-Ph-N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{H}_2\text{NR})$ з утворенням, за даними ЕПР, комплексу площинно стабілізованого міжлігандними гідрогеновими зв'язками з аксіальним N-вмісним лігандом $[(\text{Mo}=\text{NR})(\text{HSO}_4)_4\text{ДМФА}]^-$ ($g_0 = 1,932$);
- між $[\text{MoOCl}_4\text{ДМФА}]^-$ і α -амінопіридином в ДМФА з початковим, як свідчать дані ЕПР, заміщенням аксіального кратнотзв'язаного

оксидоліганду й утворенням $[\text{Mo}=\text{NPyCl}_4\text{ДМФА}]^-$ ($g_0 = 1,964$, $g_{\parallel} = 1,949$, $g_{\perp} = 1,967$); в подальшому відбувається заміщення площинних хлоридолігандів, але в ацетоні первинним виявилось заміщення площинних лігандів з утворенням комплексів з параметрами ЕПР ($g_0^1 = 1,939$, $g_{\parallel} = 1,923$, $g_{\perp} = 1,947$, $g_0^2 = 1,930$, $g_{\parallel} = 1,904$, $g_{\perp} = 1,944$);

— між $\text{MoOCl}_4\text{Solv}^-$ і KdtpH в ДМФА з послідовним перетворенням сполуки $(\text{Mo}(=\text{NPh})\text{Ltph}(\text{площинний})\text{Cl}(\text{площинний})\text{Ltph}(\text{бідентатний з площиною й аксіальною координацією})$ (за наявності фенілгідрозиду) з $g_0 = 1,971$, $a_0^{\text{Mo}} = 46$ е, $a_0^{\text{P1}} = 46$ е, $a_0^{\text{P2}} = 1,9$ е, $a_0^{\text{Cl}} = 2,4$ е (квартет), $a_0^{\text{N}} = 3,7$ е (триплет), яка за надлишку реагенту перетворюється у $\text{Mo}(=\text{NR})\text{dtpH}$ з $g_0 = 1,980$, $a_0^{\text{Mo}} = 49$ е, $a_0^{\text{N}} = 3,8$ е, $a_0^{\text{P1}} = 44$ е, $a_0^{\text{P2}} = 1,6$ е, $a_0^{\text{P3}} = 1,5$ е, координаційна сфера якого має конфігурацію пентагональної піраміди з трьома нееквівалентними dtpH -лігандами.

За даними методу ЕПР виявлено спрямоване заміщення оксидоліганду у стабілізованому площинними міжлігандними гідрогеновими зв'язками діоксимантному комплексі $[\text{MoO}(\text{DiO}_x)_2\text{ДМФА}]^-$ ($g_0 = 1,971$, $g_{\parallel} = 1,943$, $g_{\perp} = 1,990$) у реакції з аніліном й утворенням комплексу $[\text{Mo}=\text{NPh}(\text{DiO}_x)_2\text{ДМФА}]^-$ ($g_0 = 1,988$, $g_{\parallel} = 1,969$, $g_{\perp} = 1,998$).

Багатоцентрова сукупність валентних електронів будь-яких хемічних утворень формує безперервне хвильове поле з індивідуально специфічним просторовим розподіленням електронної густини. Структурно-функціональне перегрупування ядер елементів за дії фізико-хімічних чинників різної природи є причиною ефекту нелінійної зміни характеристик енергетичних взаємовідносин між компонентами атомово-молекулярних ансамблів. Про це свідчить спроба кількісної оцінки цього ефекту за визначенням інкремента внеску (Δg) кратнотзв'язаного ліганду:

$$\begin{aligned} & [\text{MoO}(\text{OR})_5^{2-} - \text{Mo}(\text{OR})_6^-] (0,009); [\text{MoOCl}_5^{2-} - \text{MoCl}_6^-] (-0,002); \\ & [\text{Mo}(\text{NR})(\text{HSO}_4)_5^{2-} - \text{MoO}(\text{HSO}_4)_5^{2-}] (0,015); \\ & [\text{Mo}(\text{NR})\text{Cl}_5^{2-} - \text{MoOCl}_5^{2-}] (0,015); \\ & [\text{Mo}(\text{NR})(\text{NCSe})_5^{2-} - \text{MoO}(\text{NCSe})_5^{2-}] (0,022); \\ & [\text{Mo}(\text{NHR})(\text{N}_3)_5^{2-} - \text{MoO}(\text{N}_3)_5^{2-}] (0,037); \\ & [\text{MoSCl}_5^{2-} - \text{MoOCl}_5^{2-}] (0,032); [\text{MoS}(\text{SR})_5^{2-} - \text{MoO}(\text{SR})_5^{2-}] (0,050); \\ & [\text{MoSe}(\text{SeR})_5^{2-} - \text{MoO}(\text{SeR})_5^{2-}] (-0,009). \end{aligned}$$

Параметри ЕПР виявилися чутливими до заміщення ліганду у

транс-аксіальній позиції до кратнов'язаного ліганду: спостережена концентраційна залежність співвідношення інтенсивності сигналів рівноважно ($[\text{Mo}(\text{NR})\text{Py}_4\text{Cl}]^{2+} \leftrightarrow [\text{Mo}(\text{NR})\text{Py}_5]^{3+}$) пов'язаних форм з $g_0(\text{Cl}) = 1,964$ ($g_{\parallel} = 1,925$, $g_{\perp} = 1,987$, $g_0^* = 1,966$) і $g_0(\text{Py}) = 1,965$ ($g_{\parallel} = 1,912$, $g_{\perp} = 1,991$, $g_0^* = 1,965$). Виявлено наявність конформерів у випадку різної просторової орієнтації несиметричних фрагментів реагенту 1,4-дінитрофенолгідразину за його координації з формуванням кратного зв'язку у реакції з $\text{MoOCl}_4\text{ДМФА}^-$ в присутності піридину ($g_0^{\text{I}} = 1,965$, $g_{\parallel} = 1,925$, $g_{\perp} = 1,984$, $g_0^* = 1,966$, $g_0^{\text{II}} = 1,966$, $g_{\parallel} = 1,922$, $g_{\perp} = 1,991$, $g_0^* = 1,965$).

Особливу увагу привертають вперше спостережені реакції формування кратнов'язаних бідентатних лігандів: взаємодія $[\text{MoOCl}_4\text{Solv}]^-$ ($g_0 = 1,949$) з о-гідрозидофенолом відбувається за двома маршрутами ($g_0 = 1,958$, $1,940$): з формуванням бідентатно координованого кратнов'язаного ліганду шляхом одночасного заміщення як аксіального оксидоліганду аналогічно зв'язаним атомом Нітрогену гідрозидного фрагменту реагенту, так і хлоридного ліганду в площині координаційної сфери Mo(V). У другому випадку до заміщення тільки хлоридних лігандів у площині координаційної сфери залучено бідентатно O,N-координовані аніони реагенту, що можна відстежувати за еволюцією параметрів ЕПР: від вихідної форми з $g_0 = 1,949$ до форми I ($g_0 = 1,959$, $g_{\parallel} = 1,988$, $g_{\perp} = 1,942$, $g_0^* = 1,957$) чи II ($g_0 = 1,939$, $g_{\parallel} = 1,927$, $g_{\perp} = 1,948$, $g_0^* = 1,941$).

Взаємодія $\text{MoOCl}_4\text{Solv}^-$ у ДМФА з дигідрозидотіофосфітом відбувається аналогічно за двома сценаріями: входженням N,N-бідентатного ліганду замість хлорид-йонів у площину координаційної сфери з формуванням 6-членного хелатного циклу в складі $[\text{MoOCl}_2\text{LCl}]$ з $g_0 = 1,943$ та $[\text{MoOL}_2\text{Cl}]$ з $g_0 = 1,936$; за другим напрямком — із заміщенням аксіального оксидоліганду та площинного хлорид-йону формується кратнов'язаний бідентатний N-, S-ліганд з $g_0 = 1,974$, $g_{\parallel} = 1,927$, $g_{\perp} = 1,998$, $g_0^* = 1,974$.

Утворення комплексу $[(\text{Mo}=\text{NPh})\text{Pg}_2\text{ДМФА}]^0$ з параметрами ЕПР $g_0 = 1,961$, $g_{\parallel} = 1,944$, $g_{\perp} = 1,969$ відбувається через взаємодію $\text{H}^+\text{-Mo}(\text{Pg}(\text{пірогалол}))_3$ з аніліном у середовищі ДМФА; введення до розчину еквімолярної кількості хиноксалідитіолу (ХДТ) приводить до утворення різнолігандного комплексу $[(\text{Mo}=\text{NPh})\text{Pg}(\text{ХДТ})\text{ДМФА}]^-$ ($g_0 = 1,972$, $g_{\parallel} = 2,011$, $g_{\perp} = 1,953$).

Слід зазначити, що з переведенням семикарбозиду у сольову форму, — семикарбозид солянокислий, — протонується гідрозидний фрагмент молекули реагенту; тому у реакціях заміщення оксидо- та хлоридолігандів у складі $[\text{MoOCl}_4\text{ДМФА}]^-$ беруть участь атоми Нітрогену й Оксигену карбамідної групи, що приводить до формування чотирочленного металоциклу в координаційній сфері Mo(V) за участю кратнов'язаного бідентатного ліганду у складі комплексу $[\text{Mo}(\text{NCONHNH}_3^+\text{Cl}^-)\text{Cl}_3\text{ДМФА}]^0$ з параметрами ЕПР: $g_0 = 1,958$,

$g_{\parallel} = 1,903$, $g_{\perp} = 1,985$. В умовах надлишку $[\text{N}(\text{by})_4]\text{Cl}$ цей комплекс перетворюється у сполуку з параметрами ЕПР, близькими до характеристичних для MoNPhCl_5^{2-} значень: $g_0 = 1,964$, $g_{\parallel} = 1,947$, $g_{\perp} = 1,973$.

Взаємодія бензгідразиду з $[\text{MoOCl}_4\text{ДМФА}]^-$ у ДМФА відбувається із заміщенням як аксіяльного оксидоліганду, так і розташованого у площині хлоридоліганду з формуванням у координаційній сфері Mo(V) кратнов'язаного бідентатного ліганду у складі $[(\text{MoNNHCOPh})\text{Cl}_3\text{ДМФА}]^0$ з параметрами ЕПР: $g_0 = 1,970$, $g_1 = 1,908$, $g_2 = 1,981$, $g_3 = 2,024$. Із введенням у такий розчин стехіометрично надлишкової кількості безводного LiCl або $[\text{N}(\text{by})_4]\text{Cl}$ домінувальною стає сполука, параметри якої та комплексу $[\text{MoNNHPhCl}_4\text{ДМФА}]^-$ збігаються: $g_0 = 1,974$, $g_{\parallel} = 1,930$, $g_{\perp} = 1,996$. Тобто процес зазначеного хелатування є оборотнім.

Аналогічне явище спостерігається з тіосемикарбозидом: спочатку формується комплекс з кратнов'язаним бідентатним лігандом складу $[(\text{MoNNHCSNH}_2)\text{Cl}_3\text{ДМФА}]^0$ з параметрами ЕПР: $g_0 = 1,984$, $g_{\parallel} = 1,961$, $g_{\perp} = 1,998$. За взаємодії з надлишком $[\text{N}(\text{by})_4]\text{Cl}$ домінувальною стає сполука, параметри ЕПР якої збігаються з параметрами, характеристичними для MoNNHPhCl_5^{2-} і становлять $g_0 = 1,974$, $g_{\parallel} = 1,927$, $g_{\perp} = 1,998$.

В системі з ацидолігандом більшої конкурентної здатності формування кратнов'язаного бідентатного ліганду не відбувається: в реакціях бензгідразину, семикарбозиду та тіосемикарбозиду з $\text{MoO}(\text{N}_3)_5^{2-}$ заміщується лише оксидоліганд; параметри ЕПР всіх утворених цими реагентами комплексів і сполуки $[\text{MoNNHPh}(\text{N}_3)_5]^{2-}$ збігаються, а їхні значення становлять $g_0 = 1,964$, $g_{\parallel} = 1,911$, $g_{\perp} = 1,989$.

Таким чином, фіксування рівноваг хелатування, як і відхилення значень g_0 із зміною донорного оточення Mo(V) , як це має місце із заміщенням хлоридолігандів у реакціях $[\text{MoOCl}_4\text{ДМФА}]^-$ з семи- та тіосемикарбозидом, що за величиною узгоджується із зміною значень g_0 — інкремента Δg в рядах лігандних заміщень хлоридолігандів O- й S-донорами $\cong 0,004$ та $\cong 0,009$ відповідно, переконливо свідчать про формування ще одного типу лігандів — кратнов'язаного бідентатного.

4. ВИСНОВКИ

У дослідженні проблем самоорганізації розвиваються синергетичний і кібернетичний підходи. У першому випадку, що не передбачає цілі, система сама вибирає шлях розвитку до ступеня більш високої організації, залучаючи внутрішні механізми зміни стану, тобто самоорганізованість системи проявляється як кооперація компонентів без керувальних зовнішніх впливів, у другому — ціль, алгорит-

ми та методи її досягнення задаються наперед ззовні.

Теорія самоорганізації — один із пізнавальних моделей сучасної науки, що розкриває механізми еволюції систем, зміни їхніх якісних станів і пояснює, як із хаосу народжується порядок, стверджуючи, що таке чергування є фундаментальним принципом розвитку [24].

Самоорганізація складної системи сприймається як незворотній, перебігаючий за реальними, відібраними з уявного різноманіття, із врахуванням накладеної умовами обмеженості, механізмами процесу взаємодії великої кількості підсистем, що приводить із збереженням цілісності та гомеостатичної сталості до формування більш впорядкованих і ефективно, у порівнянні з первинно діагностованими, функціювальних структур. За результатами конкуренції безлічі віртуальних станів, потенційно закладених у системі, відбувається вибір структури, найбільш адаптованої до сформованих як зовнішніх, так і внутрішніх умов.

Основне місце у знаннях про системи, що розвиваються, належить синергетичній концепції з акцентом на цілісності інтегрального представлення й акцентом на нелінійностях, нестійкостях і полях атракторів, що визначають багаторівневу організацію та поведінку системи. Під час розробки методології практичного застосування концепція виражається сукупністю формальних моделей самоорганізації та спрямована на відтворення науково деталізованої картини з використанням міждисциплінарного підходу та втілення парадигми еволюціонізму.

Виходячи з того, що система — деяка цілісність і сукупність взаємозалежних підсистем із своєрідним внеском до дій цілого, а також вважаючи, що за керування молекулярними перетвореннями конформаційний стан реагентів часто визначає напрямок формотворення на різних рівнях ієрархічної організації системи, слід зазначити, що механізми синергетики та кібернетики мають спільну основу: самооборотні зв'язки між елементами уможливають продукувати нові структури, створювати з них ансамблі та формувати атомово-молекулярні архітектури більш високого рівня складності.

Розвиток відкритих систем пов'язаний з каскадом необоротних перетворень, підвищенням просторово-часової впорядкованості. Саме за безперервними конфліктами між тенденціями збереження гомеостазу, — сукупності скоординованих відгуків, спрямованих на забезпечення, підтримання або відновлення сталості внутрішніх структурно-функціональних відносин, — і еволюції в бік зростання здатності системи засвоювати надхідну речовину й енергію, формується узгоджений рух елементів реакційного середовища, який, як кооперативний ефект, зумовлює становлення нового динамічно більш стійкого цілого, виникнення нових прогресивних

форм організації.

На траєкторії пошуку концептуальних можливостей та адекватного інструментального здійснення кібернетичного механізму сформувалися молекулярна кібернетика, кібернетична хемія — вузькоспеціалізовані наукові напрями дослідження взаємозв'язку між процесами і явищами у фізико-хімічних системах з метою цілеспрямованої організації управління їхнім специфічним потенціалом.

У зв'язку з цим слід зауважити, що один з основних законів природи, — існування матерії у вигляді речовини, — продукує ланцюг фундаментальних наук, кожна з яких містить низку дисциплін, умовно розмежованих за напрямками досліджень: фізика, хемія, біологія, кібернетика. Основною проблемою останньої є означення предмету досліджень — форми існування матерії у вигляді природнього інтелекту, а також пояснення змісту поняття «інформація».

Кібернетика як наука про загальні закони одержання, зберігання, передавання та перетворення інформації у складних системах управління, незалежно від їхньої природи, вирішує завдання, як забезпечення ефективного керування розвитком інтегрованих знань, які гарантують безпомилкове досягнення цілей еволюції на всіх її етапах, так і формування, беручи до уваги принцип єдності далеких і близьких цілей, розвинутої індустрії знань, включаючи розробку нових перспективних концепцій їхнього розвитку, виробництва та використання. Однією із центральних проблем опису процесу самоорганізації є дослідження взаємовідносин між процесами цілеспрямованої організації та самоорганізації. Наявний онтологічний інструментарій уможливорює виконувати системну організацію розрізнених знань в єдиному форматі опису їх, надає досліднику цілісний системний підхід до конкретного кластера предметних областей і дає змогу будувати системи дослідного проектування з високим ступенем інтелектуалізації на всіх рівнях: методичному, предметно-знаннєвому, моделювання й опису об'єктів і процесів, багатокритеріальному вибору альтернативних шляхів і забезпечення роботи з неповністю визначеною інформацією [25].

Таким чином, інформаційний аспект щодо описаних у огляді процесів, явищ та ефектів структурно-функціональних перетворень і реорганізації координаційної сфери $Mo(V)$, перебіг яких в умовах специфічної дії чинників реакційного середовища, супроводжується комбінаторним формуванням різноманіття донорного оточення, зміною координаційного числа (4–8) та геометричної форми сполук, що утворюються за участю моно- (з різною конкурентною здатністю та природою зв'язку метал–ліганд — донорно-акцепторним, ковалентним, кратним зв'язуванням) та бідентатних (з 4-, 5- і 6-членними металоциклами та вперше ідентифікованих кратнотв'язаних) лігандів, що є вислідним проявом різних типів внутрішньо- та зовнішньосферних взаємодій, серед яких є й міжлі-

гандні: існування гідрогенових зв'язків, наявність стекінг та інших нековалентних контактів, може стати актуальним під час віртуального конструювання обставин і формування алгоритму раціонально спланованої синтези сполук і композицій з наперед заданими, практично значимими властивостями, які забезпечують досягнення заданої мети.

Автор підтверджує, що концептуалізація, огляд і аналіза літературних джерел, збір експериментальних даних і написання рукопису здійснено ним особисто.

Написання роботи здійснено та профінансовано у рамках науково-дослідної роботи «Синтез, структура та властивості лігандостабілізованих нанокластерів — суператомів» (держреєстраційний № 0120U100074).

Автор заявляє про відсутність конфлікту інтересів.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. D. L. Kepert, *Inorganic Stereochemistry* (Berlin–Heidelberg–New York: Springer-Verlag: 1982).
2. P. Beedham, *Enzyme Systems That Metabolise Drugs and Other Xenobiotics*, p. 147–187; doi:2001.10.1002/0470846305.ch5
3. B. Montmier, S. Nassif, J. F. Stolz, and P. Basu, *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, **25**: 547 (2020); <https://doi.org/10.1007/s00775-020-01787-y>
4. E. I. Stiefel, W. E. Newton, and N. Portiyadoth, *Journal of the Less Common Metals*, **8854**, No. 2: 513 (1997).
5. Charles W. Young, *J. of Inorganic Biochemistry*, **162**: 238 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2016.06.010>
6. J. V. P. van Kemenade, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, **92**, No. 10: 1102 (1973); <https://doi.org/10.1002/recl.19730921009>
7. Krystyna Dyrek and Michel Che, *Chemical Reviews*, **97**, No. 1: 305 (1997); <https://doi.org/10.1021/cr950259d>
8. V. V. Trachevsky, *Self-Organization of Complex Systems* (Vinnytsia: TVORU: 2022) (in Ukrainian).
9. R. Colton, *Coordination Chemistry Reviews*, **90**: 29 (1988); [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(88\)85020-3](https://doi.org/10.1016/0010-8545(88)85020-3)
10. Ralph G. Pearson, *Accounts of Chemical Research*, **4**, Iss. 4: 152 (1971); <https://doi.org/10.1021/ar50040a005>
11. F. Basolo and R. G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions: A Study of Metal Complexes in Solution* (New York: Wiley: 1967).
12. A. M. Golub, V. V. Trachevskii, and N. V. Ul'ko, *Ukr. Chem. Journ.*, **44**, No. 4: 352 (1978).
13. I. Gyenes, D. Cohen, I. T. Millar, and E. Helvey, *Titration in Non-Aqueous Media* (Budapest: Van Nostrand: 1967).
14. V. V. Trachevsky and S. V. Prudius, *Ukr. Chem. Journ.*, **62**, No. 4: 77 (1996) (in Ukrainian).
15. V. V. Trachevsky, N. V. Delemenchuk, and A. V. Pilipenko, *Dopovidi Akademii Nauk Ukrainiskoi RSR. Seriya B-Geologichni Khimichni ta Biologichni Nauky*,

- 7: 54 (1988).
16. A. Winston Edelblut and R. A. D. Wentworth, *Inorganic Chemistry*, **19**, Iss. 5: 1110 (1980); <https://doi.org/10.1021/ic50207a002>
 17. J. Schmitte, Claus Friebe, Frank Weller, and Kurt Dehnicke, *Journal of Inorganic and General Chemistry*, **495**, Iss. 1: 148 (1982) (in German); <https://doi.org/10.1002/zaac.19824950115>
 18. G. Hogarth, T. Norman, and S. P. Redmond, *Polyhedron*, **18**, Nos. 8–9: 1221 (1999).
 19. Thomas R. Cundari, *Chemical Reviews*, **100**, Iss. 2: 807 (2000); <https://doi.org/10.1021/cr980406i>
 20. K. Dehnicke and U. Weiher, *Journal of Inorganic and General Chemistry*, **469**, Iss. 1: 45 (1980) (in German); <https://doi.org/10.1002/zaac.19804690107>
 21. F. Weller, U. Müller, U. Weiher, and K. Dehnicke, *Journal of Inorganic and General Chemistry*, **460**, No. 1: 191 (1980) (in German).
 22. P. S. J. Chang, D. Collison, F. E. Mabbs, and J. H. Enemark, *Inorganic Chemistry*, **29**, Iss. 12: 2261 (1990); <https://doi.org/10.1021/ic00337a017>
 23. Julius Hillenbrand, Maurice van Gastel, Eckhard Bill, Frank Neese, and Alois Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, Iss. 38: 16392 (2020); <https://doi.org/10.1021/jacs.0c07073>
 24. O. V. Palagin, *Cybernetics and Computer Technologies*, **1**: 5 (2023) (in Ukrainian).
 25. Yu. L. Sheredenko, *Control Systems and Computers*, **5–6**: 10 (2021) (in Ukrainian).

Technical Centre, N.A.S. of Ukraine,
13, Pokrovska Str.,
UA-04070 Kyiv, Ukraine

¹ TABLE 1. EPR parameters of Mo(V) pyrocatechinate complexes.

² Fig. 1. a) Diagram of the distribution of Mo(V) between paramagnetic forms of pyrocatechinate complexes. $[\text{Mo(V)}] = 0.02 \text{ g-ion/l}$; $[\text{H}_2\text{R}] = 2 \text{ mol/l}$ 1 — $[\text{MoOCl}_4\text{Ac}]^-$; 2 — $[\text{MoOCl}_3(\text{RH})\text{Ac}]^-$; 3 — $[\text{MoOCl}_2(\text{RH})_2\text{Ac}]^-$; 4 — $[\text{MoOCl}_2\text{RAc}]^-$; 5 — $[\text{MoOR}_2\text{Ac}]^-$; 6 — $[\text{MoR}_3]$; 7 — $[\text{MoO}(\text{OH})\text{R}]_2\text{O}_2$; 8 — $[\text{MoO}(\text{OH})_2\text{R}]^-$; б) Diagram of the distribution of Mo(V) between paramagnetic forms of quinaxaline dithiolate complexes in DMFA, $[\text{Mo}^{\text{V}}] = 0.025 \text{ mol/l}$; $[\text{HQS}_2] = 0.5 \text{ mol/l}$: а — $\text{MoOCl}_4\text{DMFA}^-$; б — $\text{MoOCl}_2(\text{QS}_2)\text{DMFA}^-$; в — $\text{MoO}(\text{QS}_2)(\text{HQS}_2)_2^-$; г — $\text{MoO}(\text{QS}_2)_2(\text{HQS}_2)_2^-$; д — $\text{MoO}(\text{QS}_2)_3^{3-}$.

³ TABLE 2. Parameters of EPR spectra of aminothiophenolate complexes of Mo(V) and Cr(V).

⁴ Fig. 2. EPR spectra of different ligand complexes of Mo(V) in toluene: а — $\text{Mobic}(\text{o-atph})_2$, 293 K; б — 77 K; в — $\text{Moddph}(\text{o-atph})_2$, 283 K; г — 77 K; д — $\text{Mobic}(\text{matph})_2$, 213 K; е — 77 K.

⁵ Fig. 3. EPR spectra of matph complexes of Cr(V): а — $[\text{CrO}(\text{matph})_2]$ — in DMF 185 K; б — $\text{CrKC}-(\text{matph})_2$ in toluene, 293 K.

⁶ Fig. 4. EPR spectra of solutions of Mo(V) dithiolate complexes. $T = 295 \text{ K}$ (а) i $T = 77 \text{ K}$ (б). $[\text{Mo}^{\text{V}}] = 0.01 \text{ mol/l}$. (а) 1 — $\text{MoOCl}_4\text{DMFA} + \text{MoOCl}_2\text{RDMFA}$; 2 — $\text{MoOCl}(\text{HSO}_4)\text{RHSO}_4^{2-} + \text{MoOClR}(\text{RH})^- + \text{MoOCl}_2\text{R}(\text{HSO}_4)_2^{2-}$; 3 — $\text{MoOCl}_2\text{RDMFA}^- + \text{MoOR}(\text{RH})^{2-}$; 4 — $\text{MoOR}(\text{RH})^{2-} + \text{MoOR}_2\text{DMFA}^-$; 5 — $\text{MoOR}_2\text{DMFA}^- + \text{MoR}_3^-$; 6 — $\text{MoOI}_4\text{AN}^- + \text{MoOIR}(\text{RH})^-$; 7 — $\text{MoOI}_4\text{AN}^- + \text{MoOIR}(\text{RH})^- + \text{MoOR}_2\text{AN}^-$; (б) 1 — $\text{MoOCl}(\text{HMPA})\text{RHMPA}$; 2 — $\text{MoOCl}_2\text{R}(\text{HSO}_4)_2^{2-}$; 3 — $\text{Mo}_2\text{dt}_5 + \text{HMPA}$; 4 — $\text{MoOR}^{2-} + \text{MoR}^{3-}$, $\text{pH} = 12.2$; 5 — MoOI_4AN^- ; 6, 7 — $\text{MoOI}_4\text{AN} + \text{MoOI}_2\text{RAN}^- + \text{MoOIR}(\text{RH})^-$; 8 — $\text{MoOR}(\text{RH})^{2-}(\text{HMPA})$; 9 — $\text{MoOR}(\text{RH})\text{R}^{2-}(\text{Py})$.

⁷ TABLE 3. EPR parameters of Mo(V) dithiolate complexes.

⁸ TABLE 4. EPR parameters of different ligand dithiolate Mo(V) complexes.

⁹ Fig. 5. Sequence of entry of 1,1-dithiolate ions into the coordination sphere of molybdenum.

¹⁰ TABLE 5. EPR parameters of Mo(V) complexes* with multiply bonded ligands.

PACS numbers: 63.20.dk, 63.22.Dc, 63.22.Np, 63.22.Rc, 71.15.Mb, 71.20.Mq

A Theoretical Study of Lattice Dynamical Properties of Silicene by DFT

Rahul Kumar Mishra and Mohammad Imran Aziz

*Shibli National College,
Department of Physics,
276001 Azamgarh, Uttar Pradesh, India*

Silicene is a two-dimensional (2D) material showing high promises for nanoelectronics and thermoelectric applications due to its quantum spin Hall effect and tuneable band gap. However, a complete theoretical understanding of its fundamental properties like lattice dynamical properties and its comparison with graphene has remained elusive. This paper investigates the lattice dynamics, density of states (DOS), and band structure of silicene. The calculations show that the buckled structure of silicene couples the out-of-plane flexural vibrations with small in-plane components breaking the planar symmetry existing in graphene. Due to weaker interatomic bonds, the acoustic-phonon branches are less dispersive reducing the group velocities. We have used local density approximation (LDA) for density functional theory (DFT) based calculations to determine the properties of silicene, a graphene-like structure made of silicon. We have performed the structural optimization and calculated the DOS, band structure as well as phonon dispersion of silicene, a 2D-material. We have also compared the results for silicene with those for graphene. These results may provide some insights into this relatively new material. This may also initiate further interest in the exploration of fundamental science as well as for applications in industries and laboratories.

Силіцен — це двовимірний матеріал, який має високі перспективи для наноелектроніки та термоелектричних застосувань завдяки квантовому спіновому Голловому ефекту та ширині забороненої зони, що настраюється. Однак повне теоретичне розуміння його фундаментальних властивостей, таких як динамічні властивості ґратниці, та його порівняння з графеном залишаються недосяжними. У цій статті досліджуються динаміка ґратниці, густина станів і зонна структура силіцену. Розрахунки показують, що вигнута структура силіцену пов'язує позаплощинні вигинальні коливання з малими площинними компонентами, які порушують планарну симетрію, що існує в графені. Через ослаблення міжатомових зв'язків акустичні фононні гілки є менш диспер-

сійними, що зменшує групові швидкості. Ми використали наближення локальної густини для розрахунків на основі теорії функціоналу густини, щоб визначити властивості силіцену — графеноподібної структури, виготовленої з Силіцію. Ми виконали структурну оптимізацію та розрахували густину станів, зонну структуру, а також дисперсію фононів силіцену — двовимірного матеріалу. Ми також порівняли результати стосовно силіцену з результатами для графену. Ці результати можуть дати деяке уявлення про цей відносно новий матеріал. Це також може викликати подальший інтерес до досліджень фундаментальної науки, а також до його застосування в промисловості та лабораторіях.

Key words: silicene, density of states, band structure, phonon dispersion, density functional theory.

Ключові слова: силіцен, густина станів, зонна структура, дисперсія фононів, теорія функціоналу густини.

(Received 6 November, 2024; in revised form, 7 November, 2024)

1. INTRODUCTION

Silicene is a two-dimensional (2D) allotrope of silicon introduced by Guzmán-Verri and Lew Yan Voon [1]. 2D-materials are very interesting in their own right from the point of view of basic physics, as well as in technology. The recent progress in the characterization, growth, and understanding of the physical properties of graphene has paved the way for the study of other two-dimensional materials. Many layered materials have strong in-plane chemical bonds but relatively weak coupling between the layers and these layered structures can be cleaved into individual freestanding atomic layers. These layers with one dimension (1D) strictly restricted to a single layer are known as two-dimensional materials. Most of the inorganic materials have the quantum effect, which plays a key role in controlling the optical and electronic properties and such materials, both heat and charge transport are confined to a plane. However, in nanostructure, the ratio of high surface to volume also significantly affects the mechanical and chemical response. The two-dimensional materials all-surface nature offers the opportunity to tune its properties by surface treatments and it is called chemical functionalization. It is also interesting that, being just one-atom thick, two-dimensional materials immediately appear as the most suitable candidate to create, eventually, a new generation of electronic devices. According to Moore's law, two-dimensional materials with few atomic layers in thickness are favourable over bulk materials in terms of device scalability [2].

Silicene is a monolayer of hexagonally arranged silicon (Si) atoms

[3] and has been experimentally synthesized [4–10] and theoretically predicted [11–15]. Freestanding silicene exhibits essentially the same electronic properties according to DFT (density functional theory) calculations similar to its graphene counterpart [16]. 2D-silicene has recently been synthesized on Ag [17–19], Ir [20], Au [21], and ZrB₂ [22] substrates and has potential applications for electronic devices because it has unique physical and electronic properties similar to graphene. However, some issues have restricted the development of 2D-material silicene electronics, especially the absence of a band gap in the electronic structure of silicene [23–25]. The band gap of silicene can also be tuned by substrate [26, 27]. Additionally, silicene nanoribbons offer the possibility to achieve tuneable band structures due to the size effect. Previously some literature has reported that hydrogenation of silicene is an effective method to tune the band gap of silicene [28–30]. Silicene is believed to have a great future and the relevant studies are booming development for future research. In this paper, we have performed a DFT-based study on the electronic structure and phonon dispersion of the 2D-silicene.

2. COMPUTATIONAL DETAILS

All the calculations have been carried out within the DFT formalism [31]. We have used the local density approximation (LDA) [32] to treat the exchange–correlation functional with a double zeta (DZ) basis set as implemented in the Quantum ESPRESSO software [33]. Quantum ESPRESSO is an abbreviation for Quantum open-source Package for Research in Electronic Structure, Optimization, and Simulation, and it is more efficient for large clusters and extended systems [34]. The strength of LDA is that the errors in the exchange and correlation energy terms tend to compensate for each other. It generally provides a good description of bonding with a slight overestimation.

3. RESULT AND DISCUSSION

To obtain the optimized configuration of silicene, the unit cells of the considered single layer were relaxed in the axial direction until the stress components were less than 1 GPa. The optimization of atomic positions was allowed to proceed without any symmetry constraints until the forces acting on each atom were less than 0.02 eV/Å. After geometry optimization, the energy of formation was obtained to be −9.86 eV.

Figure 1 displays the optimized structure of the silicene in dif-

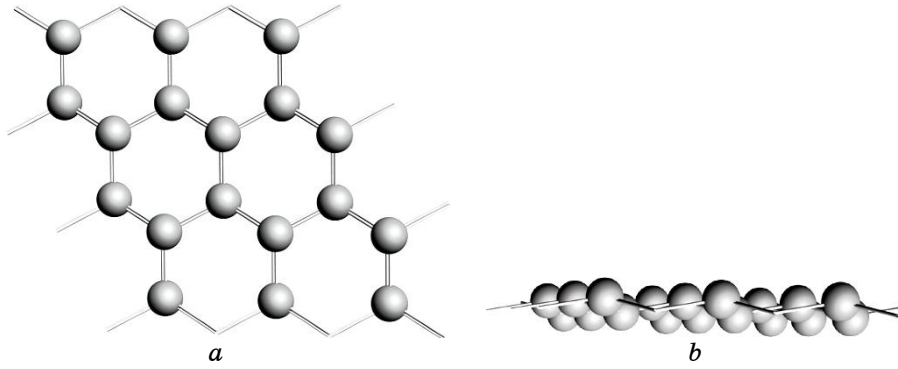


Fig. 1. Optimized geometry of 2D-silicene: (a) front view, (b) side view.

ferent views and the structural and electronic properties have been examined in detail. Unlike graphene, the structure of silicene is quasi-planar, which can be expected due to the difference in the nature of bonding of Si and C. For instance, Si fails to form the sp^2 hybrid double bond. In the optimized geometry of silicene (Fig. 1), bond shapes formed between silicon (Si) atoms are edge-stacking patterns and the value is due to the stacking of layers through edges that can modify the electronic properties of silicene. The zigzag structure supports localized states [35, 36] and results in covalent bond formation, anti-bonding, and bonding states. The local density approximation method underestimates the bond length and over-bind, which causes a more significant interatomic-force constant to be generated [37].

The electronic band structure of silicene is computed within LDA approximation based on DFT along the high symmetry point of the first Brillouin zone. The band structure explains the energy range an electron within the materials may have. The band structure of silicene is displayed in Fig. 2. One can see that a black coloured horizontal line divides into half the lower part called the valence band, and the other half the upper part, which is the conduction band. The minimum amount of energy required for an electron to jump across is the energy band gap (E_{gap}). The calculated E_{gap} of silicene is of 1.50 eV, which is greater than the graphene [38]. From the previous study, it has been clear that the two-dimensional silicene shows many similarities with graphene [39], in particular, the gap is also closing at the K -point of the Brillouin zone, and the dispersion around this point is linear. In contrast, two-dimensional silicene is quantitatively different from the 2D-graphene in which a conduction band is partially filled by electrons around the point, and therefore, the bands at the K -point are shifted up in energy, so that 2D-silicene is not a zero-gap material.

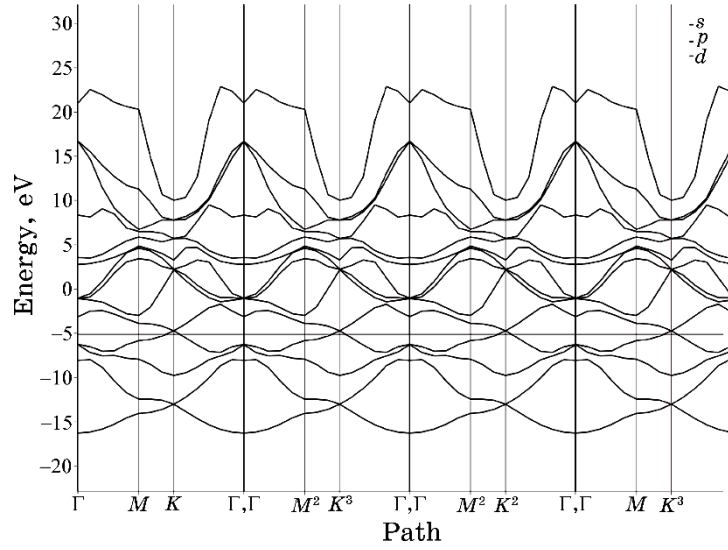


Fig. 2. Band structure of 2D-silicene.

The density of states (DOS) has also been calculated to explain the features of the band structure of silicene. The DOS represents the number of electron states per unit volume per unit energy and the present study type of calculation used was non-SCF. The DOS curve shows that overlapping population in the conduction/valence bands. The distribution of DOS for silicene structures is shown in Fig. 3. The DOS curve indicates that the population of valence and conduction bands of silicene is shifted upwards and downwards resulting in an E_{gap} of 1.50 eV. For the DOS curve, the Dirac point of the silicene where the DOS is zero is visible. From Figure 2, it is also clear that the DOS of silicene increases linearly with energy. For silicene, the Fermi energy is found to be coinciding with the valence band at -5.09 eV, which is higher than those are in the case of graphene structure, *i.e.*, -5.45 eV [40].

Phonons are considered as vibrational energy carriers. In a lattice with a basis of two atoms in the primitive cell, as in silicene, the allowed frequencies of propagation wave are split into a lower branch called the acoustical branch and an upper branch known as the optical branch. Acoustic phonons have wavelengths that become longer at small frequencies and correspond to sound waves in the lattice. Optical phonons have some minimum non-zero frequency of vibration, even when their wavelength is large. The phonon dispersion is the relationship between the phonon wave-vector $\mathbf{q}$ and its energy E . In this section, we describe the LDA-calculated phonon dispersion curve of silicene.

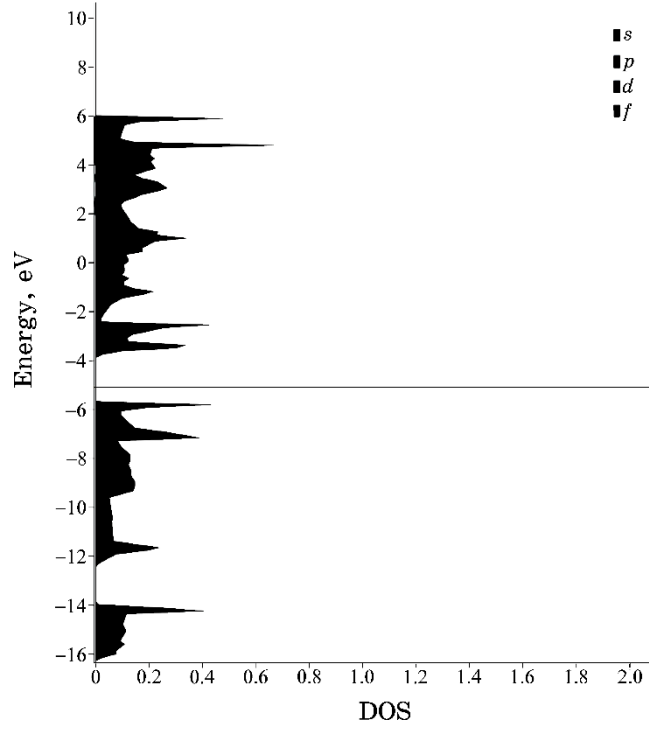


Fig. 3. The density of states (DOS) of *2D*-silicene.

The calculated phonon dispersion curves of *2D*-silicene along high symmetry lines within the Brillouin zone are shown in Fig. 4. The dispersion lines are similar due to their similar honeycombed lattice structures. Graphene has mirror symmetry about the atomic plane, such that the atomic motions along the *Z*-direction are decoupled from those in the *X*–*Y* plane in the harmonic approximation. The acoustic and optical modes along the *Z* direction do not couple with other phonon modes, resulting in crossings of dispersion lines in graphene [41]. For silicene, the slight buckling of the atoms in the *Z*-direction breaks the mirror symmetry and the hybridization becomes stronger for larger buckling. Thus, the phonon dispersion curves of silicene have some unique features.

4. CONCLUSIONS

To conclude, we have reported a systematic DFT-based study on *2D*-silicene using the LDA approach as implemented in the open-source Quantum ESPRESSO software package. These results showed that silicene in its pure form exhibits a distortion of the honeycomb lat-

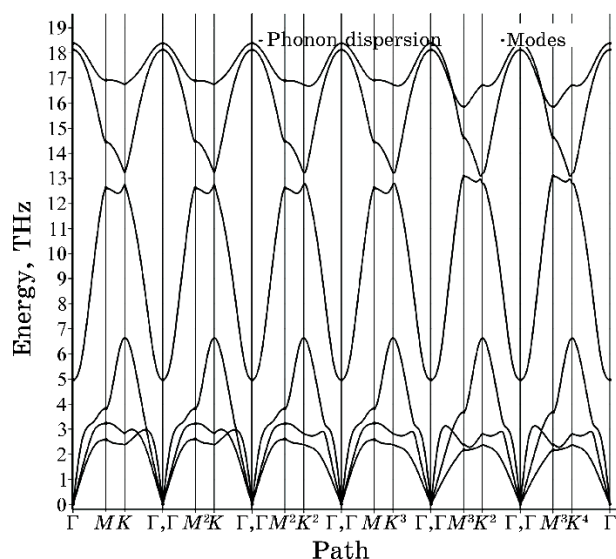


Fig. 4. Phonon dispersion curves of 2D-silicene.

tice, yet an interesting electronic structure with a linear dispersion but with a less energy scale. Despite being a close analogue of graphene, it has several unique features. These theoretical results may be useful for applications in industries and laboratories as well as for the exploration of basic science of 2D-materials.

REFERENCES

1. Gian G. Guzmán-Verri and L. C. Lew Yan Voon, *Phys. Rev. B*, **76**: 075131 (2007); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.075131>
2. Gordon E. Moore, *IEEE Electron.*, **38**, Iss. 3: 114 (1965); [doi:10.1109/NSSC.2006.4785860](https://doi.org/10.1109/NSSC.2006.4785860)
3. Miao Zhou, Yun-Hao Lu, Yong-Qing Cai, Chun Zhang, and Yuan-Ping Feng, *Nanotechnology*, **22**, No. 2: 385502 (2011); [doi:10.1088/0957-4484/22/38/385502](https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/38/385502)
4. S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Sahin, and S. Ciraci, *Phys. Rev. Lett.*, **102**: 236804 (2009); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.236804>
5. Gian G. Guzmán-Verri and L. C. Lew Yan Voon, *Phys. Rev. B*, **76**: 075131 (2007); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.075131>
6. Tetsuya Morishita, Kengo Nishio, and Masuhiro Mikami, *Phys. Rev. B*, **77**: 081401(R) (2008); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.081401>
7. M. Neek-Amal, A. Sadeghi, G. R. Berdiyorov, and F. M. Peeters, *Appl. Phys. Lett.*, **103**, Iss. 26: 261904 (2013); <https://doi.org/10.1063/1.4852636>
8. Junfeng Gao and Jijun Zhao, *Sci. Rep.*, **2**: Article No. 861 (2012); <https://doi.org/10.1038/srep29107>
9. Hongsheng Liu, Junfeng Gao, and Jijun Zhao, *J. Phys. Chem. C*, **117**, Iss. 20:

- 10353 (1013); doi:10.9729/AM.2014.44.4.123
10. Chun-Liang Lin, Ryuichi Arafune, Kazuaki Kawahara, Noriyuki Tsukahara, Emi Minamitani, Yousoo Kim, Noriaki Takagi, and Maki Kawai, *Appl. Phys. Expr.*, **5**, No. 4: 045802 (2012); doi:10.1143/APEX.5.045802
11. Boubekour Lalmi, Hamid Oughaddou, Hanna Enriquez, Abdelkader Kara, Sébastien Vizzini, Bénidicte Ealet, and Bernard Aufray, *Appl. Phys. Lett.*, **97**, Iss. 22: 223109 (2010); <https://doi.org/10.1063/1.3524215>
12. H. Jamgotchian, Y. Colignon, N. Hamzaoui, B. Ealet, J.Y. Hoarau, B. Aufray, J. P. Bibérian, *J. Phys.: Condens. Matter*, **24**, No. 17: 172001 (2012); doi:10.1088/0953-8984/24/17/172001
13. H. Enriquez, S. Vizzini, A. Kara, B. Lalmi, and H. Oughaddou, *J. Phys.: Condens. Matter*, **24**: 314211 (2012); doi:10.1088/0953-8984/24/31/314211
14. P. Vogt, P. D. Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M. C. Asensio, A. Resta, B. Ealet, and G. L. Laym, *Phys. Rev. Lett.*, **108**: 155501 (2012); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.155501>
15. A. Fleurence, R. Friedlein, T. Ozaki, H. Kawai, Y. Wang, and Y. Yamada-Takamura, *Phys. Rev. Lett.*, **108**: 245501 (2012); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.245501>
16. Baojie Feng, Zijing Ding, Sheng Meng, Yugui Yao, Xiaoyue He, Peng Cheng, Lan Chen, and Kehui Wu, *Nano Lett.*, **12**, Iss. 7: 3507 (2012); doi:10.1021/nl301047g
17. Boubekour Lalmi, Hamid Oughaddou, Hanna Enriquez, Abdelkader Kara, Sébastien Vizzini, Bénidicte Ealet, and Bernard Aufray, *Appl. Phys. Lett.*, **97**, Iss. 22: 223109 (2010); <https://doi.org/10.1063/1.3524215>
18. Baojie Feng, Zijing Ding, Sheng Meng, Yugui Yao, Xiaoyue He, Peng Cheng, Lan Chen, and Kehui Wu, *Nano Lett.*, **12**, Iss. 7: 3507 (2012); doi:10.1021/nl301047g
19. Antoine Fleurence, Rainer Friedlein, Taisuke Ozaki, Hiroyuki Kawai, Ying Wang, and Yukiko Yamada-Takamura, *Phys. Rev. Lett.*, **108**: 245501 (2012); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.245501>
20. Lei Meng, Yeliang Wang, Lizhi Zhang, Shixuan Du, Rongting Wu, Linfei Li, Yi Zhang, Geng Li, Haitao Zhou, Werner A. Hofer, and Hong-Jun Gao, *Nano Lett.*, **13**, Iss. 2: 685 (2013); <https://doi.org/10.1021/nl304347w>
21. Mohamed Rachid Tchalala, Hanna Enriquez, Andrew J. Mayne, Abdelkader Kara, Silvan Roth, Mathieu G. Silly, Azzedine Bendounan, Fausto Sirotti, Thomas Greber, Bernard Aufray, Gérald Dujardin, Mustapha Ait Ali, and Hamid Oughaddou, *Appl. Phys. Lett.*, **102**: 083107 (2013); doi:10.1088/1742-6596/1081/1/012005
22. Antoine Fleurence, Rainer Friedlein, Taisuke Ozaki, Hiroyuki Kawai, Ying Wang, and Yukiko Yamada-Takamura, *Phys. Rev. Lett.*, **108**: 245501 (2012); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.245501>
23. Kyozauro Takeda and Kenji Shiraishi, , *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **50**: 14916 (1994); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.14916>
24. Gian G. Guzmán-Verri and L. C. Lew Yan Voon, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **76**: 075131 (2007); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.075131>
25. S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Sahin, and S. Ciraci, *Phys. Rev. Lett.*, **102**: 236804 (2008); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.236804>
26. N. Gao, J. C. Li, and Q. Jiang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, Iss. 23: 11673 (2014); <https://doi.org/10.1039/C4CP00089G>

27. N. Gao, J. C. Li, and Q. Jiang, *Chem. Phys. Lett.*, **592**: 222 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.12.036>
28. Tim H. Osborn, Amir A. Farajian, Olga V. Pupysheva, Rachel S. Aga, and L. C. Lew Yan Voon, *Chem. Phys. Lett.*, **511**, Iss. 1–2: 101 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.06.009>
29. P. Zhang, X. D. Li, C. H. Hu, S. Q. Wu, and Z. Z. Zhu, *Phys. Lett. A*, **376**, Iss. 14: 1230 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2012.02.030>
30. W. C. Wu, Z. M. Ao, T. Wang, C. M. Li, and S. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**: 16588 (2014); <https://doi.org/10.1038/srep15734>
31. Robert G. Parr, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules. Horizons of Quantum Chemistry. Académie Internationale des Sciences Moléculaires Quantiques/International Academy of Quantum Molecular Science* (Eds. K. Fukui and B. Pullman) (Dordrecht: Springer: 1980), vol. 3; https://doi.org/10.1007/978-94-009-9027-2_2
32. W. Kohn and L. J. Sham, *Physical Review*, **140**, No. 4: A1133 (1965); <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
33. Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido L Chiarotti, Matteo Cococcioni, and Ismaila Dabo, *J. Phys. Condens. Matter*, **21**, No. 39: 395502 (2009); [doi:10.1088/0953-8984/21/39/395502](https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502)
34. P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. Buongiorno Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R. A. DiStasio Jr., A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. Küçükbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N. L. Nguyen, H.-V. Nguyen, A. Otero-de-la-Roza, L. Paulatto, S. Poncé, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, and S. Baroni, *J. Phys. Condens. Matter*, **29**, No. 46: 465901 (2017); [doi:10.1088/1361-648X/aa8f79](https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa8f79)
35. Andrii Tencha, Vasyl Fedoriv, Ivan Shtepliuk, Rositsa Yakimova, Ivan Ivanov, Volodymyr Khranovskyy, Kateryna Shavanova, and Yulia Ruban, *2017 IEEE International Young Scientists Forum on Applied Physics and Engineering (YSF) (17–20 Oct., 2017, Lviv, Ukraine)*, p. 155; [doi:10.1109/YSF.2017.8126608](https://doi.org/10.1109/YSF.2017.8126608)
36. F. T. Thema, M. J. Moloto, E. D. Dikio, N. N. Nyangiwe, L. Kotsedi, M. Maaza, and M. Khenfouch, *Journal of Chemistry*, **2013**, Iss. 1: Article ID 150536 (2013); <https://doi.org/10.1155/2013/150536>
37. Ting-Ting You, Nan Yang, Ying-Qi Shu, and Peng-Gang Yin, *Journal of Raman Spectroscopy*, **50**, Iss. 10: 1510 (2019); <https://doi.org/10.1002/jrs.5673>
38. Sivabrata Sahu and G. C. Rout, *International Nano Letters*, **7**, No. 2: 81 (2017); [doi:10.1007/s40089-017-0203-5](https://doi.org/10.1007/s40089-017-0203-5)
39. Gui Gui, Jin Li, and Jianxin Zhong, *Physical Review B*, **78**, Iss. 7: 075435 (2008); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.075435>
40. Samir Thakur, Sankar M. Borah, and Nirab C. Adhikary, *Optik*, **168**: 228 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.04.099>
41. Xu-Jin Ge, Kai-Lun Yao, and Jing-Tao Lü, *Physical Review B*, **94**, Iss. 16: 165433 (2016); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.165433>

PACSnumbers: 78.20.Ci, 78.30.Hv, 78.55.Qr, 78.67.Qa, 78.70.En, 81.20.Fw, 82.33.Ln

Studying the Optical Features of Silica Xerogel Doped with Cerium (Ce) for Gamma Ray Detection

Abdul-Jabbar Abbas Oudh¹, Mohammed Jawad H. Kadhim², Abdul Kareem Abdul-Hussein³, and Zainab Al-Khafaji^{4,5}

¹*State Company for Foodstuffs Trading,
Department of Quality Control,
Ministry of Trade,
Baghdad, Iraq*

²*Materials Engineering College,
Department of Polymer Engineering,
University of Babylon,
Hillah Iraq*

³*University of Information Technology and Communications,
Al-Nidhal Str.
Baghdad, Iraq*

⁴*Department of Civil Engineering,
Faculty of Engineering and Built Environment,
Universiti Kebangsaan Malaysia,
43600 UKM Bangi, Selangor, Malaysia*

⁵*Imam Ja'afar Al-Sadiq University,
Hay Alqahira,
Baghdad, Iraq*

Ionic Ce-doped xerogel of silica is synthesized for gamma ray detecting by the sol-gel method and subsequent densification in an inert gas (argon) atmosphere. The optical characteristics may be enhanced by sintering the xerogel in an argon gas, *i.e.*, with a procedure that increases the photoluminescence quantum yield due to a greater concentration of Ce⁺³ ions. A glassy rod is fabricated at elevated temperatures for the specimen, which is later utilized for gamma ray radiation monitoring. The strength of the radioluminescent signal in the Ce-doped rod increases significantly with escalating dosages of gamma rays till it approaches 500 rad, making this material a *viable* choice for radiation detection utilization in hostile environments.

Йонний ксерогель кремнезему, легований Церієм, синтезовано для детектування гамма-променів золь-гель-методом і подальшим ущільненням в атмосфері інертного газу (аргону). Оптичні характеристики мож-

на поліпшити спіканням ксерогеля в аргоні, що підвищує квантовий вихід фотолюмінесценції завдяки більшій концентрації йонів Ce^{3+} . Для зразка за підвищених температур виготовлено склоподібний стрижень, який пізніше використано для моніторингу гамма-випромінювання. Сила радіолюмінесцентного сигналу у стрижні, легованому Церієм, значно зростає зі збільшенням доз гамма-променів, поки вона не наблизиться до 500 рад, що робить цей матеріал життєздатним вибором для використання у детектуванні випромінювання в агресивних середовищах.

Key words: xerogel of silica, gamma ray detection by radioluminescent signal.

Ключові слова: ксерогель кремнезему, детектування γ -випромінювання радіолюмінесцентним сигналом.

(Received 6 October, 2024; in revised form, 13 October, 2024)

1. INTRODUCTION

The surveillance and identification of radiation from ions in the environment, whether from inadvertent nuclear incidents or exposure at work, are essential for soldiers and radiation professionals in healthcare and the nuclear sector [1–3]. The significance of radiation monitoring has increased markedly since the 9/11 terrorist attacks in the United States in 2001. While several nuclear equipments exist for environmental radiation monitoring, they are not only costly but also need specialized assistance for operation and maintenance. Furthermore, it is recognized that the nuclear environment poses risks to equipment used for normal operations. A significant problem arises, when temperatures increase during nuclear explosions, causing many forms of monitoring equipment to fail. Nevertheless, it might be impractical to install readily accessible instruments rapidly at several sites during nuclear crises, or to monitor levels of radiation across various geographical regions. Consequently, appropriate radiation monitoring systems must be devised [4, 5].

In radiation, dosimetry is used to measure the energy deposited in a substance or absorbed by a person from radiation sources. Diverse dosimetry systems are used for various applications in industrial and research irradiation facilities, each with distinct needs for dosage assessments [6]. Radioactive safety requirements and concerns for protecting of people from exposure to radiation are governed by specific dosimetry metrology.

Radiation dosimetry is a discipline within the physical science that investigates several techniques for the quantitative assessment of energy deposited in a specific substance by ionizing radiation,

whether by direct or indirect exposure. Dosimetry pertains to the assessment and computation of doses that quantify the energy absorbed by a substance. Dosimetry assessments conducted by subjecting a dosimeter to a radiation source facilitate the evaluation of radiation-induced effects—physical, chemical, and/or biological ones—on irradiated materials [7].

Validation and process control techniques are used to ensure that the intended impact of radiation (physical, biological, and chemical one) is realized and that the process of irradiation is carried out safely. For isotropic radioactive source irradiators, this relationship is established by the dwell duration, position in the source rack, and conveyance speed; for accelerator sources, it is established by the conveyance speed, scanned uniformity, scanning width, beam current, and beam voltage. Therefore, process controls are dependent on this association being established. Inferences about absorbed dosage and dose distribution are derived from measurements performed utilizing an appropriate dosimetry device with a certain degree of precision and accuracy [8].

Limited literature exists about the prospective applying of optical fibres coated with rare earth elements by the sol-gel technique for radiation dosimetry in nuclear plants. Radiation hardness is a common phenomenon in optical fibre, marked by an increase in the visible light absorption within a particular wavelength varying as the radiation that is absorbed dose increases [9]. This study primarily used γ -radiation to irradiate a sol-gel glassy matrix with different probing elements or molecules, with the absorbed radiation amount quantified utilizing luminescent or absorption studies. The fluorescence and absorption assessing techniques are simple and might be modified for portable readout equipment. The development of sol-gel-based radiation-sensitive materials was a primary research focus of our attention [4].

The novelty of this study lies in the development and investigation of ionic Ce-doped xerogel of silica as a novel material for gamma ray detection, produced *via* the sol-gel route and densified under inert argon gas. This approach uniquely enhances the optical properties of the xerogel, particularly, improving the photoluminescence quantum yield due to the increased concentration of Ce^{3+} ions during the sintering process. A key innovation is the production of a glassy rod from the doped xerogel, drawn at high temperatures, which exhibits a significant increase in radioluminescent (RL) signal intensity with increasing gamma ray doses up to 500 rad. This significant RL response demonstrates the material's potential for efficient gamma ray detection, particularly, in harsh environments, where other materials may fail. The study's importance lies in its contribution to the field of radiation detection, offering a promis-

ing new material that combines high sensitivity with durability, which could prove critical in applications requiring precise and reliable radiation monitoring. Nanoporous silica monoliths have been produced utilizing a polymer sol-gel technique, utilizing tetraethylorthosilicate (TEOS) as the precursor. The achieved xerogels have been stabilized at 900°C and submerged in an alcoholic solution with Ce-chloride $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. The use of Ce-doped xerogel of silica as a gamma ray detector represents a step forward in developing new detection technologies for challenging environments, such as nuclear power plants, space missions, and medical radiation therapy.

2. EXPERIMENTAL PART

2.1. Specimens' Production and Treatments

The first part of the construction includes the fabrication of a cylindrical rod utilizing the sol-gel technique. This method was chosen due to its ability to produce transparent glass at far lower temperatures, including hundreds of degrees below the necessary temperature of reaction for this process. This study involves the xerogel-of-silica manufacture including Ce-chloride $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. The experimental conditions have been modified to enable specimen creation by the sol-gel method at neutral pH. The selected rare-earth element Ce was selected since to its superior luminescence. The produced specimens possess a molar amount of $4 \cdot 10^{-2}$ mol/litre and have undergone densification in an inert gas (argon) [10].

Nanoporous silica monoliths have been produced utilizing a polymer sol-gel technique, utilizing tetraethylorthosilicate (TEOS) as the precursor. The achieved xerogels have been stabilized at 900°C and submerged in an alcoholic solution with Ce-chloride $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. The specimens were removed from the doped solution and dried at 50°C for a period to eliminate solvents and retain the Ce component inside the nanopores. The doped matrices were then densified in an inert gas (argon) at the prescribed situations [11].

Xerogels of silica, both non-doped and Ce-doped ones, were produced with the same method for comparative purposes. Four types of specimens of xerogel of silica were developed and designated as SiO_2CeAr and SiO_2Ar . Upon meticulous cutting and polishing, the resultant glasses display no fractures and have exceptional clarity, as detected in Fig. 1.

Finally, irradiation the samples by gamma ray (Cs-137) have energy of 60 keV, activity of 7 mCi, and the 2.5 cm distance between the source and samples with different gamma ray doses of 100, 200, 400, 500, and 2400 rad.

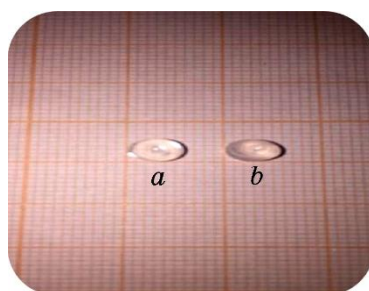


Fig. 1. The images: *a*) SiO₂Ar; *b*) SiO₂CeAr.

TABLE 1. The equipment and apparatus utilized for this research.

Tools	Companies	Originality
Spectrophotometer	EMC-LAB	Germany
pH-meter	Sartorius	
Oven	Memmert	
Analytical Balance	Sartorius	
Scientific furnace	Nabertherm	USA
	Barnstead International	
Stirrer	Stuart	UK
FT-IR-spectrophotometer	SHIMADZU	Japan

2.2. Characterization Methods

The densification of the specimens, which were produced under inert gas (argon), was analyzed with various measuring instruments, involving Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, fluorescence spectrophotometry, and spectroscopy UV–visible spectrophotometry, all of which are explained in this work as illustrated in Table 1.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Fourier Transform IR Spectroscopy

Numerous methods exist for altering the size of pores distribution in a xerogel. The most straightforward variable to adjust for reducing pore width is the heat-treatment temp (or duration) [12, 13]. FT-IR spectroscopy offers comprehensive insights into the structural, chemical, and vibrational characteristics of many materials [14]. It was specifically utilized in the sol–gel-materials' characteriza-

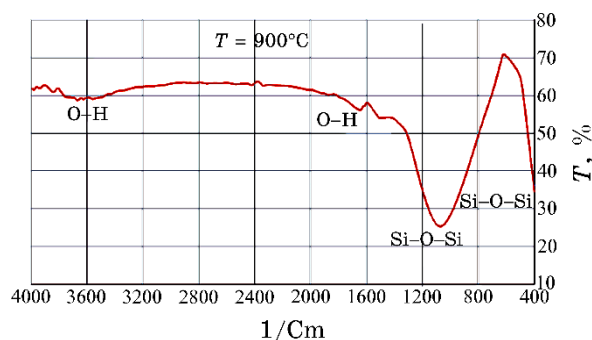


Fig. 2. FT-IR spectrum of undoped sol-gel xerogel of silica at 900°C.

tion, resulting in a comprehensive understanding of the correlation between molecular-level structure, IR spectra, and characteristics. Figure 2 illustrates the non-doped xerogel-of-silica specimen infrared-transmission spectrum, generated under synthetic conditions of pH 7 and a temperature of 900°C.

The band absorption at 460.2 cm^{-1} corresponds to the bend vibration of Si-O-Si sets; the peak at 810.1 cm^{-1} was related to the symmetrical stretch of Si-O-Si sets, and the wide band about 1103.8 cm^{-1} signifies the asymmetrical vibrations of Si-O-Si stretch [15, 16]. The subtle band at 964.8 cm^{-1} , ascribed to the vibrations of silanol stretch Si-OH sets, indicates a limited availability of these entities inside the silica network, suggesting that the condensation process was almost complete. The drying process at 110°C fails to eliminate water molecules inside the xerogel-of-silica pores, leading to the formation of two absorption bands. The first peak appears at 1640.7 cm^{-1} [16], corresponding to the bend vibrations of the oxygen-hydrogen bonding in water molecules, whereas the next peak at 3440 cm^{-1} is associated with the stretch vibration of the same bond [17]. Nonetheless, the intensity of the 1st band markedly decreased, and the 2nd band disappeared for the pure glass specimen sintering at 500°C, indicating that the bulk of H₂O molecules are eliminated throughout the sintering process.

3.2. Absorption Spectroscopy Measurements

This work utilized the UV-Visible spectrophotometer model (UV-6100PC) from EMC-LAB to get the spectrum of absorption of doped and non-doped xerogel of silica. Figures 3 and 4 show the spectra of optical absorption of Ce-doped and undoped xerogel of silica gained in an argon environment. The coefficient of absorption (α) in cm^{-1} is a wavelength (λ) function in nanometers [14].

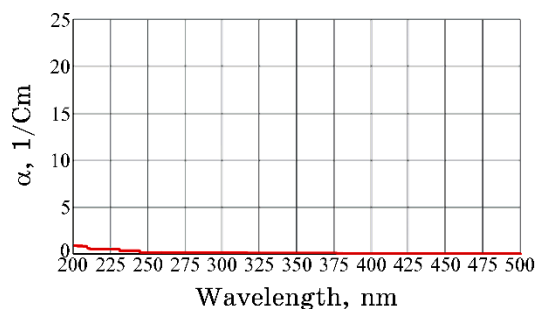


Fig. 3. Optical absorption spectrum of undoped xerogel of silica SiO_2Ar .

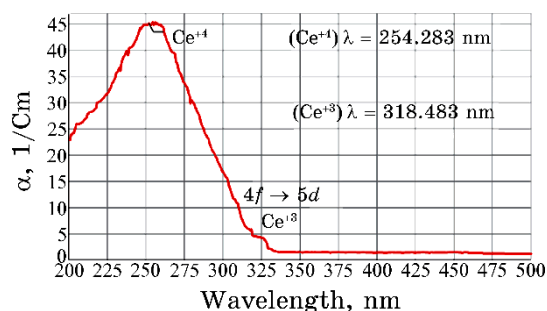


Fig. 4. Optical absorption spectrum of Ce-doped xerogel of silica SiO_2CeAr .

Figure 4 demonstrates that the SiO_2CeAr xerogel displays two absorption bands for each concentration in sample. The first band is centred at 254.283 nm ($E = 1240/254.283 = 4.87$ eV), whereas the subsequent band is at 318.483 nm (3.89 eV), attributed to Ce^{+4} ions and the $4f \rightarrow 5d$ transition of Ce^{+3} ions, respectively [14]. Furthermore, it has been utilized these spectra to ascertain the quantities of Ce ions and the associated cross-section absorption in both specimens. Initially, the maximum absorbance of Ce^{+4} in the SiO_2CeAr specimen was determined to be of $244.14 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^2$; the amount of Ce^{+4} was inferred utilizing the previously established cross-section for Ce^{+4} .

Additionally, the amount of Ce^{+3} was computed, utilizing the maximum absorbance of Ce^{+3} ; cross-section absorption (σ) of about $28.760 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^2$ was found. Consequently, the derived ratio $\sigma(\text{Ce}^{+4})/\sigma(\text{Ce}^{+3})$ is of around 8.5. The proportions of 8.5 and the measured cross-section absorption are comparable to those reported for a Ce-doped xerogel of silica synthesized utilizing plasma torch chemical vapour deposition [18]. Conversely, decreased magnitude of the cross-section proportion was gained for Ce-activated alkali-silicate glasses [19].

3.3. Fluorescence Spectroscopy Measurements

This research assessed the fluorescence spectrum at ambient temperature utilizing a fluorescence spectrometer to get the emission spectra of both doped and non-doped xerogel of silica.

Figure 5 illustrates the light emission spectra of Ce-doped xerogel of silica gained in an argon environment. The intensity in arbitrary units is expressed as a function of wavelength (λ) expressed in nanometers.

Figure 5 displays the optical photoluminescence (PL) spectra of SiO_2CeAr gained under excitation at a wavelength of 365 nm, corresponding to energy of 3.39 eV ($E = 1240/365$ nm). The emitted luminescence is characterized by a wide band peaking at 456 nm (2.72 eV), having a full width at half max (FWHM) of 96 nm. This band is attributed to the permitted $5d \rightarrow 4f$ optical transition of Ce^{+3} ions [18, 20].

It is noteworthy that only the specimen subjected to inert circumstances exhibits a photoluminescence excitation spectrum associated with visible emission, characterized by a reasonably wide excitation band spanning from 254.283 to 456 nm and demonstrating good optical efficacy.

The spectral properties of the specimen resemble those of the glass. Its absorption spectrum clearly displays bands at 254.283 nm and 318.483 nm, corresponding to Ce^{+3} and Ce^{+4} ions, respectively. Furthermore, under 351 nm excitation, the luminescence at ambient temperature is primarily characterized by a visible emission at about 456 nm (3.06 eV), with a FWHM of 96 nm, due to Ce^{+3} ions. The covalence of the Ce–O bond rises, hence reducing the energy gap between the ground and excited states. To comprehend fully the cause of the detected red shift, more investigations into the alterations in the local structure of Ce^{+3} ions are necessary.

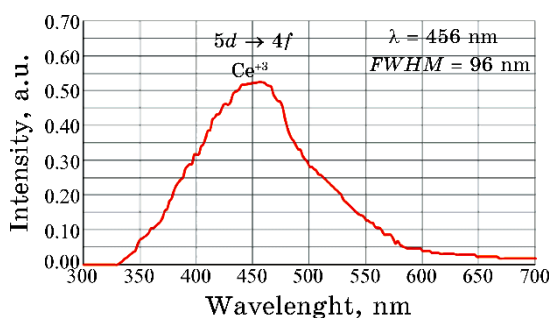


Fig. 5. Optical PL spectrum of SiO_2CeAr samples under the 365 nm excitation source.

3.4. Radioluminescent Spectroscopy Measurements

In the present work, it has been utilizing caesium isotopes have mass number 137 (Cs-137) and activity 7 mCi as a gamma rays' source for irradiation of sample at different doses 100, 200, 400, 500, and 2400 rad as shown in Table 2.

Figures 6 and 7 show the relationships of RL intensity and position as functions of gamma ray doses, respectively.

From the above results, it has been noticed the values of RL intensity increased with increasing of the gamma ray dose because increasing of the excitation state until the dose reaches 500 rad and

TABLE 2. Parameters for SiO₂CeAr sample with different doses of gamma rays.

D , rad	RL intensity, a.u.	λ , nm
100	0.557	456
200	0.592	458
400	0.619	460
500	0.64	462
2400	0.563	464

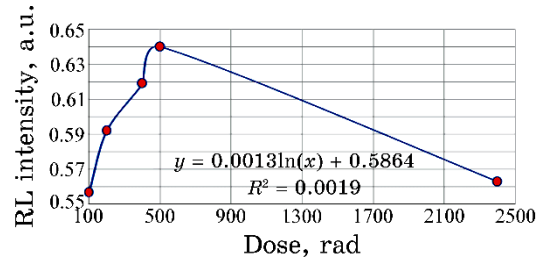


Fig. 6. RL intensity as a function of gamma ray doses.

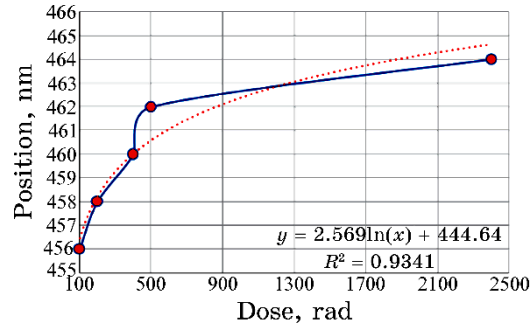


Fig. 7. Position as a function of gamma ray amount.



Fig. 8. Photograph of SiO_2CeAr xerogel of silica after irradiation with different gamma ray doses.

then started decreasing with increasing dose due to the ionic saturation, while the position of peaks of energy bands increased with increasing the gamma ray dose. Finally, the effect of irradiation of the samples has made them transparent as shown in Fig. 8.

4. CONCLUSIONS

The sol-gel process is a bottom-up synthesis method. In this process, the final products are formed by performing several irreversible chemical reactions. In this paper, studying the optical properties of silica xerogel doped with Ce for gamma ray detection, the selection of suitable catalysts, the operating mechanism of the catalysts, and the drying steps of the wet gel were investigated and different properties. Then, important applications of aerogels such as those in dosimeter for nuclear radiation, electronics and energy equipment, those as thermal and acoustic insulators, and those in catalysts, building materials, shock absorbers, and sensors were introduced.

Radiosensitive Ce-doped xerogel of silica has been synthesized with a low amount of doping *via* the sol-gel technique. The sol-gel materials exhibited an elevated $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$ atomic proportion once densified in argon gas, leading to enhanced significantly photoluminescence emitting quantum efficacy in the visible spectrum. The Ar-treated glass was effectively utilized as the initial material to fabricate a millimetre-sized rod suitable for dosimetry experiments. It has been investigated the RL signal from a Ce-doped rod subjected to a large dosage of γ -rays for the first time. The strength of the RL signal increases with higher gamma ray amount until it approaches 500 rad, indicating that this material is a viable choice for radiation dosimetry utilization in hostile environments, particularly, in all-fibre sensor configurations. Moreover, the enhanced optical effectiveness of these Ce-activated xerogels could be utilized in

several fields, such as scintillators detecting ionizing radiation, as wavelength or UV-absorbing filters' converters in lighting systems.

REFERENCES

1. Z. S. Al-Khafaji, S. S. Radhi, M. M. Mahdi, N. S. Radhi, and B. M. Mareai, *AIP Conf. Proc.*, **2839**, No. 1: 1 (2023); <https://doi.org/10.1063/5.0170939>
2. Z. S. Al-Khafaji and M. W. Falah, *J. Adv. Res. Dyn. Control. Syst.*, **12**, No. 1: 666 (2020); <https://doi.org/10.5373/JARDCS/V12SP1/20201115>
3. S. S. Radhi, Z. S. Al-khafaji, and M. W. Falah, *HSD*, **4**, No. 1: 42 (2022); <https://doi.org/10.37868/hsd.v4i1.82>
4. N. K. Chaudhury, R. Gupta, and S. Gulia, *Def. Sci. J.*, **57**, No. 3: 241 (2007); <https://doi.org/10.14429/dsj.57.1765>
5. Nabaa S. Radhi, Ahlam Hamid Jasim, Zainab S. Al-Khafaji, and Mayadah Falah, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 4: 769 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.04.769>
6. Ali S. Hasan, Mohammed Jawad H. Kadhim, Ali Y. Layla, and Zainab Al-Khafaji, *Opt. Quantum. Electron.*, **56**, Article No. 1781 (2024); <https://doi.org/10.1007/s11082-024-07621-y>
7. B. R. Smith and L. A. DeWerd, *Fundamentals of Radiation Physics and Dosimetry* (Radiat. Ther. Dosim.–CRC Press: 2021).
8. A. Safrany, A. Miller, and A. Kovacs, *Guidelines for the Development, Validation and Routine Control of Industrial Radiation Processes* (IAEA: 2013).
9. Francis Berghmans, Alberto Fernandez Fernandez, Benoit Brichard, Frans Vos, Marc C. Decretton, Andrei I. Gusarov, Olivier Deparis, Patrice Megret, Michel Blondel, Serge Caron, and Andre Morin, *SPIE Proc.*, **3538**: 28 (1999); <https://doi.org/10.1117/12.335757>
10. H. El Hamzaoui, L. Courthéoux, V. N. Nguyen, E. Berrier, A. Favre, L. Bigot, M. Bouazaoui, and B. Capoen, *Mater. Chem. Phys.*, **121**, Nos. 1–2: 83 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.12.043>
11. H. El Hamzaoui, G. Bouwmans, B. Capoen, Y. Ouerdane, G. Chadeyron, R. Mahiou, S. Girard, A. Boukenter, and M. Bouazaoui, *Mater. Res. Express.*, **1**, No. 2: 26203 (2014); <https://doi.org/10.1088/2053-1591/1/2/026203>
12. Yao Xi, Zhang Liangying, and Wang Sasa, *Sensors Actuators B Chem.*, **25**, Iss. 1–3: 347 (1995); [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(95\)85078-3](https://doi.org/10.1016/0925-4005(95)85078-3)
13. Carole C. Perry and Xiaochun Li, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **87**, Iss. 5: 761 (1991); <https://doi.org/10.1039/ft9918700761>
14. B. C. Smith, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (CRC Press: 2011).
15. Dimitris Davazoglou and Vassilis Em. Vamvakas, *JES.*, **150**, No. 5: F90 (2003); <https://doi.org/10.1149/1.1562601>
16. L. Yang, *Fabrication and Characterization of Microlasers by the Sol–Gel Method* (Dissertation (Ph.D.) (California Institute of Technology: 2005); [doi:10.7907/HHQ8-VC25](https://doi.org/10.7907/HHQ8-VC25)
17. Carla Cannas, Mariano Casu, Roberta Licheri, Anna Musinu, Giorgio Piccaluga, Adolfo Speghini, and Marco Bettinelli, *MRS Online Proc. Libr.*, **21**: Article No. 318 (2001); <https://doi.org/10.1557/PROC-676-Y3.18>

18. Yoshiro Ishii, Kazuo Arai, Hiroshi Namikawa, Mitsuhiro Tanaka, Akira Negishi, and Takashi Handa, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, Iss. 2: 72 (1987); <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb04932.x>
19. Marie-Laure Brandily-Anne, Julien Lumeau, Larissa Glebova, and Leonid B. Glebov, *J. Non. Cryst. Solids*, **356**, Iss. 44–49: 2337 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.02.020>
20. Carmen Canevali, Mariachiara Mattoni, Franca Morazzoni, Roberto Scotti, Mariano Casu, Anna Musinu, Radenka Krsmanovic, Stefano Polizzi, Adolfo Speghini, and Marco Bettinelli, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, Iss. 42: 14681 (2005); <https://doi.org/10.1021/ja052502o>

PACS numbers: 72.80.Tm, 77.22.Gm, 78.20.Ci, 78.30.-j, 81.07.Pr, 81.40.Tv, 82.35.Np

Effect of Fe₂O₃/MgO Nanoparticles on the Structural and Dielectric Properties of PVA for Electronic Nanodevices

Noor Ali Sami, Majeed Ali Habeeb, and Halah Mohammed

*College of Education for Pure Sciences,
Department of Physics,
University of Babylon,
34001 Hillah, Iraq*

In this work, PVA/Fe₂O₃/MgO-nanocomposite films are prepared using casting method with various concentrations of Fe₂O₃/MgO nanoparticles (NPs) (0, 2, 4, and 6 wt.%). The structural and dielectric characteristics are studied. FT-IR spectra show that there are not chemical interaction between PVA and Fe₂O₃/MgO NPs. Optical microscopy shows that a continuous network is formed. The dielectric properties of PVA/Fe₂O₃/MgO nanocomposites show that the dielectric constant, dielectric loss, and a.c. electrical conductivity of PVA/Fe₂O₃/MgO films increase with increasing NPs' concentration. As the frequency of the electric field rise, both the dielectric constant and the dielectric loss decrease, while a.c. electrical conductivity increases. Finally, the PVA/Fe₂O₃/MgO nanocomposites may be useful in different electronics fields.

У даній роботі нанокompозитні плівки PVA/Fe₂O₃/MgO було виготовлено методом лиття з різними концентраціями наночастинок (НЧ) Fe₂O₃/MgO (0, 2, 4 та 6 мас.%). Було досліджено структурні та діелектричні характеристики. ІЧ-спектроскопія з Фур'є-перетвором показує відсутність хемічної взаємодії між полівініловим спиртом (PVA) і Fe₂O₃/MgO-НЧ. Оптична мікроскопія показує утворення безперервної сітки. Діелектричні властивості нанокompозитів PVA/Fe₂O₃/MgO показують, що діелектрична проникність, діелектричні втрати та змінна електропровідність плівок PVA/Fe₂O₃/MgO зростають зі збільшенням концентрації Fe₂O₃/MgO-НЧ. Зі збільшенням частоти електричного поля як діелектрична проникність, так і діелектричні втрати зменшуються, тоді як змінна електропровідність зростає. Зрештою, нанокompозити PVA/Fe₂O₃/MgO можуть стати корисними в різних галузях електроніки.

Key words: polyvinyl alcohol, nanocomposites, dielectric properties, structural properties.

Ключові слова: полівініловий спирт, наноккомпозити, діелектричні властивості, структурні властивості.

(Received 27 April, 2024)

1. INTRODUCTION

They are found in many daily products, such as rubber, plastics, resins, adhesives, and adhesive tapes. All of these materials include lengthy chains of atoms that are covalently bound together as a structural characteristic. They are a remarkably adaptable class of materials, with a particular type's attributes frequently having drastically different values for other polymers and occasionally even for the same polymer in various physical states [1, 2]. We are in the polymer era. Terms like plastics, fibres, elastomers, coatings, rubber, and cellulose are all part of our contemporary lexicon [3]. Most people are probably unaware of this, but polymers are a known concept to everyone. Subsequently, polymer research has begun to advance at an exponential rate. Scientists are working to create polymers that can be utilized in a variety of industrial applications [4, 5].

The most adaptable materials used in various chemical industries are plastics. They are robust, affordable, adaptable, and multifunctional. They are employed in packing, electrical equipment, vehicles, aircraft, and as electrical insulators. Their significance in the production of satellites, space exploration, and thermal barriers is growing [6, 7]. Electronic applications have also made use of composite materials, which are often made with a concentration on mechanical strength and other attributes. Among the possible uses are electronic packaging, acoustic emission sensors, angular acceleration accelerometers, and integrated decoupling capacitors [8, 9]. The novel composite materials are now the basis for developing and altering technical designs for a wide range of industrial and commodity goods. Ships, airplanes, and building materials are the three most significant sectors of the automobile industry [10, 11].

PVA is a synthetic polymer that dissolves in water. PVA has been employed in numerous biomaterial applications because of its great chemical resistance, outstanding mechanical qualities, ease of manufacturing, and good biodegradability [12, 13]. Fe_2O_3 nanoparticles (NPs) ranged in size from 30 to 40 nm on average. To keep them from clumping together, NPs were suspended in water. Because of its unique thermal, optical, electrical, and chemical properties [14, 15], magnesium oxide (MgO) is one of the most significant metal oxides and has a great deal of promise for usage in a variety of applications [16, 17]. MgO particles at the nanoscale can be util-

ized as fillers in paint, paper, cosmetics, rubber, plastic, and as consistent materials in some electrical materials [18, 19].

2. MATERIALS AND METHOD

Nanocomposites of PVA/ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ were prepared by using the casting method. The method include dissolving pure PVA in 35 ml of distilled water for 40 minutes The mixture was then mixed with a magnetic stirrer to achieve a more homogenous mixture at a temperature of 70°C . Next, the weight percentages of additives (0%, 2%, 4%, and 6%) of magnesium oxide (MgO) and iron oxide (Fe_2O_3) were added; we were able to obtain films from this mixture by pouring each of these ratios into a template (Petri dish) with a diameter of 5 cm. The mixture was then allowed to dry.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Changes in PVA/ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ -nanocomposites' surface morphology can be seen with an optical microscope. PVA/ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ nanocomposites are shown optically microscopy (OM) images in Fig. 1 at ($\times 10$ magnification for each sample. The pure polymer blend (a) exhibits a homogeneous and even consistent phase, when viewed from

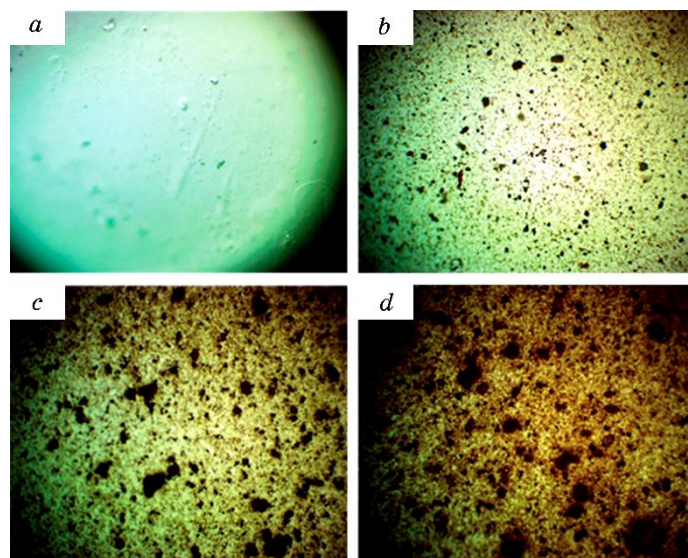


Fig. 1. Photomicrographs ($\times 10$) for PVA/ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ nanocomposites: (a) for pure PVA; (b) for 2 wt.% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ NPs; (c) for 4 wt.% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ NP; (d) for 6 wt.% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ NPs.

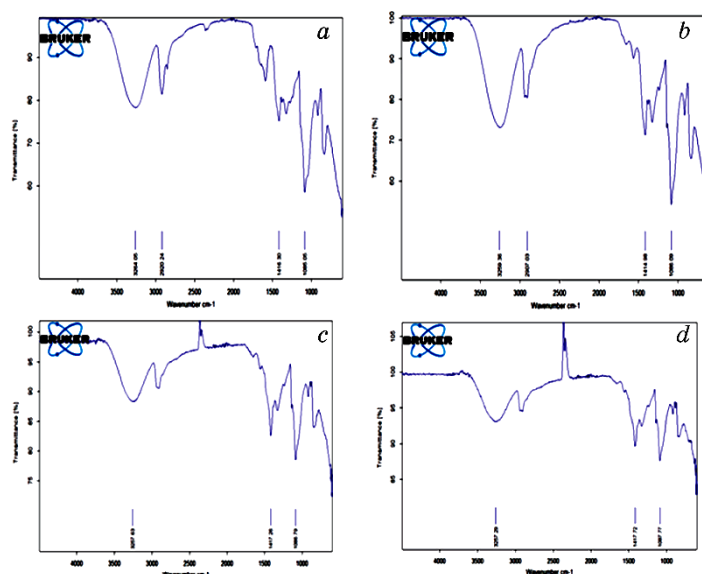


Fig. 2. FT-IR spectra for PVA/Fe₂O₃/MgO nanocomposites: (a) for pure PVA; (b) for 2 wt.% Fe₂O₃/MgO NPs; (c) for 4 wt.% Fe₂O₃/MgO NPs; (d) for 6 wt.% Fe₂O₃/MgO NPs.

above. The surface of the PVA polymer films displays a homogeneous distribution of Fe₂O₃/MgO NPs, as seen in images (b–d). Lower concentrations of the MgO and Fe₂O₃ NPs form a cluster together [20, 21]. The features of the material change when the concentrations of Fe₂O₃ and MgO NPs in the PVA polymer increase because a network of pathways for charge carriers to travel through is formed within the polymer. This conduct aligns with Refs. [22, 23].

The vibration and rotation of molecular groups in a substance are revealed by FT-IR spectra. The FT-IR spectra of PVA/Fe₂O₃/MgO nanocomposites in the wave number range 500–4000 cm^{−1} are shown in Fig. 2. In image (a), FT-IR spectra of pure PVA polymers are reveals absorption band at 3264.05 cm^{−1} was attributed to the O–H stretching vibrations and 2920.24 cm^{−1} assigned to the asymmetric stretching of CH₂. The band at 1261 cm^{−1} was attributed to the C–O stretching vibration [24, 25]. The absorption bands at 1640 cm^{−1} which can be attributed to the C=O carbonyl stretch. The two bands at 1416.30 cm^{−1} and 1085.06 cm^{−1} can be attributed to the stretching of CO and bending of OH. The absorption band at 839 cm^{−1} attributed to the C–C stretching vibration accordingly [26, 27].

Images in Figure 2, b, c, and d display the spectra of PVA with different concentrations of Fe₂O₃/MgO NPs. The photos show that the presence of Fe₂O₃/MgO NPs caused a shift in certain bands and

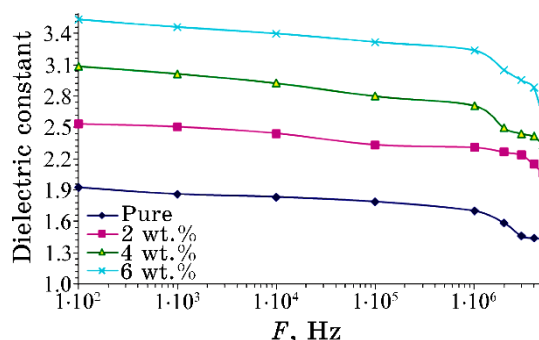


Fig. 3. Variation of dielectric constant for PVA/Fe₂O₃/MgO nanocomposites with frequency at room temperature.

a variation in some intensities. FT-IR analysis shows that adding different amounts of Fe₂O₃/MgO NPs (in pictures *b*, *c*, and *d*) causes a shift in some bonds without creating new peaks [28]. Consequently, there is no interaction between the Fe₂O₃/MgO NPs and the PVA polymer matrix. These findings pertain to researchers with Refs. [29, 30].

Figure 3 shows how the dielectric constant changes with frequency for polymer mixes PVA/Fe₂O₃/MgO and their nanocomposite films that have different amounts (0, 2, 4, and 6% wt.%) of Fe₂O₃/MgO NPs. This picture shows that as the frequency goes up, the space charge polarization goes down compared to the total polarization. As a result, the dielectric constant values for all examples of the PVA/Fe₂O₃/MgO nanocomposite go down. This means that the space charge polarization is a bigger part of the general polarization at lower frequencies [31, 32]. The dielectric constant (ϵ') is given by Ref. [33]:

$$\epsilon' = C_p/C_0; \quad (1)$$

C_0 and C_p are vacuum and parallel capacitances.

Figure 4 shows the link between the dielectric constant and the amount of presented Fe₂O₃/MgO NPs. The picture shows that the dielectric constant of nanocomposites goes up as the Fe₂O₃/MgO concentration goes up. The observed effect is due to the interfacial polarization that happens in the nanocomposites when they are exposed to an alternating electric field and the increase in charge carriers [34, 35].

The dielectric loss of nanocomposites is calculated by using following equation [36]:

$$\epsilon'' = \epsilon' D, \quad (2)$$

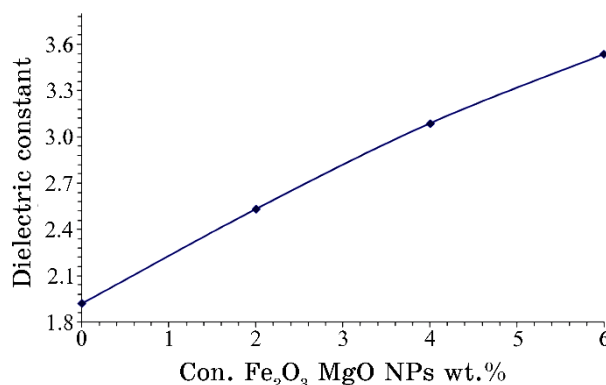


Fig. 4. Effect of Fe₂O₃/MgO concentrations on dielectric constant for PVA/Fe₂O₃/MgO nanocomposites at 100 Hz.

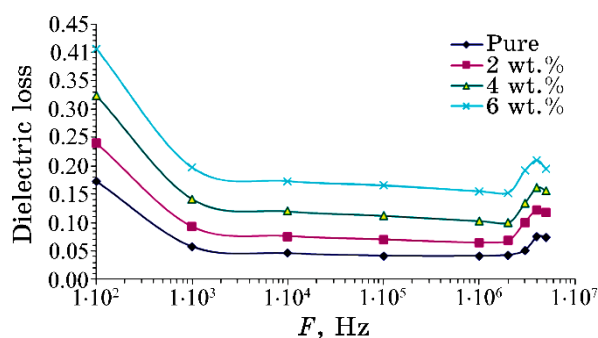


Fig. 5. Variation of dielectric loss for PVA/Fe₂O₃/MgO nanocomposites with frequency at room temperature.

where D is dispersion factor.

Figure 5 shows how the dielectric loss changes with electric field frequency of PVA/Fe₂O₃/MgO nanocomposites. All of the examples show that as the frequency of the electric field goes up, the dielectric loss of the nanocomposites goes down. The reason for this behaviour is that space charge polarization is becoming less important [37, 38].

In addition, the nanocomposite films with 6% Fe₂O₃/MgO NPs show the highest dielectric loss of 0.41 at 10² Hz, which is a very low frequency.

Figure 6 shows that, as the concentration of NPs grows, so the dielectric loss of nanocomposites does. This has to do with increasing the number of charge carriers [39].

The a.c. electrical conductivity of nanocomposites is calculated by using following equation [40]:

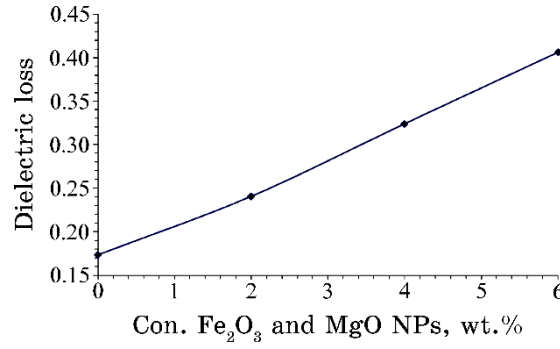


Fig. 6. Effect of Fe₂O₃/MgO and concentrations on dielectric loss for PVA/Fe₂O₃/MgO nanocomposite at 100 Hz.

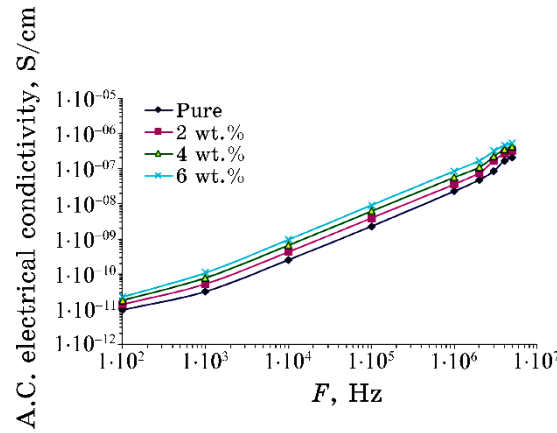


Fig. 7. Variation of a.c. electrical conductivity for PVA/Fe₂O₃/MgO nanocomposites with frequency at room temperature.

$$\sigma_{\text{a.c.}} = \omega \epsilon' \epsilon_0, \quad (3)$$

where ω is angular frequency.

The graph in Fig. 7 shows how the a.c. electrical conductivity changes with the frequency of the electric field for PVA/Fe₂O₃/MgO films. For all samples, the a.c. conductivity goes up a lot as the frequency of the electric field goes up. Charge carriers move through a process called ‘hopping’, which is linked to the polarization of space charge at low frequencies and this effect [41, 42]. We also found that the conductance of the PVA/Fe₂O₃/MgO nanocomposite at 10² Hz increases as the weight percentage of Fe₂O₃/MgO increases, as shown in Fig. 8. The conductivity of the nanocomposite goes up, when NPs are added because they increase the amount of

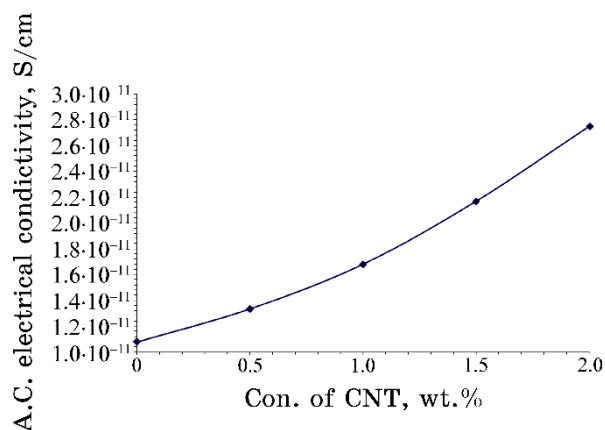


Fig. 8. Effect of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ concentrations on a.c. electrical conductivity for PVA/ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ nanocomposite at 100Hz.

charge carriers [43]. Because of this, the nanocomposites' resistance goes down, and its ability to carry a.c. electricity goes up. The same kind of behaviour was recorded in [44, 45].

4. CONCLUSION

This paper gives a short outline of a very good casting method that is used to make PVA/ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ nanocomposites. The optical microscopy pictures showed that, as the NPs' concentration rises, network paths are formed within the polymeric matrix for charge carriers. FT-IR spectra showed the physical interaction between PVA-polymer matrix and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ NPs. The dielectric constant and dielectric loss decrease as the frequency increases and its increase as concentration of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ NPs increases. On the other hand, the a.c. electrical conductivity rise as the frequency and concentration of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ NPs rises. Finally, these findings suggest that the PVA/ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ nanocomposites can be used in different nanoelectronic fields.

REFERENCES

1. G. A. Kontos, A. L. Soulintzis, and P. K. Karahaliou, *J. Express Polymer Letters*, **1**, No. 12: 781 (2007); <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2007.108>
2. N. H. El Fewaty, A. El Sayed, and R. Hafez, *Polymer Science Series A*, **58**: 1004 (2016); <https://doi.org/10.1134/S0965545X16060055>
3. C. Srikanth, B. C. Sridhar, M. Prasad, and R. Mathad, *Journal of Advanced*

- Physics*, **5**, No. 2: 105 (2016); <https://doi.org/10.1166/jap.2016.1235>
4. M. A. Habeeb and Z. S. Jaber, *East European Journal of Physics*, **4**: 176 (2022); [doi:10.26565/2312-4334-2022-4-18](https://doi.org/10.26565/2312-4334-2022-4-18)
5. Majeed Ali Habeeb, *European Journal of Scientific Research*, **57**, No. 3: 478 (2011).
6. Q. M. Jebur, A. Hashim, and M. A. Habeeb, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 719 (2020); <https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.14847.1900>
7. N. Tran, A. Mir, D. Mallik, A. Sinha, S. Nayar, and T. J. Webster, *Int. J. Nanomedicine*, **5**: 277 (2010).
8. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *Optical and Quantum Electronics*, **54**, Iss. 12: 854 (2022); <https://doi.org/10.1007/s11082-022-04267-6>
9. N. Hayder, M. A. Habeeb, and A. Hashim, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 577 (2020); [doi:10.21608/ejchem.2019.14646.1887](https://doi.org/10.21608/ejchem.2019.14646.1887)
10. A. B. Devi, D. S. Moirangthem, N. C. Talukdar, M. D. Devi, N. R. Singh, and M. N. Luwang, *Chinese Chemical Letters*, **25**, No. 12: 1615 (2014).
11. M. A. Habeeb, A. Hashim, and N. Hayder, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 709 (2020); <https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.13333.1832>
12. A. Hashim, M. A. Habeeb, and Q. M. Jebur, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 735 (2020); <https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.14849.1901>
13. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *Physics and Chemistry of Solid State*, **23**, No. 4: 785 (2022); [doi:10.15330/pcss.23.4.785-792](https://doi.org/10.15330/pcss.23.4.785-792)
14. A. H. Hadi and M. A. Habeeb, *Journal of Mechanical Engineering Research and Developments*, **44**, No. 3: 265 (2021); <https://jmerd.net/03-2021-265-274>
15. M. A. Habeeb and W. S. Mahdi, *International Journal of Emerging Trends in Engineering Research*, **7**, No. 9: 247 (2019); [doi:10.30534/ijeter/2019/06792019](https://doi.org/10.30534/ijeter/2019/06792019)
16. M. A. Habeeb and R. S. Abdul Hamza, *Journal of Bionanoscience*, **12**, No. 3: 328 (2018); <https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1535>
17. S. Nambiar and J. T. Yeow, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **4**, No. 11: 5717 (2012); <https://doi.org/10.1021/am300783d>
18. M. A. Habeeb, A. Hashim, and N. Hayder, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**: 697 (2020); <https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.12439.1774>
19. M.A. Habeeb and W. K. Kadhim, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, **9**, No. 4: 109 (2014); [doi:10.36478/jeasci.2014.109.113](https://doi.org/10.36478/jeasci.2014.109.113)
20. M. Hdidar, S. Chouikhi, A. Fattoum, M. Arous, and A. Kallel, *Journal of Alloys and Compounds*, **750**: 375 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.272>
21. M. A. Habeeb, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, **9**, No. 4: 102 (2014); [doi:10.36478/jeasci.2014.102.108](https://doi.org/10.36478/jeasci.2014.102.108)
22. Hyeon Jeong Park, Arash Badakhsh, Ik Tae Im, Min-Soo Kim, and Chan Woo Park, *Applied Thermal Engineering*, **107**: 907 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.07.053>
23. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, **17**, No. 3: 941 (2022); <https://doi.org/10.15251/DJNB.2022.173.941>
24. G. A. Eid, A. Kany, M. El-Toony, I. Bashter, and F. Gaber, *Arab. J. Nucl. Sci. Appl.*, **46**, No. 2: 226 (2013).
25. A. H. Hadi and M. A. Habeeb, *Journal of Physics: Conference Series*, **1973**,

- Iss. 1: 012063 (2021); doi:10.1088/1742-6596/1973/1/012063
26. Q. M. Jebur, A. Hashim, and M. A. Habeeb, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63**, No. 2: 611 (2020); <https://dx.doi.org/10.21608/ejchem.2019.10197.1669>
 27. G. Aras, E. L. Orhan, I. F. Selçuk, S. B. Ocak, and M. Ertuğrul, *Procedia-Social and Behavioral Sciences*, **95**: 1740 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2015.06.295>
 28. Z. S. Jaber, M. A. Habeeb, and W. H. Radi, *East European Journal of Physics*, **2**: 228 (2023); doi:10.26565/2312-4334-2023-2-25
 29. M. H. Dwech, M. A. Habeeb, and A. H. Mohammed, *Ukr. J. Phys.*, **67**, No. 10: 757 (2022); <https://doi.org/10.15407/ujpe67.10.757>
 30. Shaimaa Mazhar Mahdi and Majeed Ali Habeeb, *Polymer Bulletin*, **80**: 12741 (2023); <https://doi.org/10.1007/s00289-023-04676-x>
 31. Morget Martin, Neena Prasad, Muthu Mariappan Sivalingham, D. Sastikumar, and Balasubramanian Karthikeyan, *Journal of Material Science: Material in Electronics*, **29**: 365 (2018); <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7925-z>
 32. Majeed Ali Habeeb and Waleed Hadi Rahdi, *Optical and Quantum Electronics*, **55**: Article No. 334 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-04639-6>
 33. Alaa Abass Mohammed and Majeed Ali Habeeb, *Silicon*, **15**: 5163 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02426-2>
 34. R. Dalven and R. Gill, *J. Appl. Phys.*, **38**, No. 2: 753 (1967); doi:10.1063/1.1709406
 35. Nawras Karim Al-Sharifi and Majeed Ali Habeeb, *Silicon*, **15**: 4979 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02418-2>
 36. R. N. Bhagat and V. S. Sangawar, *Int. J. Sci. Res. (IJSR)*, **6**: 361 (2017).
 37. Rehab Shather Abdul Hamza and Majeed Ali Habeeb, *Optical and Quantum Electronics*, **55**: Article No. 705 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-04995-3>
 38. Ch. Venkata Reddy, Bathula Babu, I. Neelakanta Reddy, and Jaesool Shim, *Ceramics International*, **44**, Iss. 6: 6940 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.123>
 39. S. M. Mahdi and M. A. Habeeb, *AIMS Materials Science*, **10**, No. 2: 288 (2023); doi:10.3934/matricsci.2023015
 40. O. E. Gouda, S. F. Mahmoud, A. A. El-Gendy, and A. S. Haiba, *Indonesian Journal of Electrical Engineering*, **12**, No. 12: 7987 (2014); <https://doi.org/10.11591/telkomnika.v12i12.6675>
 41. M. A. Habeeb and R. S. A. Hamza, *Indonesian Journal of Electrical Engineering and Informatics*, **6**, No. 4: 428 (2018); doi:10.11591/ijeei.v6i1.511
 42. N. K. Al-Sharifi and M. A. Habeeb, *East European Journal of Physics*, **2**: 341 (2023); doi:10.26565/2312-4334-2023-2-40
 43. Anjana Goswami, A. K. Bajpai, Jaya Bajpai, and B. K. Sinha, *Polym. Bull.*, **75**, No. 2: 781 (2018); <https://doi.org/10.1007/s00289-017-2067-2>
 44. A. A. Mohammed and M. A. Habeeb, *East European Journal of Physics*, **2**: 157 (2023); doi:10.26565/2312-4334-2023-2-15
 45. M. A. Habeeb and A. H. Mohammed, *Optical and Quantum Electronics*, **55**: Article No. 791 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-05061-8>

PACS numbers: 68.37.Lp, 72.40.+w, 73.20.Mg, 78.40.-q, 78.55.-m, 81.16.Mk, 88.40.jp

Effect of Silver Nanoparticles on Solar Cell Efficiency: Size and Optical Characteristics *via* Pulsed Laser Ablation in Liquids and Laser Energies

N. G. Abed¹, S. M. Ahmad¹, and Th. A. Zaker^{2,3}

¹*College of Sciences,
Department of Physics,
University of Mosul,
Nineveh, Iraq*

²*College of Education,
Department of Physics,
University of Al-Hamdaniya,
Nineveh, Iraq*

³*Department of Laser and Spectroscopy,
Laser and Photonics Center,
University of Al-Hamdaniya,
Nineveh, Iraq*

Various applications make the use of silver nanoparticles (Ag NPs) due to their chemical durability, high light absorption, and superior conductivity. This research demonstrates that pulsed laser ablation with varying energy in a variety of liquids can produce Ag NPs. The effect of Ag NPs on the efficiency of solar cells is investigated. Nanocolloids' dimensions, forms, and absorption spectra are measured by ultraviolet–visible (UV–Vis) spectroscopy, photoluminescence (PL), and transmission electron microscopy (TEM). The distribution and mean diameter are investigated with the use of image-java tools. The results show that the best-characterized Ag NPs are made by combining the 1 Hz-pulse repetition rate with an acetone solution and the 1000 mJ-laser energy. These Ag NPs display the most uniform shape, narrowest size dispersion of 10–40 nm, and shortest mean diameter of 21.56 nm. The results of the Ag NPs' precipitation experiment on the solar cell show a 20% improvement in the cells' conversion efficiency.

Різні застосування використовують наночастинки срібла (Ag-НЧ) завдяки їхній хемічній стійкості, високому вбирання світла та чудовій провідності. Це дослідження демонструє, що імпульсна лазерна абляція з різною енергією у різних рідинах може утворювати Ag-НЧ. Було досліджено вплив Ag-НЧ на ефективність сонячних елементів. Розміри,

форми та спектри вбирання наноколоїдів було виміряно за допомогою спектроскопії ультрафіолетового-видимого випромінення, фотолюмінесценції та просвітлювальної електронної мікроскопії. Розподіл і середній діаметер досліджували за допомогою інструментів зображення-*java*. Результати показали, що найліпше охарактеризовані Ag-НЧ було одержано шляхом поєднання частоти повторення імпульсів у 1 Гц з розчином ацетону та лазерної енергії у 1000 мДж. Ці Ag-НЧ продемонстрували найбільш однорідну форму, найменшу дисперсію розмірів у 10–40 нм і найкоротший середній діаметер у 21,56 нм. Результати експерименту з осадження Ag-НЧ на сонячному елементі показали 20%-поліпшення ефективності трансформування елемента.

Key words: solar cell, Ag nanoparticles, colloids, laser ablation, plasmon resonance.

Ключові слова: сонячний елемент, наночастинки срібла, колоїди, лазерна абляція, плазмонний резонанс.

(Received 17 December, 2024; in revised form, 17 February, 2025)

1. INTRODUCTION

Silver nanoparticles (Ag NPs) are particularly advantageous for use in solar cells due to their unique plasmonic properties, which enhance light absorption and scattering. Compared to other conductive elements like gold or aluminium, silver offers a higher conductivity and better plasmonic response in the visible spectrum, making it more effective for improving solar cell efficiency. Additionally, Ag NPs are more cost-effective and chemically stable, which further supports their use in photovoltaic applications.

Solar cells are one of the most significant sources of clean energy because of the steadily rising need for renewable energy. Increasing the efficiency of conventional solar cells is still quite difficult [1]. Due to its low cost, natural availability, nontoxicity, long-term stability, and well-established technology, silicon (Si) is the material most frequently employed in photovoltaic applications. However, one of the challenges to increasing solar cell efficiency is its weak absorption [2, 3]. Anti-reflecting coating layers and texturing structures enhance silicon absorption; however, these require chemical treatment and expensive deposition techniques. Plasmonic effects from a noble metal nanoparticle can greatly increase the solar cells' ability to absorb light and, consequently, their conversion efficiency [1]. This is due to metals' high free-electrons' density [1] and can cause surface plasmon resonance (SPR) [2] due to their strong interactions with visible light. The shape, size, and surrounding dielectric medium of the metal nanoparticles mostly de-

termine the resonant oscillation of conduction electrons about the positive-ion core under proper light irradiation, which is known as the surface plasmon resonance [3, 4].

SPR features enhance and control light at the nanoscale, hence, improving the sensitivity and resolution of optical instruments. Plasmonic nanoparticles can either augment or diminish photocurrent in the device, contingent upon wavelength, nanoparticle resonance, and the size and geometry of the nanostructure [5]. Sunlight can be collected and confined by SPR, hence, enhancing absorption intensity [6]. Forward scattering and surface plasmon resonance utilizing metallic nanoparticles (*e.g.*, gold, silver, and aluminium) might augment the optical transition rate in the material owing to the increased creation of electron-hole pairs [7]. Silver and aluminium nanoparticles exert similar effects on the photocurrent of solar cells. The scattering-to-absorption ratio is augmented by increasing the nanoparticle size near the surface plasmon resonance. Researchers have demonstrated the capacity of nanoparticles to augment scattering, fluorescence, and emission [9, 10].

The concept of enhanced absorption by nanoparticles has been utilized in optoelectronic devices. The enhancement of the short-circuit current J_{sc} in *a*-Si:H solar cells was accomplished through the utilization of Au nanoparticles with diameters ranging from 50 to 100 nm. Numerous investigations have indicated that scattering effects prevail for large particle sizes (> 100 nm), but absorption effects dominate for smaller nanoparticles (< 50 nm), making this characteristic suitable for solar applications [11, 12]. Silver nanoparticles offer advanced solutions to enhance the efficiency of these cells due to their exceptional conductivity, effective light absorption, high sensitivity, resolution, and chemical stability. Metal nanoparticles (MNPs) have consistently attracted significant attention due to their substantial surface-to-volume ratio, plasmonic properties, and other related characteristics [13–15].

The adjustment of the surface plasmon resonance of the MNPs is extensively examined to investigate its practical uses in sensors, biodevices, data storage, spectroscopy methods, catalysis, solar cells, and more [16–19].

Different physical and chemical methods can synthesize Ag nanoparticles. The preparation of nanoparticles is an electrochemical deposition, vacuum deposition [20], chemical vapour deposition (CVD) [21], sol-gel technology [22], electrical deposition [23], and laser ablation [24, 25]. Laser ablation in liquid is a green method that is cheap and easy. Therefore, it is a good method for preparing Ag NPs with uniform size and shape. This work details the fabrication of Ag NPs using pulsed laser ablation in liquid at energies of 400 mJ and 1000 mJ in both water and acetone. It also assessed the

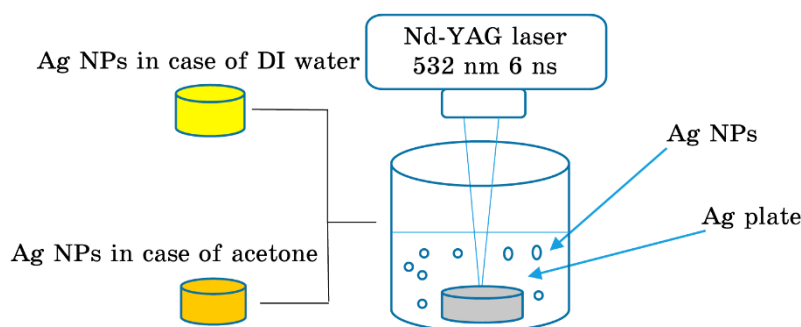


Fig. 1. Pulsed laser ablation in liquid technique.

influence of adding Ag NPs on silicon solar-cells' performance.

2. EXPERIMENTAL

First, silicon solar cells were subjected to hydrofluoric acid vapour for two minutes to remove the anti-reflective coating and any contamination on the front side of the silicon photovoltaic cells. The silicon solar-cell samples were immersed in deionized water (DIW) to eliminate the residual hydrofluoric acid. Secondly, silver colloid was synthesized *via* the pulsed laser-ablation technique (PLAL) at two energy levels 400 mJ and 1000 mJ, employing different solvents (deionized water and acetone), as illustrated in Fig. 1. Following preparation, the Ag NPs were applied to the surface of the silicon solar cell using the drop overcasting method, applying the Ag colloidal solution onto the heated surface of the solar cell and allowing it to dry [26].

Silver colloidal suspensions were characterized through optical absorption spectra recorded in the wavelength range of 320–1000 nm using a UV–Vis absorption spectrophotometer (model UV–Vis 721-2000), transmission electron microscopy (TEM), and photoluminescence spectroscopy.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. The Effect of Liquid

Figure 2 illustrates the TEM picture and the alteration in size of Ag NPs, when the laser was configured to 1000 mJ, with 700 pulses delivered at a repetition rate of 1 Hz. There was a 6 cm gap between the laser and target surfaces, and 7 cc of acetone and deionized water were utilized as fluids. The TEM picture indicates

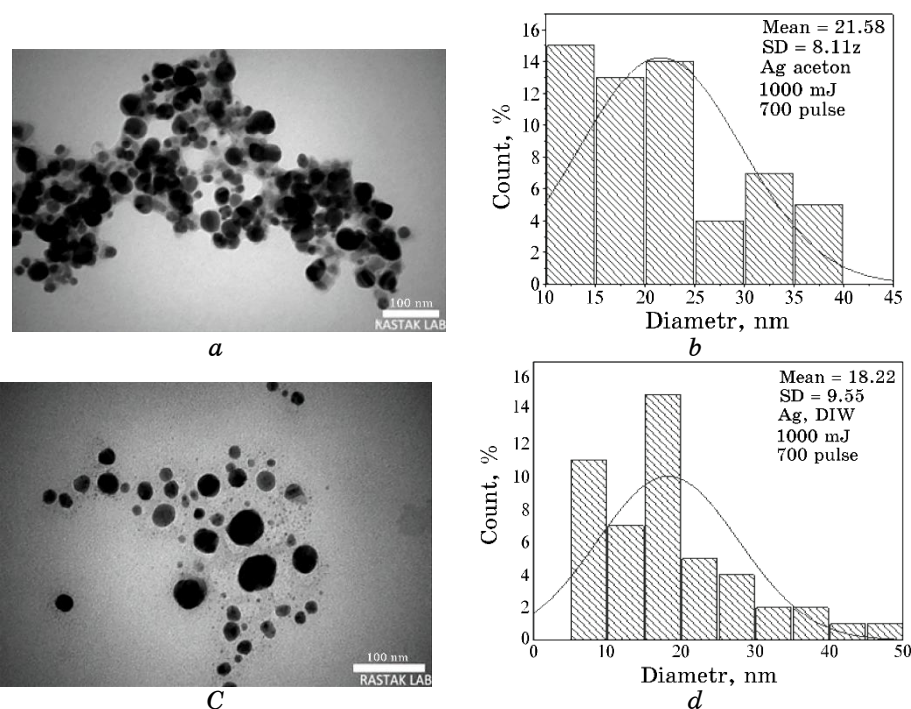


Fig. 2. The TEM image and the size distribution in percentage (histogram) of Ag NPs in acetone (*a*, *b*) and deionized water (*c*, *d*).

that the observed Ag NPs are mostly spherical across all mediums. No aggregation occurs in acetone; precipitation occurs, and the colloidal solution remains stable, as seen in Fig. 2, *a*. Particle sizes range from 10 nm to 40 nm. The particle size distribution is narrow, featuring a mean of 21.56 nm and a standard deviation of 8.11 nm, as illustrated in Fig. 2, *b*. Aggregation occurs in DIW due to the oxygen present, which triggers oxidation in the Ag NPs, as illustrated in Fig. 2, *c*. The figure demonstrates a remarkably limited size range particles ranging from 5 nm to 50 nm. A mean size of 18.22 nm and a standard variation of 9.55 nm are, as seen in Fig. 2, *d*.

Figure 3 illustrates the optical characteristics of silver nanoparticles synthesized in deionized water and acetone. The generated nanoparticles can be characterized by the emergence of SPR peaks in their corresponding spectra, which serve as markers of the particles' size and morphology. These obtained SPR peaks agreed with those reported in Refs. [27, 28]. We will witness an increase in absorption in DIW rather than acetone, owing to the increase in laser ablation efficiency that indicates an increase in the quantity of ab-

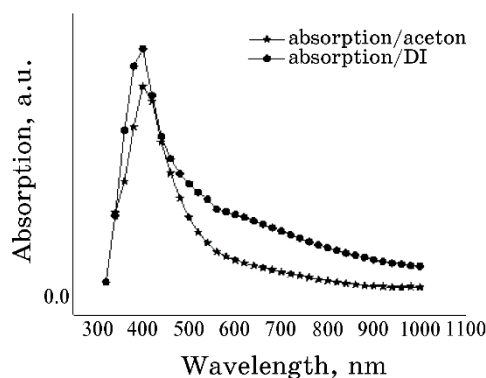


Fig. 3. Absorption of Ag NPs in acetone and DIW.

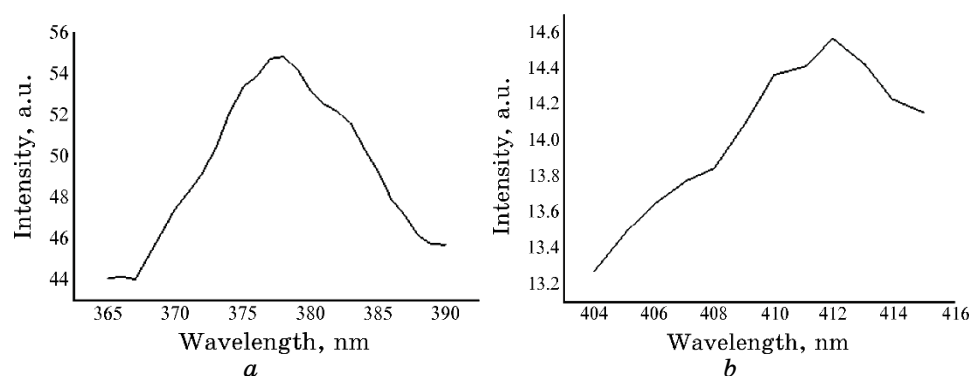


Fig. 4. PL spectroscopy of Ag NPs in different liquids: (a) acetone, (b) DIW.

lated material. At approximately 400 nm, the picture also reveals that the highest absorption occurs for Ag NPs. The spectra of the samples generated in DIW and acetone show peaks at 400 nm, which are attributed to the famous surface plasmon resonance of spherical particles [29].

Figure 4 illustrates the PL spectrophotometer results for Ag NPs in various liquids. It indicates that Ag NPs in acetone and deionized water exhibit photoluminescence emissions in the violet-blue and ultraviolet ranges. All particles exhibit a single emission peak at 378 nm for acetone and 412 nm for deionized water. As shown in Figure 5, which illustrates the band-structure excitation and recombination processes in noble metals [18, 30], the emission peaks at 378 nm and 412 nm denote the radiative recombination of electrons and holes moving from the *sp*-conduction band above the Fermi level to the *d*-band.

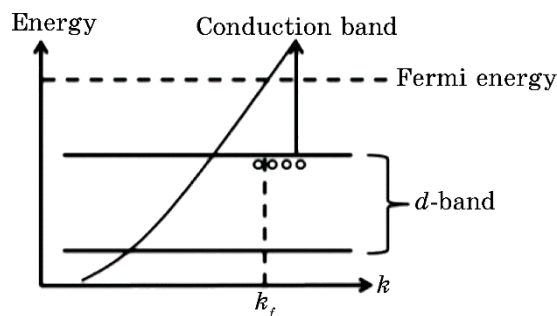


Fig. 5. The excitation and recombination mechanisms inside the band structure of noble metals.

As seen in Fig. 5, the band structure of noble metals, including silver (Ag), has a mechanism for excitation and recombination. The following procedures are depicted in the diagram.

1. **Excitation.** An electron is promoted from the lower energy *d*-band to the higher energy *sp*-band, when a silver nanoparticle absorbs a photon with enough energy. In the diagram, the ascending arrow represents this process.

2. **Radiative recombination** is the second process, and it involves the release of energy in the form of light (photoluminescence), when an excited electron recombines with a hole in the *d*-band. The diagrammatic descending arrow signifies this.

3. **Surface Plasmon Resonance.** The interaction of light with the free electrons in the *sp*-band leads to the generation of surface plasmon resonances, which are responsible for the enhanced optical properties of Ag NPs. The SPR effect is highly dependent on the size, shape, and dielectric environment of the nanoparticles.

The excitation and recombination mechanisms explain the photoluminescence (PL) peaks observed in the Ag NPs (e.g., at 378 nm and 412 nm in acetone and DIW, respectively, as seen in Fig. 4). This mechanism is crucial for understanding how Ag NPs enhance light absorption and scattering in solar cells, leading to improved efficiency.

3.2. The Effect of the Energy

The TEM image and size distribution of Ag NPs at two energy levels (400 mJ, 1000 mJ), with 700 pulses and a repetition rate of 1 Hz, at a distance of 6 cm between the laser and target surfaces, using 7 ml of DIW, as seen in Fig. 6. DIW was chosen because the results showed that its absorption is better than that of acetone. As demonstrated at the energy of 400 mJ, the Ag NPs' size is modest

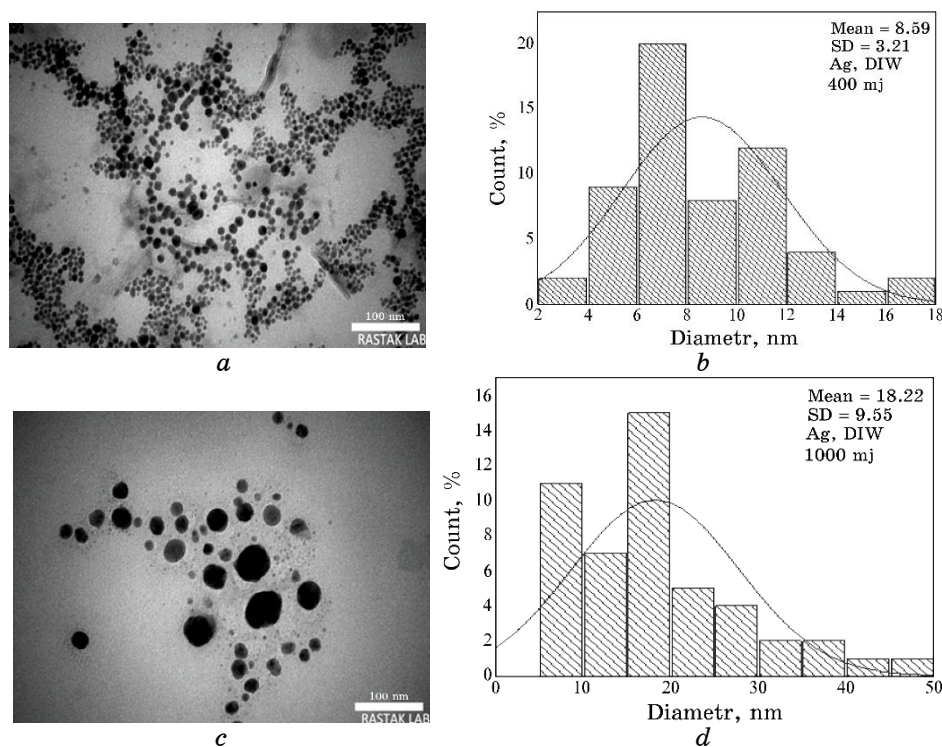


Fig. 6. The TEM image and the size distribution of Ag NPs at different energy: (a, b) 400 mJ, (c, d) 1000 mJ.

and uniform with spherical shape with range of 2–18 nm. The mean size is of 8.59 nm, and the standard deviation is of 3.2, as seen in Fig. 6, a, b. However, at energy 1000 mJ, the range is of 5–50 nm, the mean size is of 18.22, and the standard deviation is of 9.55, as seen in Fig. 6, c and d. Comparing the two energies, it is obvious that, with the lower energy, the particle size was smaller and homogeneous, and the number of particles was bigger compared to the higher energy, with a regular distribution. This is because the low-energy limits excessive evaporation. When the laser power is reduced, the amount of vaporized material is reduced, leading to the growth of small particles with a uniform distribution to avoid excessive evaporation and the formation of larger particles. With lower energy, cooling happens quicker in solution, favouring the production of tiny particles by restricting their development *via* fusion. Prevent particle accumulation: when the quantity of material generated is limited, the chance of collision between particles is lowered, preventing the production of bigger particles by chumping [31].

Figure 7 shows the optical properties of the Ag NPs in DI water at two energies of 400 mJ and 1000 mJ. As shown, the absorption at energy 1000 mJ is greater than at energy 400 mJ. Absorption peaks of Ag NPs may be changed at a given wavelength by variables dependent on the laser energy and the number of pulses. For optical absorbance of the colloidal solution, it has been shown that Ag NPs' exaction absorption peaks positioned at 400-mJ wavelength. An increase in the optical absorption with increased laser energy is owing to the growth in laser-ablation efficiency, which entails an increase for material. The absorption intensity rose by more than 80%, when the laser pulse energy was raised from 400 mJ to 1000 mJ.

The PL spectra of Ag NPs at 400 mJ and 1000 mJ in DI water are shown in Fig. 8. This figure shows that PL radiation is in the

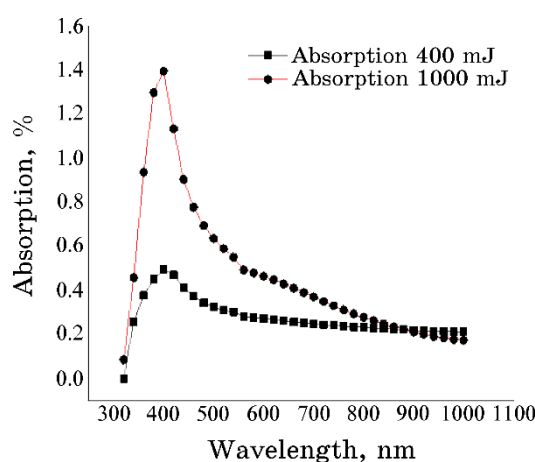


Fig. 7. UV-Vis spectrophotometry of Ag at different energy.

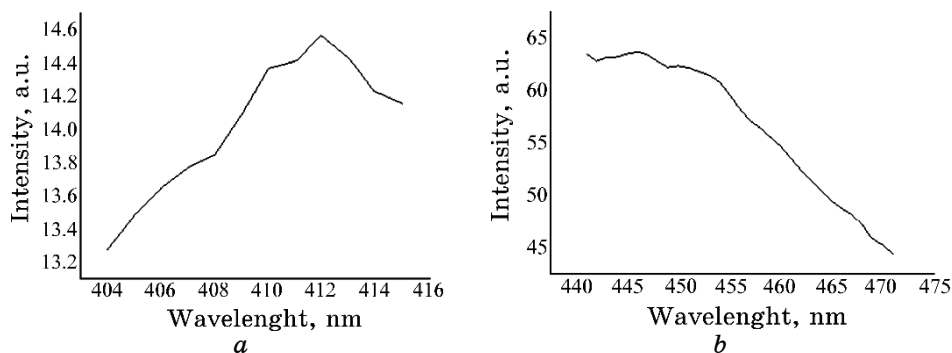


Fig. 8. PL spectrophotometry for Ag NPs at different energy: (a) 1000 mJ, (b) 400 mJ.

visible area, and there is one emission peak in PL for all particles found at 412 nm and 446 nm for 1000 mJ and 400 mJ, respectively. With the peak at 446 nm with strength of 63.6 a.u., silver nanoparticles exhibit distinctive photoluminescence properties, with the metallic solutions being stimulated at their corresponding plasmon absorption peaks [32]. The fluorescence originates from the excitation of d -band electrons in silver nanoparticles upon the absorption of incoming photon energy, elevating them to higher electronic states in the sp -band. The radiation at 412 nm and 446 nm is attributable to the surface plasmon resonance of Ag NPs [18, 33].

3.3. The Solar-Cell Result

Figure 9 illustrates the current–voltage (I – V) properties of silicon solar cells, both with and without Ag NPs. The I – V curve offers following essential metrics for assessing solar cell performance.

1. Short-Circuit Current (J_{sc}) is, when the voltage is zero. The addition of Ag NPs increases J_{sc} due to enhanced light absorption and reduced reflectivity.

2. Open-Circuit Voltage (V_{oc}) is, when the current is zero. Ag NPs also improve V_{oc} by increasing the generation of electron–hole pairs.

3. Fill Factor (FF) is the ratio of the maximum power to the product of V_{oc} and J_{sc} . A higher FF indicates better solar-cell performance.

4. Power Conversion Efficiency (PCE) is the overall efficiency of the solar cell calculated from the I – V curve. The addition of Ag NPs increases PCE by nearly 20%.

The I – V curves demonstrate that the improvement in solar-cell performance is due to the plasmonic effects of Ag NPs.

The increase in J_{sc} , V_{oc} , and FF confirms that Ag NPs enhance light absorption and reduce energy losses in the solar cells.

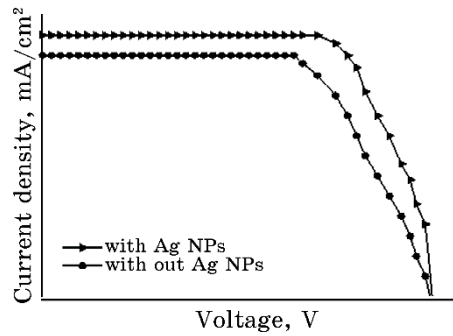


Fig. 9. The I – V characteristics of solar cells.

Table presents the solar-cell parameters in both the presence and the absence of Ag NPs. The rise in efficiency of the solar cell can be attributed to enhancements in the short-circuit current, open-circuit voltage, and fill factor; the most significant improvement was observed in the short-circuit current, which is linked to the increased plasmonic absorption of incident light resulting from the forward scattering of Ag NPs, thereby, decreasing reflectivity as illustrated in Fig. 10. The responsiveness of solar cells incorporating Ag NPs surpasses that of solar cells lacking Ag NPs. The data presented in Table and the I - V characteristics of solar cells illustrated in Fig. 9 indicate that the efficiency improved by nearly 20% with the incorporation of Ag NPs.

Figure 10 shows the reflectance spectra of a silicon wafer with Ag NPs.

1. **Reduced Reflectance.** The silicon wafer with Ag NPs exhibits lower reflectance across the visible spectrum compared to the wafer without Ag NPs. This is due to the forward scattering of light by the Ag NPs, which trap more light within the solar cell.

2. **Enhanced Light Absorption.** The reduction in reflectance leads to increased light absorption, which improves directly the solar-cells' efficiency.

3. **Plasmonic Effects.** The Ag NPs create localized surface plasmon resonance that enhances the electric field near the surface of the silicon wafer, further reducing reflectance and improving light trapping.

TABLE. Solar cell parameters without/with Ag NPs.

	J_{sc} , mA/cm ²	V_{oc} , V	FF	PCE, %
Without Ag NPs	5.204	0.625	0.652	2.121
With Ag NPs	6.019	0.667	0.687	2.756

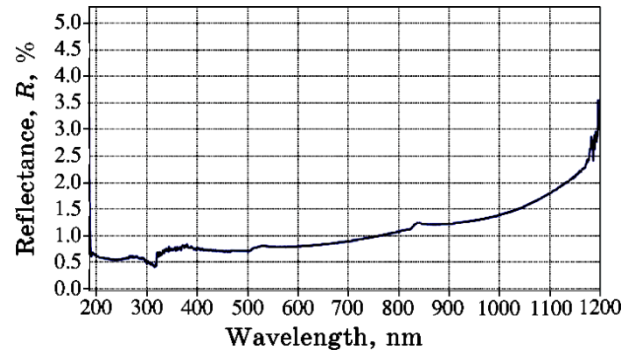


Fig. 10. The reflection of silicon wafer with Ag NPs.

The reflectance spectra confirm that Ag NPs reduce effectively the reflectivity of silicon solar cells, leading to enhanced light absorption and improved efficiency. This result supports the conclusion that Ag NPs are a promising solution for improving the performance of solar cells.

4. CONCLUSIONS

This work emphasized the synthesis of silver nanoparticles (Ag NPs) and the influence of laser energy and solvent on their creation. In addition, the effect of silver nanoparticles on the efficiency of the solar cell was studied. A pronounced surface plasmon resonance band was detected for Ag nanoparticles at 400 nm across several liquids (acetone, deionized water), exhibiting distinct absorption characteristics for each liquid. The absorption spectra of Ag NPs in acetone exceed those in deionized water. In deionized water, oxidation of the nanoparticles transpires, resulting in agglomeration within the colloidal solution, thus, diminishing absorbance. The analysis of several energy levels indicated that absorption increased by over 30% with rising laser energy. The deposition of Ag NPs on the front of the solar cell improved absorption in the visible spectrum, hence, increasing the solar cells' conversion efficiency by around 20% *via* surface plasmon resonance.

REFERENCES

1. S. Pillai and M. A. Green, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **94**: 1481 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.02.046>
2. Ji Hwang Lee, Jong Hwan Park, Jong Soo Kim, Dong Yun Lee, and Kilwon Cho, *Org. Electron.*, **10**, Iss. 3: 416 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2009.01.004>
3. Anamika Tewatia, Sarika Pal, and Narendra Pal, *Mater. Today Proc.*, **5**, Iss. 14, Pt. 2: 28384 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.123>
4. S. Venugopal Rao, G. Krishna Podagatlapalli, and Syed Hamad, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **14**, No. 2: 1364 (2014); <https://doi.org/10.1166/jnn.2014.9138>
5. Sri Priya Sundararajan, Nathaniel K. Grady, Nikolay Mirin, and Naomi J. Halas, *Nano Lett.*, **8**: 624 (2008); <https://doi.org/10.1021/nl073030>
6. Jinna He, Chunzhen Fan, Junqiao Wang, Yongguang Cheng, Pei Ding, and Erjun Liang, *Adv. Optoelectron.*, **2012**: 592754 (2012); <https://doi.org/10.1155/2012/592754>
7. Ulrich W. Paetzold, Etienne Moulin, Bart E. Pieters, Uwe Rau, and Reinhard Carius, *J. Photonics Energy*, **2**: 027002 (2012); <https://doi.org/10.1117/1.JPE.2.027002>
8. Keisuke Nakayama, Katsuaki Tanabe, Harry A. Atwater, *Nanoscale Photonic Cell Technol. Photovoltaics*, **7047**: 704708 (2008);

- <https://doi.org/10.1117/12.795469>

9. Mohammed Al-Azawi, Noriah Bidin, Abdulrahman Ali, Khaleel Hassoon, and Mundzir Abdullah, *Mod. Appl. Sci.*, **9**: 20 (2015);
<https://doi.org/10.5539/mas.v9n6p20>
10. A. K. Ali and D. N. Raouf, *Eng. & Tech. Journal*, **29**: 15 (2011);
<https://pdfs.semanticscholar.org/0680/4631d9fc005d452eeea4aa1319053044ebdf.pdf>
11. Hua-Min Li, Gang Zhang, Cheng Yang, Dae-Yeong Lee, Yeong-Dae Lim, Tian-Zi Shen, Won Jong Yoo, Young Jun Park, Hyunjin Kim, Seung Nam Cha, and Jong Min Kim, *J. Appl. Phys.*, **109**, Iss. 9: 093516 (2011);
<https://doi.org/10.1063/1.3587165>
12. Hitomi Muto, Ken Miyajima, and Fumitaka Mafuné, *J. Phys. Chem. C*, **112**, Iss. 15: 5810 (2008); <https://doi.org/10.1021/jp711353m>
13. Paolo Proposito, Federico Mochi, Erica Ciotta, Mauro Casalboni, Fabio De Matteis, Iole Venditti, Laura Fontana, Giovanna Testa, and Ilaria Fratoddi, *Beilstein J. Nanotechnol.*, **7**, 1654 (2016);
<https://doi.org/10.3762/bjnano.7.157>
14. Siddhant Jain and Mohan Singh Mehata, *Sci. Rep.*, **7**: Article No. 15836 (2017); <https://doi.org/10.1038/s41598-017-15724-8>
15. Pragyan Roy, Bhagyalaxmi Das, Abhipsa Mohanty and Sujata Mohapatra, *Appl. Nanosci.*, **7**: 843 (2017); <https://doi.org/10.1007/s13204-017-0621-8>
16. Koppole Kamakshi, J. P. B. Silva, K. C. Sekhar, Gregory Marslin, J. Agostinho Moreira, O. Conde, A. Almeida, M. Pereira, and M. J. M. Gomes, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.*, **122**: Article No. 123 (2016);
<https://doi.org/10.1007/s00340-016-6385-0>
17. A. Serra, M. F. Cerqueira, D. P. Ferreira, and J. P. Borges, *Nanotechnology*, **20**, No. 16: 165501 (2009); <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/16/165501>
18. Koppole Kamakshi, J. P. B. Silva, K. C. Sekhar, J. Agostinho Moreira, A. Almeida, M. Pereira and M. J. M. Gomes, *Plasmonics*, **13**: 1235 (2018);
<https://doi.org/10.1007/s11468-017-0625-y>
19. Koppole Kamakshi, K. C. Sekhar, A. Almeida, J. Agostinho Moreira, and M. J. M. Gomes, *J. Opt.*, **16**, No. 5: 055002 (2014);
<https://doi.org/10.1088/2040-8978/16/5/055002>
20. R. N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong, and A. Nurmikko, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, No. 3: 416 (1994); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.72.416>
21. A. I. Dikumar, P. G. Globa, S. S. Belevskii and S. P. Sidel'nikova, *Surf. Eng. and App. Elec.*, **45**, No. 3: 171 (2009);
<https://doi.org/10.3103/S1068375509030016>
22. Smita Gohil, Ramesh Chandra, Bhagyashree Chalke, Sangita Bose, and Pushan Ayyub, *Journ. of Nano. and Nanotec.*, **7**, No. 2: 641 (2007);
<https://doi.org/10.1166/jnn.2007.121>
23. Sharad Kamble, Kaveri Bhosale, Mahesh Mohite, and Swapnali Navale, *Int. J. of Adv. Res. in Sci., Comm. and Tech.*, **3**, Iss. 7: 121 (2015);
<https://doi.org/10.48175/ijarsct-9485>
24. Etsuko Sugawara and Hiroshi Nikaido, *Anti. Agents and Chemo*, **58**, Iss. 12: 7250 (2014); <https://doi.org/10.1128/AAC.03728-14>
25. Raad S. Sabry, Asaad M. Abbas, Firas S. Mohammed, and Wisam J. Aziz, *Jour. of Mat. Sci.: Mater. in Elect.*, **27**, Iss. 4: 3170 (2016);

- <https://doi.org/10.1007/s10854-015-4141-6>
26. R. Fabbro, J. Fournier, P. Ballard, D. Devaux, and J. Virmont, *J. Appl. Phys.*, **68**: 775 (1990); <https://doi.org/10.1063/1.346783>
 27. R. M. Tilaki, A. Irajizad, and S. M. Mahdavi, *Appl. Phys. A*, **84**: 215 (2006); <https://doi.org/10.1007/s00339-006-3604-2>
 28. Young Hwan Kim, Don Keun Lee, and Young Soo Kang, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **257–258**: 273 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.07.035>
 29. Young Hwan Kim, Don Keun Lee, and Young Soo Kang, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **257–258**: 273 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.07.035>
 30. A. Pyatenko, K. Shimokawa, M. Yamaguchi, O. Nishimura, and M. Suzuki, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **79**: 803 (2004); <https://doi.org/10.1007/s00339-004-2841-5>
 31. R. Das, S. S. Nath, D. Chakdar, G. Gope, and R. Bhattacharjee, *J. Exp. Nanosci.*, **5**: 357 (2010); <https://doi.org/10.1080/17458080903583915>
 32. Myungjoon Kim, Saho Osone, Taesung Kim, Hidenori Higashi, and Takafumi Seto, *KONA Powder Part. J.*, **34**: 80 (2017); <https://doi.org/10.14356/kona.2017009>
 33. D. Ievlev, I. Rabin, W. Schulze, and G. Ertl, *Chem. Phys. Lett.*, **328**: 142 (2000); [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)00858-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)00858-7)
 34. M. A. Garcia, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **44**: 283001 (2011); <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/28/283001>

PACS numbers: 73.20.Mf, 78.20.Ci, 78.40.-q, 78.67.Bf, 79.20.Eb, 81.15.Fg, 81.16.Mk

Irradiation Effect on the Optical Properties of Silver Nanoparticles Prepared by Pulsed-Laser Ablation in Liquid

Moumen Al-Azow, Mushtaq Abed Al-Jubbori, and Ivan B. Karomi

*College of Education for Pure Sciences,
Department of Physics,
University of Mosul,
41001 Mosul, Iraq*

In this work, colloidal silver nanoparticles (Ag NPs) are prepared using the pulsed-laser ablation in liquid (PLAL) technique. The study is focused on clarifying the effect of the number of laser pulses used on the optical properties of nanoparticles of high-purity silver targets immersed into 5 mL of deionized distilled water. The laser used is a Nd:YAG Q-switched laser with a fixed energy of 260 mJ, a wavelength of 532 nm, a pulse duration of 10 ns, and a frequency of 1 Hz. 100, 200, and 300 pulses are used to prepare the nanoparticles. The prepared particles are then irradiated with energy of 260 mJ and a set of 300 pulses of ultraviolet UVC rays with time intervals of 1–5-hour increments of one hour each time. The effect of UV-irradiation times on colloidal nanoparticles is studied through optical absorption and optical energy-gap analysis. The behaviour of the UV and visible absorption spectra of silver nanoparticles is also studied as functions of wavelength and number of pulses. These results show that the intensity of absorbance increases with an increase in the number of pulses, and this indicates an increase in the concentration of nanoparticles. As also noted, Ag NPs have a single sharp absorption peak between 404–407 nm for an energy of 260 mJ. Through the absorption spectrum, the optical energy gap is also calculated for Ag NPs; the calculations show an increase in the power value with increasing number of laser pulses. Optical constants are also calculated, and it is observed that their values increased with increasing number of laser pulses. On the other hand, the results of the UV–Vis absorption spectrum show a decrease in the absorption peaks as functions of the time of ultraviolet irradiation.

У цій роботі колоїдні наночастинки срібла (Ag НЧ) було одержано за допомогою методу імпульсної лазерної абляції в рідині (PLAL). Дослідження зосереджено на з'ясуванні впливу кількості використаних лазерних імпульсів на оптичні властивості наночастинок високочистих срібних мішеней, занурених у 5 мл дейонізованої дистильованої води.

Використаний лазер — це Nd:YAG-лазер з модуляцією добротності з фіксованою енергією у 260 мДж, довжиною хвилі у 532 нм, тривалістю імпульсу у 10 нс та частотою в 1 Гц. Для одержання вищезгаданих наночастинок використовувалося 100, 200 та 300 імпульсів. Потім підготовлені частинки опромінювали з енергією у 260 мДж і кількістю по 300 імпульсів ультрафіолетових UVC-променів (із довжинами хвилі у 100–280 нм або 200–280 нм) з часовими інтервалами у 1–5 годин інкрементів упродовж однієї години кожного разу. Вплив часу УФ-опромінення на колоїдні наночастинок вивчали за допомогою аналізу оптичного вбирання й оптичної забороненої енергетичної зони. Також вивчали поведінку УФ- і видимих спектрів вбирання наночастинок срібла як функції довжини хвилі та кількості імпульсів. Ці результати показали, що інтенсивність вбирання зростає зі збільшенням кількості імпульсів, і це вказує на збільшення концентрації наночастинок. Також було зазначено, що Ag НЧ мають єдиний різкий пік вбирання між 404–407 нм для енергії у 260 мДж. За допомогою спектру вбирання також було розраховано оптичну заборонену зону для Ag НЧ; розрахунки показали збільшення значення потужності зі збільшенням кількості лазерних імпульсів. Також було розраховано оптичні константи і було спостережено, що їхні значення збільшуються зі збільшенням кількості лазерних імпульсів. З іншого боку, результати стосовно спектру вбирання UV-Vis показали зменшення піків вбирання як функцій часу ультрафіолетового опромінення.

Key words: Ag nanoparticles, optical properties, laser ablation, UVC irradiation.

Ключові слова: наночастинок срібла, оптичні властивості, лазерна абляція, ультрафіолетове UVC-опромінення.

(Received 19 October, 2024; in revised form, 20 October, 2024)

1. INTRODUCTION

Materials, which are described as nanomaterials, are those that typically have at least one dimension of less than 100 nm [1]. Their size and form have a significant influence on their unique physicochemical features.

The reason for the revolution in nanomaterials' manufacturing processes and their widespread use in various scientific and technological fields is their novel features, which set them apart from the corresponding bulk material [2].

Through material manipulation at the nanoscale, materials can be made to have extremely precise surface areas as well as better mechanical, optical, magnetic, and other capabilities. This has led to the emergence of several exciting new research directions [3].

In most industrial areas, the process of assembling nanostruc-

tures using various techniques known as nanofabrication has become quite popular [4].

Nanostructures can be created using a variety of strategies and processes. The two main categories of methods for nanofabrication are ‘top down’ methods, which involve reducing the starting material to the desired sizes through physical or chemical methods like electron or ion beam, milling, laser ablation, and reactive ion etching, and ‘bottom-up’ methods, which involve assembling individual atoms or molecules to obtain the final nanostructure. Examples of this strategy include chemical and physical vapour deposition (CVD and PVD), epitaxial growth, self-assembly, *etc.* [5, 6].

Laser ablation is one of the many nanofabrication processes available. It is an environmentally benign method of synthesizing nanomaterials with several exceptional features, including high production efficiency, low cost, good stability, and consistent processing quality [7]. Numerous nanomaterials and nanostructures with enhanced chemical, optical, magnetic, and electrical capabilities have been created using this method.

Chemical vapour deposition (LCVD), pulsed laser deposition (PLD), laser ablation, laser vaporization, and other laser-based processes are being utilized to create nanoscale materials with precise dimensions, forms, and characteristics [8]. Laser synthesis and processing of colloids (LSPC) is another scalable and adaptable laser-based method for processing nanomaterials that has a significant impact on nanotechnology. This method can be divided into three categories: laser ablation in liquids (LAL), which creates colloidal nanoparticles by continuously scanning a bulk target in liquid; laser fragmentation in liquids (LFL), which uses lasers to fracture colloidal nanoparticles’ or microparticles’ suspensions; and laser melting in liquids (LML), which uses the laser beam to melt primary nanoparticles into larger ones [9].

In this work, a pulsed laser was used to synthesis silver nanoparticles (Ag NPs) immersed in water to study it optical and physical properties and the extent of their effect on irradiation. Ag NPs have drawn attention due to their optical, electrical, and magnetic capabilities [10–14]. Ag NPs display novel optical characteristics not found in bulk metals or molecules.

The existence of an absorption band in the visible-light spectrum is one such. The appearance of this band is caused by conduction-electron surface plasmons’ oscillation modes, which are connected to external electromagnetic fields through the surface [15]. Ag NPs are perfect for molecular labelling because of their surface-plasmon resonance and wide effective scattering cross section, which allow for the observation of phenomena like surface-enhanced Raman scattering take advantage of Ref. [16].

2. EXPERIMENTAL METHODS

2.1. Synthesis Methods of Silver Nanoparticles

A high-purity silver disk of 21 mm in diameter and 2 mm thick was used. The sample was cleaned and impurities were removed by washing it with distilled water after immersing it in liquid ethanol for 10 min. The target was placed in a beaker glass containing 5 ml of distilled water (DW). The distilled water was approximately 4 mm above the target surface. The beaker was rotated by using an electric motor around. Figure 1 depicts the PLAL-process experiment setup. Nanosecond laser pulses were used to ablate an Ag target, resulting in slimy Ag NPs in deionized water. A Q-switched Nd:YAG laser beam (of 532 nm wavelength with pulse duration of 10 ns, and repetition rate of 1 Hz) with ablation energy constant of 260 mJ and different pulses' number (100, 200, and 300 pulses).

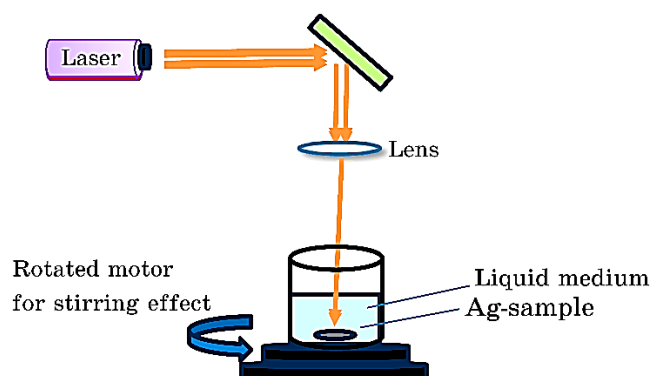


Fig. 1. Schematics of PLAL set up for the synthesis of Ag NPs in liquid.

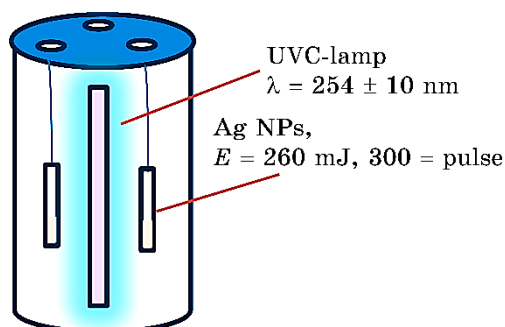


Fig. 2. UVC-irradiation diagram.

2.2. UVC Irradiation of Ag NPs

Ag NPs samples were exposed with 300 pulses of 260 mJ to a 254 ± 10 nm wavelength of ultraviolet (UVC) radiation in order to characterize the synthesized Ag nanoparticles. The UVC-irradiation system is comprised of 1 m long and 20 cm diameter tube. As depicted in Fig. 2, the tube contains a lamp in the centre and is covered tightly at its base. The samples are irradiated in a darkroom at intervals of 1–5 hour in steps of 1 hour. Optical absorption measurements were performed immediately to study the effect of UVC irradiation on Ag NPs.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

3.1. Ag Nanocolloid Characterization

The optical absorption spectra of colloidal Ag NPs were measured immediately after ablation using a Shimadzu UV-1800 double-beam UV-Vis spectrophotometer with a scanning range of 190–1100 nm. The quantity of absorption in colloidal solutions created with 260-mJ pulse-laser energy is dependent on the number of laser pulses. A phenomenon known as ‘plasmon absorption’ caused the colour of the colloidal silver nanoparticles to change to a Pale yellow.

The increase in absorption with an increasing number of laser pulses indicates an increase in Ag NPs’ concentration. The surface-plasmon resonance peak increases, indicating the presence of nanoscale Ag particles, as shown in Fig. 3.

The absorption coefficient (α) was calculated from the absorbance spectrum, and we notice from the results we obtained (Fig. 4) that, when the number of pulses increases, the peak of the absorption coefficient spectra increases as a function of the wavelength in the visible region of the silver nanoparticles, as it was observed that the edge of the absorption coefficient of these particles increases from $2.28 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ to $8.27 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (this is due to the increase in nanoparticles’ concentration with increasing number of pulses).

The transmission (T) and reflection (R) spectra are related to the absorption coefficient (α), according to Beer’s law [17, 18]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \log \left[\frac{(1 - R)^2}{2T} + \frac{(1 - R)^2}{(\sqrt{2T^2 + R^2})} \right], \quad (1)$$

where d is the thickness of the sample.

This work also studied some of the optical constants of silver nanoparticles and demonstrated the effect of the number of pulses on their values.

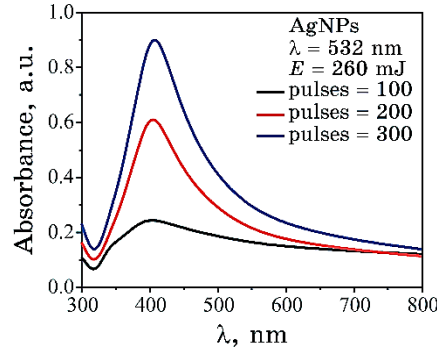


Fig. 3. The absorption spectra of Ag NPs in distilled water for 100, 200, and 300 laser pulses with energy of 260 mJ.

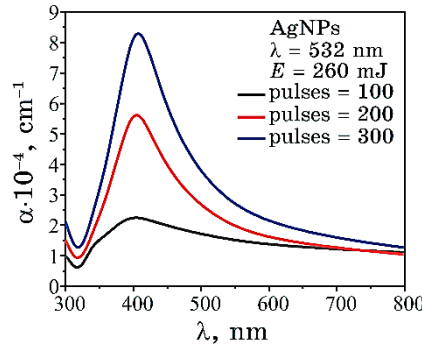


Fig. 4. Absorption coefficient of Ag NPs as a function of wavelength for 100, 200, and 300 pulses at energy of 260 mJ.

We start with the refractive index (n), which was calculated through Eq. (2) [17, 18]:

$$n = \frac{1 + R}{1 - R} + \sqrt{\frac{4R}{(1 - R)^2} - K^2}. \quad (2)$$

As observed in Fig. 5, the value of the refractive index increases with the increase in the number of pulses and reaches its highest value in the visible region of the spectrum. The amount of increase from 1.94 to 2.61 was at the lowest and highest number of pulses. This increase is due to an increase in the concentration of nanoparticles with an increase in the number of ablation pulses.

Reflectivity is calculated from absorption and transmission spectra using the law of conservation of energy ($R = 1 - T - A$).

The reflection-coefficient values were also estimated as a function of wavelength; as shown in Fig. 5, b , its value increases from 0.103

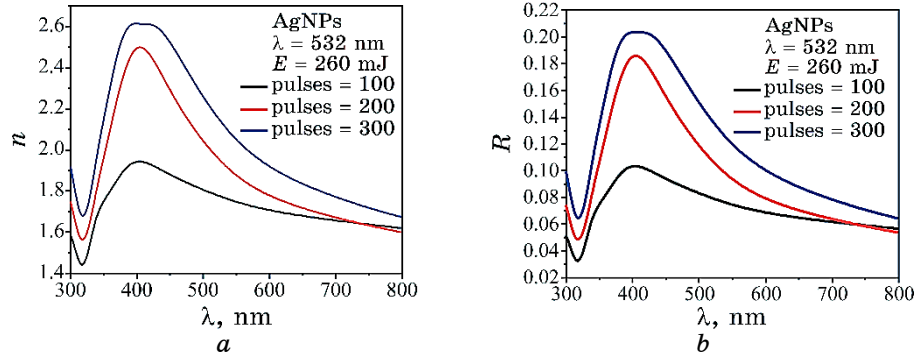


Fig. 5. (a) Refractive index (n) and (b) reflection coefficient (R) as functions of wavelength for 100, 200, and 300 pulses at energy of 260 mJ.

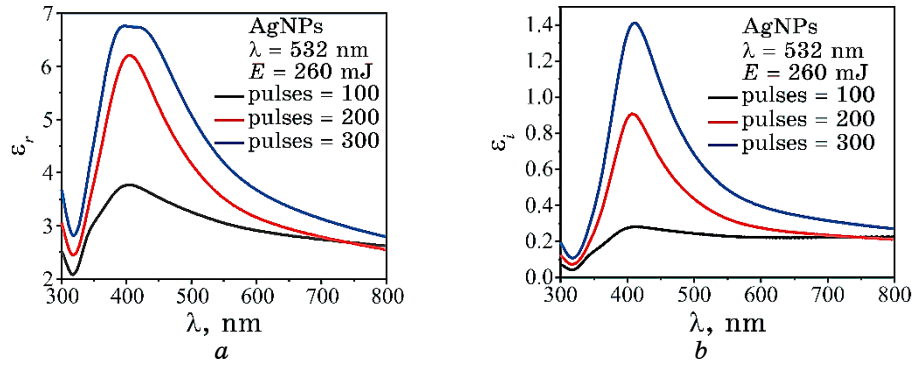


Fig. 6. (a) Real dielectric constant (ϵ_r) and (b) imaginary dielectric constant (ϵ_i) as functions of wavelength for 100, 200, and 300 pulses at energy of 260 mJ.

to 0.20 with an increase in the number of pulses. The reason for this may be due to the increase in the nanoparticles' concentration.

The real and imaginary electrical dielectric constants (ϵ_r) and (ϵ_i) were calculated using Eqs. (3) and (4), respectively [18]:

$$\epsilon_r = n^2 - K^2, \quad (3)$$

$$\epsilon_i = 2nK. \quad (4)$$

Figure 6, *a* and *b* show a difference in their values as functions of wavelength; as it was observed, there is an increase in their values with an increase in the number of pulses in the visible region of the spectrum (this is due to the increased concentration of nanoparticles).

Figure 7, *a* shows the change in the extinction coefficient (K) as

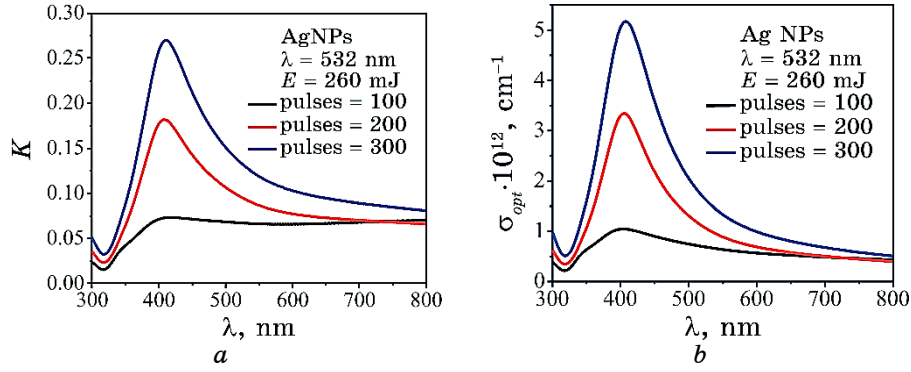


Fig. 7. (a) Extinction coefficient (K) and (b) optical conductivity (σ_{opt}) as functions of wavelength for 100, 200, and 300 pulses at energy of 260 mJ.

a function of the wavelength for the silver nanoparticles, which was calculated using Eq. (5) [18]:

$$K = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}. \quad (5)$$

An increase in the peak values of the extinction coefficient in the visible region of the spectrum was observed with an increase in the number of pulses, as the peak values of the extinction coefficient range between 0.07–0.27 (and this is due to the reason that this increase leads to an increase in the laser ablation rate with an increase in the number of pulses).

Optical conductivity values (σ) as a function of wavelength were also calculated through Eq. (6) [19]:

$$\sigma = \frac{\alpha nc}{4\pi}, \quad (6)$$

where c is the speed of light in a vacuum.

As shown in Fig. 7, *b*, the value of optical conductivity increases with the increase in the number of pulses. This increase may be attributed to the creation of new levels within the band gap that facilitates the crossing of electrons from the valence band to these levels and, then, to the conduction band [20].

The optical energy gap ($E_g^{opt.}$) of Ag NPs was estimated from ultraviolet-spectroscopy data with using the Tauc's Eq. (7) [21]:

$$(\alpha h\nu)^{1/i} = k(h\nu - E_g^{opt.}), \quad (7)$$

where $h\nu$ is the energy of the incident photons, i takes values of 1/2 or 3/2 for direct transitions, whereas for indirect transitions, it

takes 2 or 3, depending on whether they are allowed or forbidden, respectively. (k is a constant of effective mass.)

Figure 8 shows a slight increase in the value of the energy gap with an increase in the number of pulses. Figure 9 also shows the increase in energy gap with increasing number of pulses. From this,

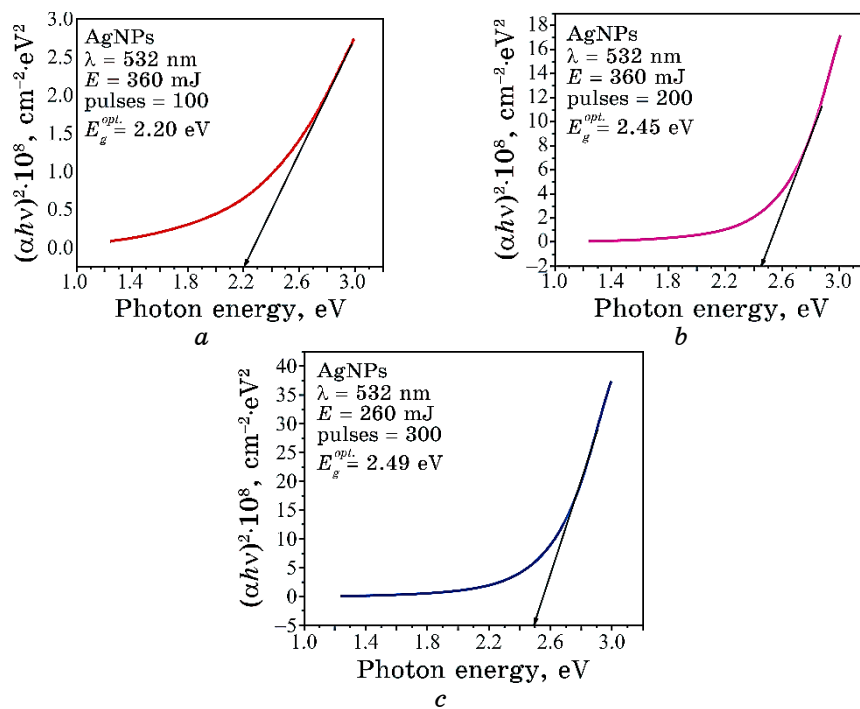


Fig. 8. Optical band gap values for Ag NPs for different numbers of pulses: (a) 100, (b) 200, (c) 300.

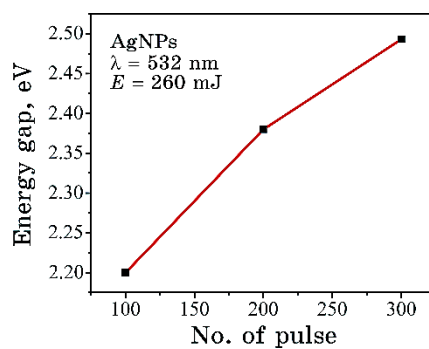


Fig. 9. Energy gap as a function of a number of pulses.

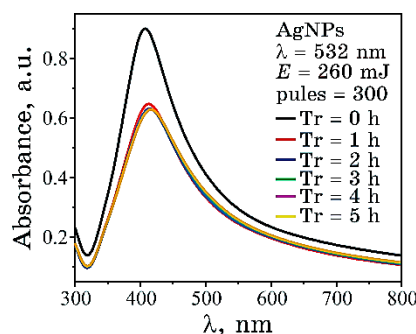


Fig. 10. Absorption spectrum as a function of wavelength after UV irradiation for Ag NPs prepared with 300 pulses at energy of 260 mJ.

we conclude that there is a decrease in the size of the extracted nanoparticles.

3.2. Effect of UVC Irradiation on the Optical Properties of Ag NPs

The samples were exposed to UVC irradiation for varying durations. We notice in Fig. 10 that the absorbance decreases with increasing irradiation time, and this may be due to the increased dispersion of nanoparticles.

It was also observed in Fig. 11 that the optical energy gap decreases slightly with increasing time irradiation. This may be due to some electrons gaining energy with increasing irradiation time, capable of being transferred from the valence band, and, thus, forming a new band above it that leads to a decrease in the energy gap.

Figure 12 also shows the decrease in energy gap with increasing irradiation time.

4. CONCLUSIONS

Through this work, the possibility of producing colloidal silver nanoparticles is investigated using the pulsed laser ablation (PLAL) technique. The results demonstrate that Ag NPs can be obtained using an Nd:YAG laser with a wavelength of 532 nm and for different numbers of pulses. The colour change of the solution and the analysis of the absorption spectrum are preliminary evidence of the formation of the nanomaterial.

The energy gap is also calculated, and it is found that it increases with an increase in the number of pulses.

The effect of irradiation on the optical properties of the fabricated nanoparticles is also studied, and it is found that, in general, the

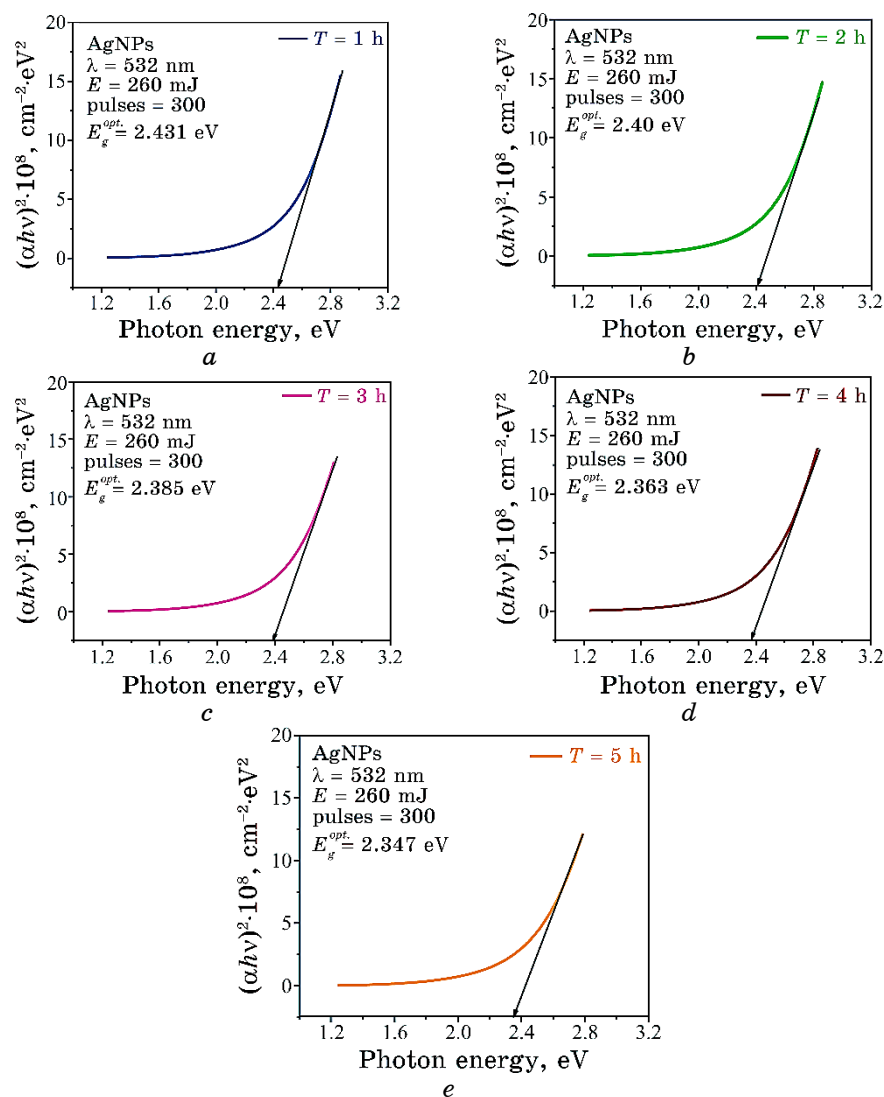


Fig. 11. Optical energy-gap spectrum of Ag NPs for different UV-irradiation times prepared with 300 pulses at energy of 260 mJ.

absorption spectrum decreases with increasing irradiation time.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank University of Mosul, College of Education for Pure Sciences and Department of Physics for supporting this work.

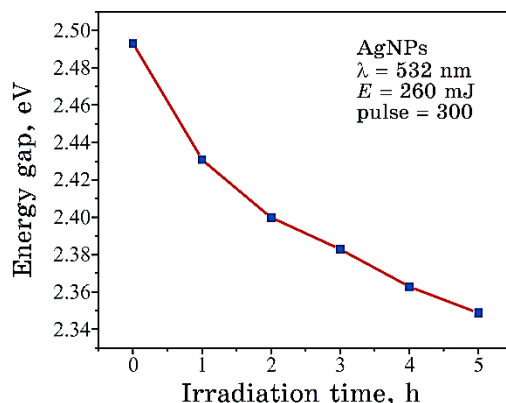


Fig. 12. The energy gap as a function of UV-irradiation time.

REFERENCES

1. Noor Atalla Al-Jubbori and Mushtaq Abed Al-Jubbori, *Journal of Education and Science*, **31**, No. 2: 1 (2022); doi:10.33899/edusj.2022.132843.1212
2. Mushtaq Abed Al-Jubbori, Omar Ayed, and Khalaf Ajaj, *Radiation Physics and Chemistry*, **226**: 112190 (2025); <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2024.112190>
3. Noor Atallal Al-Jubbori and Mushtaq Abed Al-Jubbori, *Journal of Education and Science*, **31**, No. 2: 105 (2022); doi:10.33899/edusj.2022.133494.1229
4. Mohamed Boutinguiza Larosi, Jesús del Val García, and Antonio Riveiro Rodríguez, *Nanomaterials*, **12**, Iss. 17: 2903 (2022); <https://doi.org/10.3390/nano12172903>
5. Namra Abid, Aqib Muhammad Khan, Sara Shujait, Kainat Chaudhary, Muhammad Ikram, Muhammad Imran, Junaid Haider, Maaz Khan, Qasim Khan, and Muhammad Maqbool, *Advances in Colloid and Interface Science*, **300**: 102597 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102597>
6. Nadeem Baig, Irshad Kammakakam, and Wail Falath, *Materials Advance*, **2**, No. 6: 1821(2021); <https://doi.org/10.1039/D0MA00807A>
7. Khalaf Ajaj, Mushtaq Abed Al-Jubbori, and Abdullah M. Ali, *Radiation Physics and Chemistry*, **216**: 111384 (2024); <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2023.111384>
8. Khalaf Ajaj, Abdullah M. Ali, and Mushtaq Abed Al-Jubbori, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **22**, Iss. 1: 209 (2024); <https://doi.org/10.15407/nnn.22.01.209>
9. Dongshi Zhang, Bilal Gökce, and Stephan Barcikowski, *Chemical Reviews*, **117**, Iss. 5: 3990 (2017); <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00468>
10. Dapeng Chen, Xueliang Qiao, Xiaolin Qiu, and Jianguo Chen, *J. Mater. Sci.*, **44**: 1076 (2009); <http://doi.org/10.1007/s10853-008-3204-y>
11. José S. Garitaonandia, Maite Insausti, Eider Goikolea, Motohiro Suzuki, John D. Cashion, Naomi Kawamura, Hitoshi Ohsawa, Izaskun Gil de Muro, Kiyonori Suzuki, Fernando Plazaola, and Teofilo Rojo, *Nano Lett.*, **8**, Iss. 2:

- 661 (2008); <https://doi.org/10.1021/nl073129g>
12. Hao Encai and George C. Schatz, *The Journal of Chemical Physics*, **120**, No. 1: 357 (2004); <https://doi.org/10.1063/1.1629280>
13. J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz, and S. Schultz, *J. Chem. Phys.*, **116**, Iss. 15: 6755 (2002); <https://doi.org/10.1063/1.1462610>
14. Yugang Sun and Younan Xia, *Science*, **298**, Iss. 5601: 2176 (2002); [doi:10.1126/science.1077229](https://doi.org/10.1126/science.1077229)
15. Adawiya J. Haider, Rusul Abed AL-Rsool, and Mohammad J. Haider, *Plasmonics*, **13**, No. 5: 1649 (2018); <https://doi.org/10.1007/s11468-017-0674-2>
16. Gang Wei, Hualan Zhou, Zhiguo Liu, and Zhuang Li, *Applied Surface Science*, **240**, Iss. 1–4: 260 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.06.116>
17. J. García Solé, L. E. Bausá, and D. Jaque, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids* (Chichester, England: John Wiley & Sons: 2005); [doi:10.1002/0470016043](https://doi.org/10.1002/0470016043)
18. Isha Saini, Jyoti Rozra, Navneet Chandak, Sanjeev Aggarwal, Pawan K. Sharma, and Annu Sharma, *Mater. Chem. Phys.*, **139**, Iss. 2–3: 802 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.02.035>
19. M. Rashidian and D. Dorrnanian, *J. Theor. Appl. Phys.*, **8**: Article No. 121 (2014); <https://doi.org/10.1007/s40094-014-0121-0>
20. Khalaf Ajaj, Mushtaq Abed Al-Jubbori, and Abdullah M. Ali, *Journal of Laser Applications*, **35**, Iss. 4: 042055 (2023); <https://doi.org/10.2351/7.0001221>
21. J. Tau, R. Grigorovici, and A. Vancu, *phys. stat. sol. (b)*, **15**, Iss. 2: 627 (1966); <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>

PACS numbers: 61.05.cp, 61.82.Rx, 68.37.Og, 78.40.Fy, 78.67.Hc, 81.07.Ta, 82.35.Np

Effect of Swift Heavy-Ion Irradiation on ZnS Quantum Dots

Abhigyan Ganguly¹, Sandipan Biswas¹, Nitai Paitya¹, Shivnath Ghosh¹,
and Siddhartha Sankar Nath²

¹*Brainware University,
398, Ramkrishnapur Rd.,
IN-700125 Kolkata, India*

²*Assam University,
IN-788001 Silchar, Assam, India*

The effect of high-energy ion beams (swift heavy ions) on ZnS quantum dots embedded in a polyvinylpyrrolidone (PVP) matrix is studied. A 100 MeV oxygen-ion beam is chosen for the irradiation experiment with doses of $2 \cdot 10^{11}$ and $4 \cdot 10^{11}$ ions/cm². As the ion dose increases, the optical absorption edge of the irradiated quantum dots shows a slight red shift compared to the unirradiated (virgin) samples. This shift suggests a minor change in the particle size due to ion irradiation, which is further confirmed by high-resolution transmission electron microscopy images.

Досліджено вплив високоенергетичних йонних жмутів (швидких важких йонів) на квантові точки ZnS, вбудовані у матрицю полівінілпіролідону (PVP). Для експерименту з опроміненням обрано жмут йонів Оксигену з енергією у 100 MeV із дозами у $2 \cdot 10^{11}$ та $4 \cdot 10^{11}$ йонів/см². Зі збільшенням дози йонів край оптичного вбирання опромінених квантових точок демонструє незначний червоний зсув порівняно з неопроміненими (чистими) зразками. Цей зсув свідчить про незначну зміну розміру частинок внаслідок йонного опромінення, що додатково підтверджується зображеннями високої роздільної здатності, одержаними за допомогою просвітлювальної електронної мікроскопії.

Key words: ZnS, quantum dots, swift heavy ions, irradiation, nanotechnology.

Ключові слова: ZnS, квантові точки, швидкі важкі йони, опромінення, нанотехнології.

(Received 17 February, 2025)

1. INTRODUCTION

Swift heavy ion (SHI) irradiation is recognized as an effective technique for modifying the optical and electronic properties of quantum dots [1]. SHI typically causes ion implantation in crystalline structures, generating additional electronic states in the quantum-dots' band gap. This, in turn, impacts charge separation and recombination dynamics. ZnS thin films, an *n*-type semiconductor in the II–VI group, have a wide direct band gap of $E_g = 3.65$ eV (bulk). In this study, ZnS quantum dots are synthesized and irradiated with a 100 MeV oxygen-ion beam at two doses: $2 \cdot 10^{11}$, $4 \cdot 10^{11}$ [ions/cm²]. Characterization of both irradiated and unirradiated samples is performed using optical absorption spectroscopy and XRD analysis. TEM results indicate that the particle size does not significantly change. The PVP capping layer prevents excessive growth of the quantum dots during synthesis but does not participate in the chemical reactions [2].

Furthermore, PVP and trace by-products from the reaction are water-soluble, allowing them to be removed by washing with distilled water and filtering the precipitate. The ZnS quantum dots are also irradiated with a 100 MeV Ni-ion beam at doses of $2 \cdot 10^{11}$, $4 \cdot 10^{11}$ ions/cm². The fluence rate, defined by the exposure time to high-energy radiation, is detailed in Table 1. Higher ion-irradiation doses are avoided, as SHI produces heat, potentially melting the sample and making it unsuitable for further study.

2. EXPERIMENTAL

Preparation of ZnS Sol. To prepare the ZnS sol, 3 grams of ZnCl₂ are dissolved in 100 mL of double-distilled water and heated for 4 hours at a temperature between 70°C and 80°C. The solution is degassed by bubbling nitrogen gas through it for 3 hours. Afterward, a few drops of HNO₃ are added, followed by moderate stirring. Simultaneously, an aqueous solution of Na₂S is prepared by dissolving 3 grams of Na₂S pellets in 100 mL of double-distilled water. This Na₂S solution is then slowly added to the ZnCl₂ solution using a

TABLE 1. SHI irradiation dosage with respect to time of exposure.

Ion dose, ions/cm ²	Fluence in terms of time, sec.
0	0
$2 \cdot 10^{11}$	32
$4 \cdot 10^{11}$	64

dropper until the mixture becomes milky white. The solution is left in a dark chamber at room temperature for 12 hours to stabilize. This results in a white solution containing ZnS quantum dots.

Preparation of PVP Matrix. A 4-gram amount of powdered polyvinylpyrrolidone (PVP) is dissolved in 100 mL of double-distilled water. The solution is stirred with a magnetic stirrer for 4 hours at 80°C until it becomes transparent, then, kept in a dark chamber for 2 hours for stabilization.

Synthesis of ZnS Quantum Dots in PVP Matrix. 20 mL of the PVP matrix is mixed with 10 mL of the prepared ZnS solution. The mixture is heated and stirred for 2 hours at a stirring rate of 200 rpm. Afterward, it is kept in a dark chamber for 12 hours to ensure complete reaction. This one results in the synthesis of ZnS quantum dots embedded in the PVP matrix. The liquid mixture is then cast onto a laboratory glass substrate to form a thin film, which is dried in an oven [3].

Irradiation of Samples. Thin films of ZnS quantum dots, with dimensions of $1 \times 1 \text{ cm}^2$, are prepared for irradiation. One sample is reserved as an unirradiated (virgin) specimen. The irradiation is carried out on two identical samples, mounted on a vacuum-shielded vertical ladder. These samples are irradiated under high vacuum ($4.6 \cdot 10^{-6}$ Torr) in the material sciences chamber, using a 100 MeV oxygen-ion beam with a beam current of approximately 1.0 pA (particle nanoampere), provided by the 15UD tandem pelletron accelerator at IUAC, New Delhi, India. The ion fluence (dose) is varied between $2 \cdot 10^{11}$ and $4 \cdot 10^{11}$ ions/cm² [4].

Characterization of Synthesized Samples. The synthesized samples are characterized using UV/Vis spectrophotometry, x-ray diffraction (XRD), and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The ion beam-induced effects are analyzed based on the absorption edge, measured using a Perkin Elmer Lambda 35 UV-VIS spectrophotometer in the range of 190–900 nm. X-ray diffraction patterns are obtained using a Bruker AXS x-ray source (CuK_α), and HRTEM analysis is conducted using a JEM 1000 C XII microscope.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

The absorption spectra of the synthesized ZnS quantum dots are presented in Fig. 1. From the figure, it can be seen that the undoped ZnS exhibits a prominent absorption edge at 225 nm, which is identified by drawing a tangent from the point, where there is a sudden increase in absorption (as shown in Fig. 2) until it intersects the x -axis.

The spectra of the irradiated samples show a slight shift in the strong absorption edges compared to the virgin sample. This sug-

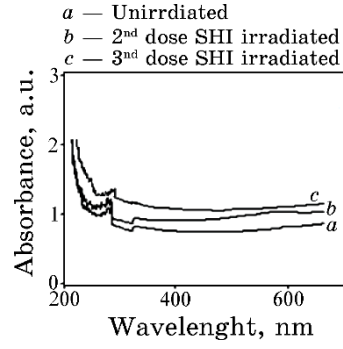


Fig. 1. UV-Visible absorption spectroscopy of (a) pristine ZnS and ZnS quantum dots irradiated with (b) 1st dose and (c) 2nd dose.

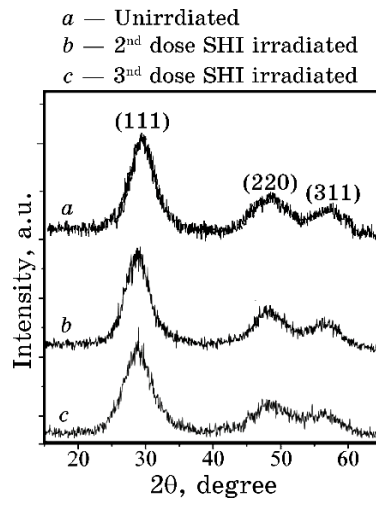


Fig. 2. XRD spectra of ZnS specimen; *a*, *b*, *c* correspond to virgin sample and samples irradiated by 1st and 2nd dose of oxygen SHI, respectively.

gests a minor agglomeration of particles in the specimen following ion irradiation. The nanoband gap of the quantum dots (E_{gn}) is determined from the absorption edge using the formula $E_{gn} = hc/\lambda$, where $hc = 1.12$ eV and λ represents the absorption edge value [5]. The particle size is estimated from the absorption edge using the Hyperbolic Band Model (HBM) [6]:

$$R = \sqrt{\frac{2\pi^2 h^2 E_{gb}}{m^* (E_{gn}^2 - E_{gb}^2)}}, \quad (1)$$

where R is radius of quantum dot, E_{gb} is bulk band gap, E_{gn} is quan-

tum-dot band gap, h is Planck's constant, m^* is effective mass of specimen (for ZnS, $3.64 \cdot 10^{-31}$ kg). This model yields the average particle sizes (virgin and irradiated samples) at around 10 nm.

The XRD characteristics of synthesized ZnS quantum-dot samples are shown in Fig. 2. The approximate (average) size of the particle is calculated by using the 'Debye-Scherrer formula' [7]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{W \cos \theta} . \quad (2)$$

The equation involves λ , the wavelength of the x-ray (0.1541 nm), and θ , the glancing angle. W and D represent the full width at half maximum (*FWHM*) and the particle diameter (crystallite size), respectively.

The crystalline planes associated with the first, second, and third XRD peaks correspond to (111), (220), and (311), respectively [9]. The average particle size of the synthesized quantum dots, as estimated from the XRD spectra and diffractogram peaks, falls within the range from 9.61 nm to 11.2 nm. Additionally, by comparing the obtained XRD peaks with the standard data from the International Center for Diffraction Data (ICDD) card number JCPDS 00.001.0792, it is confirmed that the peaks match those of standard ZnS. This indicates that the quantum dots possess a Wurtzite crystalline structure [8]. Quantum-dots' formation and sizes are confirmed by taking the high-resolution transmission electron microscope (HRTEM) images of the prepared samples. It can be observed in Fig. 3 that the size of synthesized ZnS quantum dots is of around 10 nm, which is in close agreement with that of the estimated sizes obtained from absorption spectroscopy and XRD.

Table 2 presents the absorption edge, particle size estimated by the Hyperbolic Band Model, Scherrer formula, and HRTEM for different samples of ZnS quantum dots (both virgin and irradiated). The estimated values are in close agreement to the original size as determined from the HRTEM images. Below, it is the data from Table 2, analyzed from the results.

4. CONCLUSIONS

The study successfully investigates the effect of swift heavy ion (SHI) irradiation on ZnS quantum dots embedded in a polyvinylpyrrolidone (PVP) matrix. The synthesis of ZnS quantum dots and their subsequent irradiation with 100 MeV oxygen-ion beams at two different doses (of $2 \cdot 10^{11}$ and $4 \cdot 10^{11}$ ions/cm²) have demonstrated notable changes in their optical properties.

The absorption spectra of irradiated quantum dots exhibit a

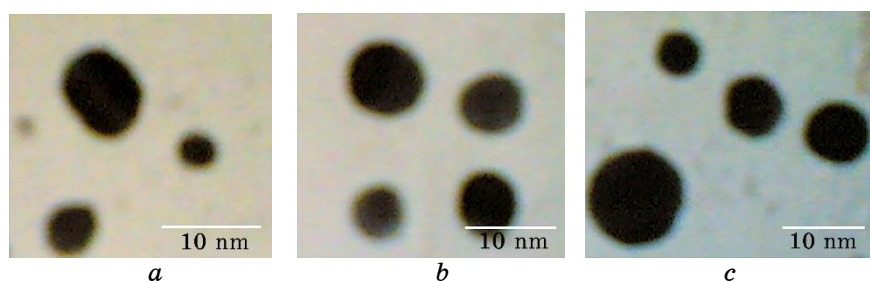


Fig. 3. HRTEM images of ZnS specimen *a*, *b*, *c* correspond to virgin sample and samples irradiated by 1st and 2nd dose of oxygen SHI, respectively.

TABLE 2. The absorption edge, particle size estimated by the Hyperbolic Band Model (HBM), Scherrer formula, and HRTEM for different samples of ZnS quantum dots (both virgin and irradiated).

Sample	Ion dose ions/cm ²	Absorption edge, nm	E_{gn} , eV	Size from HBM = $2R$, nm	Size from Scherrer formula, nm	Size from HRTEM, nm
ZnS	0	225	5.4	7	8.2	10
SHI irradiated ZnS	$2 \cdot 10^{11}$	250	4.48	7.8	9.4	12
SHI irradiated ZnS	$4 \cdot 10^{11}$	340	3.29	9.5	13.5	16

slight red shift in the absorption edge compared to the unirradiated samples, indicating a change in particle size due to ion irradiation. This red shift is further confirmed by x-ray diffraction (XRD) and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) results, which suggest the formation of quantum dots with a size range from 9.6 to 11.2 nm, consistent with the values derived from the absorption edge.

The XRD analysis confirmed that the quantum dots retain a Wurtzite crystalline structure after irradiation, with peaks matching the standard ZnS data. The increase in particle size with increasing irradiation dose suggests slight agglomeration of the quantum dots. Moreover, the calculated nanoband gap values further support these findings, indicating that ion irradiation has an influence on the electronic structure of the quantum dots.

The results of this study offer valuable insights into the effects of SHI irradiation on the properties of ZnS quantum dots, which can be utilized to tailor the properties of quantum dots for specific applications in optoelectronics, sensors, and photovoltaics. Further research is needed to explore the long-term effects of higher irradiation doses and the potential for modifying quantum-dot properties through different ion-beam parameters.

ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to thank Central Instrument Lab (CIL), Assam University, Assam, India for providing the instrumental set up for the experiment.

REFERENCES

1. S. S. Nath, D. Chakdar, and G. Gope, *AZojomo Journal of Materials Online*, <https://doi.org/10.2240/azojono0128>
2. A. Ganguly, S. S. Nath, and V. M. Srivastava, *Chalcogenide Lett.*, **17**, No. 10: 487 (2020); <https://doi.org/10.15251/CL.2020.1710.487>
3. Bharati Debnath, Ganga Halder, and Sayan Bhattacharyya, *Sci. Adv. Mat.*, **6**, No. 6: 1160 (2014); <https://doi.org/10.1166/sam.2014.1881>
4. Soumee Chakraborty, S. Dhara, T. R. Ravindran, S. Sarkar Pal, M. Kamruddin, and A. K. Tyagi, *AIP Advances*, **1**: 032135 (2011); <https://doi.org/10.1063/1.3628347>
5. Pralay K. Santra and Prashant V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, Iss. 5: 2508 (2012); <https://doi.org/10.1021/ja211224s>
6. Houcine Labiadh and Slah Hidouri, *J. King Saud Univ.-Sci.*, **29**, No. 4: 444 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2016.12.001>
7. K. R. Nemade and S. A. Waghuley, *Results in Physics*, **3**: 52 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2013.03.001>
8. Abhigyan Ganguly, Saradindu Panda, Siddhartha Sankar Nath, and Gautam Gope, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **22**, Iss. 1: 85 (2024); <https://doi.org/10.15407/nnn.22.01.085>

PACS numbers: 78.20.Ci, 78.40.Fy, 78.66.Li, 81.15.-z, 81.16.Pr, 81.40.Tv

Study of the Some Optical and Structural Properties of Cadmium-Oxide Thin Films Prepared Using Spin-Coating Technique

Mohammed Al-Badrani, Yasir Yahya Kassim, and Mutaz Salih Hasan Aljuboori

*College of Education for Pure Sciences,
Department of Physics,
University of Mosul,
41001 Mosul, Iraq*

In this research, cadmium-oxide thin films are prepared using spin-coating technique. The study is focused on clarifying the effect of changing temperature on the optical properties of cadmium-oxide films deposited on glass substrates with an area of $1.5 \times 2 \text{ cm}^2$ at different temperatures. The behaviour of the visible absorption spectra of cadmium-oxide films is also studied as a function of wavelength. These results show that the absorption intensity decreases with increasing temperature, which indicates an increase in the concentration of the film material. Some optical constants are also studied, such as the refractive index, the real and imaginary parts of dielectric constant, the extinction coefficient, and the electrical-conductivity coefficient. As found, all values of these constants change with increasing temperature. Through the absorption spectrum, the optical energy gap is calculated and it is found that there is a slight change with increasing temperature, as its value decreases from 2.27 to 2.24 eV, when the temperature increases from 400°C to 500°C. The results obtained contribute to understanding the suitability of the material for optical and electronic applications.

У цьому дослідженні тонкі плівки оксиду Кадмію було одержано методом спінінгового нанесення покриттів (одержаних методом центрифугування). Дослідження було зосереджено на з'ясуванні впливу зміни температури на оптичні властивості плівок оксиду Кадмію, нанесених на скляні підкладинки площею у $1,5 \times 2 \text{ см}^2$ за різних температур. Також вивчалася поведінка спектрів вбирання видимого світла плівками оксиду Кадмію як функція довжини хвилі. Ці результати показали, що інтенсивність вбирання зменшується з підвищенням температури, що вказує на збільшення концентрації матеріалу плівки. Також досліджувалися деякі оптичні константи, такі як показник заломлення, дійсна

й уявна частини діелектричної константи, коефіцієнт згасання та коефіцієнт електропровідності. Було виявлено, що всі значення цих констант змінюються зі збільшенням температури. За допомогою спектру вбирання було розраховано ширину оптичної забороненої зони та виявлено, що спостерігається незначна зміна зі збільшенням температури, оскільки її значення зменшується від 2,27 до 2,24 еВ, коли температура зростає від 400°C до 500°C. Одержані результати сприяють розумінню придатності матеріалу для оптичних та електронних застосувань.

Key words: cadmium oxide, spin coating, optical properties, absorption spectrum, energy gap.

Ключові слова: оксид Кадмію, спінінгове покриття, оптичні властивості, спектр вбирання, заборонена енергетична зона.

(Received 26 January, 2025; in revised form, 18 April, 2026)

1. INTRODUCTION

In recent years, there has been a notable surge in interest in thin films of transparent conducting oxides (TCO) attributed to their unique chemical and physical properties, which differentiate them from bulk materials and individual atoms [1]. Cadmium oxide (CdO), characterized by a direct optical band gap ranging from 2.2 to 2.7 eV and exhibiting *n*-type conductivity, is frequently employed in applications including spintronics, transparent electronics, optoelectronics, and sensors. Cadmium oxide (CdO) is a commonly favoured material for applications, such as photodiodes, gas sensors, solar cells, and antireflective coatings [2–4].

Cadmium oxide (CdO) is regarded as a potential material for photovoltaic applications owing to its elevated electrical conductivity and optical transmittance in the visible spectrum. Thin CdO films are produced using various deposition processes, including pulsed laser deposition (PLD) and spray pyrolysis, chemical bath deposition, hydrothermal synthesis, and magnetron sputtering. In comparison to these approaches, the sol–gel process is effective for creating metal-oxide coatings as it achieves a homogeneous structure and can be maintained under the management of each phase necessitates uncomplicated apparatus and is applicable at reduced temperatures. The sol–gel spin-coating technique involves the solutions formulated for the films, which are applied to a substrate that is subsequently spun at varying velocities and durations. The solution is applied to this base to create a film [5].

The spin-coating process allows for the straightforward diversification of required films, modifying parameters including film thickness, rotation speed, rotation duration, number of coatings,

solution concentration, and annealing temperature. This approach is favoured because to its cost-effectiveness and rapid manufacturing capabilities [6]. As discovered, the thermal treatment of thin CdO films after deposition at different annealing temperatures reveals significant modifications in their optical and structural characteristics [7].

This work aims to prepare thin films of cadmium oxide using the sol-gel spin-coating technique, study their optical properties, and demonstrate the effect of film thickness and temperature on those properties.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

2.1. Prepare the Solution

The solution was prepared by dissolving 1.33 gm of aqueous cadmium acetate in 10 mL of 2-methoxyethanol and stirring it with a magnetic stirrer for 20 min at room temperature. After that, the temperature of the solution is raised to 70°C. Then, ethanolamine (MONO) is added drop wise to the solution. This process takes 120 min in order to obtain a homogeneous, transparent and colourless solution. The temperature of the final solution is reduced to room temperature, then, filtered using filter paper, and left for 24 hours.

2.2. Preparation of Glass Substrates

A glass substrate with dimensions of 1.52 cm was prepared. These substrates are cleaned by first washing them with water for 3 min, then, they are immersed into a solution (distilled water + acetone) with 20% acetone. The substrates and the solution are placed in the ultrasound machine for 15 min at room temperature. The slides are then cleaned with distilled water for 3 min and then dried using hot air for 1 min. Sample weights are measured using a very sensitive four-stage balance.

2.3. Deposition Process

The sol-gel solution is coated on glass substrates using a device for spin coating as shown in Fig. 1. The parameters used were of 3000 rev/min for 30 s. The samples are then dried using an electric heater at a temperature of 200°C for 15 minutes to get rid of solvents and organic contamination. The thin films are then annealed in an oven at temperatures of 400–500°C. Finally, the weights of the samples are measured after the deposition process in order to

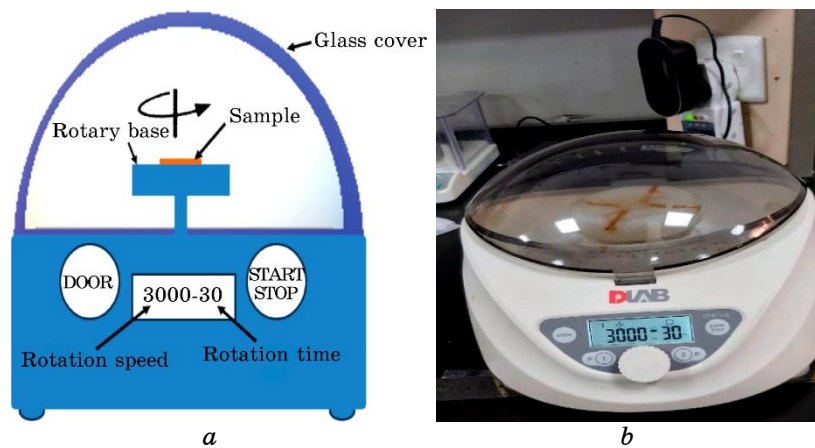


Fig. 1. (a) Device diagram of spin coating; (b) photo of spin-coating device.

calculate the thickness of the film prepared by the gravimetric method.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

3.1. Optical Absorption Analysis

The optical properties of cadmium oxide (CdO) thin films were analyzed by studying their interaction with light using a Shimadzu UV-1800 UV-Vis spectrophotometer. Absorption spectra were measured in the spectral range from 190 to 1100 nm to investigate the effect of wavelength and annealing temperature on absorptivity. The results showed that the absorptivity changes significantly with wavelength, and the effects of two annealing temperatures of 400°C and 500°C on the behaviour of the films were studied. Figure 2 illustrates the relationship between absorptivity and wavelength for thin CdO films. The absorptivity was found to reach its maximum at a wavelength of 350 nm and then decrease exponentially with increasing wavelength until reaching a minimum at 850 nm. In the range from 900 to 1100 nm, the absorptivity remained nearly constant.

This behaviour is attributed to the insufficient energy of incident photons in this spectral range to excite electrons from the valence band to the conduction band. As the photon energy decreases with increasing wavelength, it becomes less than the energy band gap of cadmium oxide, leading to a reduced probability of electron transitions. The results also indicated that increasing the annealing temperature reduces absorptivity. The highest absorptivity was ob-

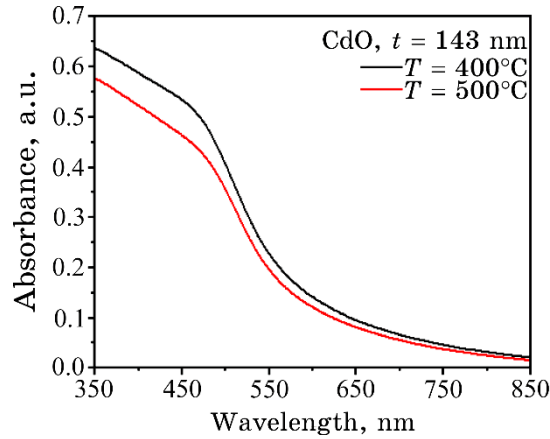


Fig. 2. UV-Vis absorbance curves of CdO for different temperatures.

served at 400°C, while the lowest was observed at 500°C. This behaviour can be attributed to changes in the crystalline structure of the films, as higher annealing temperatures may improve crystallinity and enhance the uniformity of the crystal lattice, increasing light transmittance through the film. This study highlights the inverse relationship between absorptivity and transmittance, where transmittance increases as absorptivity decreases. This behaviour explains the optical properties of thin CdO films within the studied spectral range, providing deeper insight into the potential applications of these films in optical and electronic devices.

3.2. The Absorption Coefficient

The absorption coefficient is defined as the rate of decrease in the radiant energy flux per unit distance in the direction of wave propagation within the medium. The absorption coefficient depends on the energy of the incident photon ($h\nu$), the semiconductor properties, including the energy band gap, the type of electronic transitions, and the energy of the incident photon. The absorption coefficient for cadmium-oxide (CdO) films was calculated using the following equation:

$$\alpha = 2.303A/t, \quad (1)$$

where d is the thickness of the sample, A is the absorptance, and t is the thickness of the film, which was of 143 nm in our study.

Figure 3 shows the variation of the absorption coefficient as a function of wavelength for cadmium oxide (CdO) films at all the

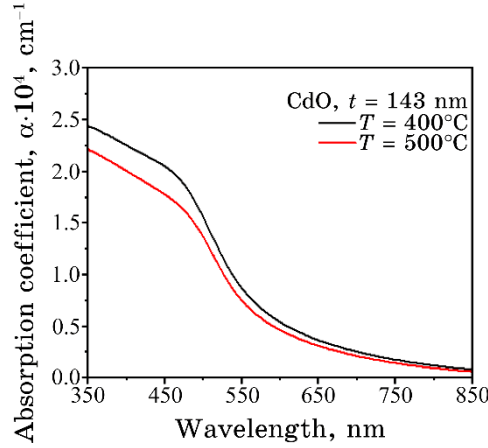


Fig. 3. Absorption coefficient of thin CdO films as a function of wavelength for different film temperatures.

studied temperatures. It is observed that the absorption coefficient values for CdO films are high, with $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-2}$ at the absorption edge that supports the prediction of allowed direct electronic transitions. The values of the absorption coefficient decrease with increasing substrate temperatures, indicating an improvement in the crystallization of the prepared films and a reduction in crystal defects.

3.3. Optical Band Gap

An important factor affecting the materials' optical and electronic properties is the optical band gap. The optical band gap of the thin CdO films was determined using the Tauc's plot and calculated by fitting the following equation [12] to the data:

$$(\alpha h\nu)^{1/r} = k(h\nu - E_g^{opt.}), \quad (2)$$

where r is a number that indicates the type of electronic transition that causes the absorption and takes values of 1/2 or 3/2 for direct transitions and of 2 or 3 for indirect ones, depending on whether the transition is allowed or forbidden; $h\nu$ is the photon energy, α is the absorption coefficient, and k is a constant of effective mass.

Figure 4 illustrates the relationship between $(\alpha h\nu)^2$ and $h\nu$, the energy of the incident photon. The optical energy gap for the deposited films is found to be of 2.27 eV at the deposition temperature of 400°C. But, as the deposition temperature is increased to 500°C, the optical energy gap of the deposited films is decreased to 2.24 eV.

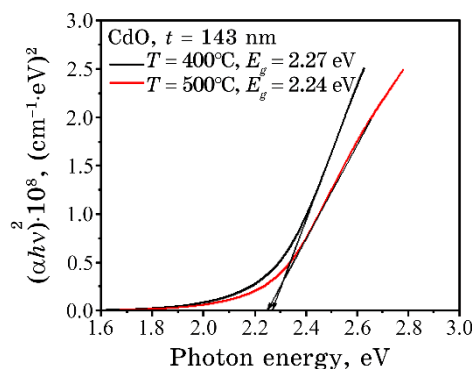


Fig. 4. Optical band-gap values of thin CdO films prepared for two different thicknesses.

This reduction is attributed to the narrowing of the gap between the valence band and the conduction one due to the increased deposition temperature that improves the oxide properties [13].

3.4. The Refractive Index (n)

The refractive index (n) describes how a beam propagates through a transparent medium. The optical parameters of the samples can be used to determine the refractive index using the following relationship:

$$n = \frac{1 + R}{1 - R} + \sqrt{\frac{4R}{(1 - R)^2} - K^2} . \quad (3)$$

Reflectivity (R) is calculated from absorption and transmission spectra, using the law of conservation of energy ($R = 1 - T - A$).

On the other hand, Fig. 5 shows that the nature of the refractive-index curves is similar to the reflectance curves, as reflectance is related to the refractive index according to the mentioned equation. It is observed that the refractive-index values decrease with increasing temperature in the visible wavelength region. This change in the refractive-index curves due to temperature variation is attributed to the way, by which the grains in these films aggregate and grow that, in turn, affects the density of the films.

3.5. The Extinction Coefficient (K)

The extinction coefficient (K) depends on the absorption coefficient and wavelength of the incident beam as given by Ref. [11]:

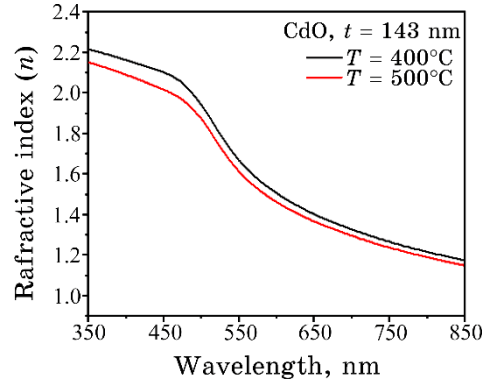


Fig. 5. Illustrates the relationship between the refractive index and wavelength for CdO films.

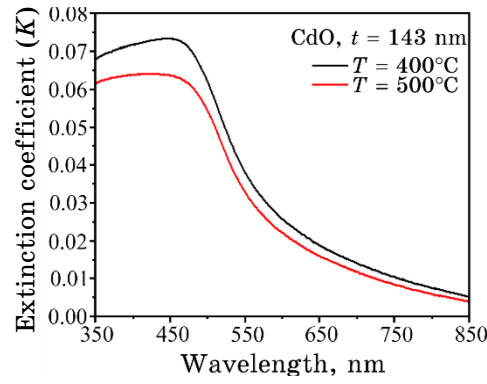


Fig. 6. Illustrates the relationship between the extinction coefficient and wavelength for CdO films.

$$K = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}. \quad (4)$$

In Figure 6, which represents the variation of the extinction coefficient as a function of wavelength for cadmium oxide (CdO) films, it is observed that the behaviour of the extinction-coefficient curves is nearly identical to that of the absorption coefficient due to their interrelationship. The extinction coefficient decreases with increasing substrate-deposition temperature.

3.6. The Real (ϵ_r) and Imaginary (ϵ_i) Parts of the Dielectric Constant

The real (ϵ_r) and imaginary (ϵ_i) parts of the dielectric constant were

calculated using Eqs. (5) and (6), respectively.

$$\varepsilon_r = n^2 - K^2, \quad (5)$$

$$\varepsilon_i = 2nK. \quad (6)$$

Figures 7 and 8 illustrate the relationship between the real (ε_r) and imaginary (ε_i) parts of the dielectric constant of nanostructured CdO films as a function of wavelength (λ) at different annealing temperatures. The results show a gradual and noticeable decrease in the values of both real and imaginary parts of the dielectric constant with increasing wavelength, regardless of the annealing tem-

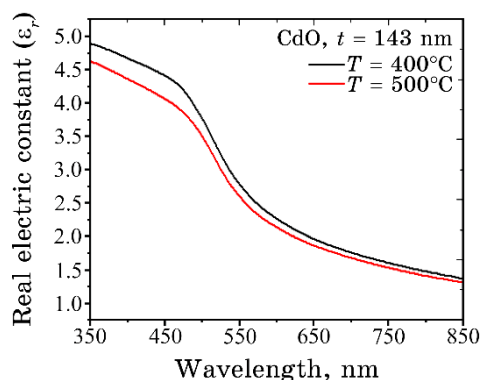


Fig. 7. The real dielectric constant of CdO films as a function of wavelength.

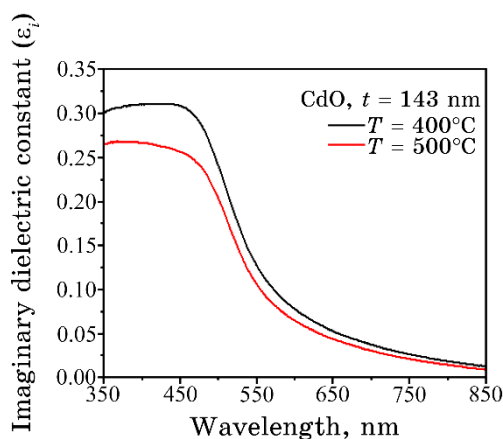


Fig. 8. The imaginary dielectric constant of CdO films as a function of wavelength.

perature. This decrease can be explained by the polarization effect within the film. As the field frequency increases, the ability of charge carriers to respond to changes in the electric field decreases, leading to a reduction in a wavelength. Additionally, the results indicate a significant decrease in the real dielectric constant values with increasing annealing temperature. This decrease becomes more pronounced with increasing wavelength. This behaviour is attributed to the increase in the charge-carriers' density within the nanostructured CdO films with higher annealing temperatures that enhances the electrical conductivity (σ) of the films. Consequently, the real and imaginary dielectric-constant values are reduced [14].

3.7. The Optical Conductivity

The optical conductivity of nanostructured CdO films prepared at different temperatures was evaluated as a function of wavelength, using the following equation:

$$\sigma = \frac{\alpha n c}{4\pi}, \quad (7)$$

where c is the speed of light in a vacuum.

Figure 9 shows a noticeable decrease in optical conductivity with increasing temperature, and this decrease becomes more pronounced at longer wavelengths. This indicates that the effect of temperature is more significant at longer wavelengths compared to shorter wavelengths.

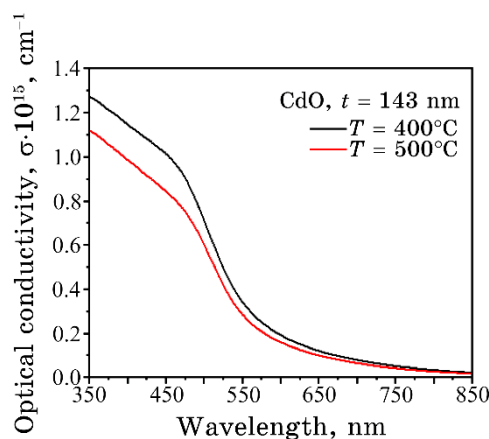


Fig. 9. Optical conductivity as a function of wavelength for thin CdO films for different temperatures.

4. CONCLUSIONS

1. The study demonstrated that the absorptivity and optical conductivity as functions of wavelength for the prepared films are significantly affected by the increase in annealing temperature. It was also observed that the absorptivity gradually decreases with increasing wavelength.
2. The results of the spectral analysis using UV-Vis spectroscopy showed that the studied films undergo direct electronic transitions. Additionally, it was noted that increasing the annealing temperature leads to a reduction in the values of certain optical constants, such as the absorption coefficient, the extinction coefficient, the refractive index, and the optical conductivity, with a significant wavelength-dependent effect.
3. Optical measurements revealed that the energy band gap for allowed direct transitions decreases with increasing annealing temperature. The energy band gap values were found to be 2.27 eV and 2.24 eV at annealing temperatures of 400°C and 500°C, respectively.

ACKNOWLEDGEMENTS

The researchers would like to thank the Department of Physics, College of Education for Pure Sciences, University of Mosul for providing support to accomplish this research.

REFERENCES

1. Yoon-Heung Tak, Ki-Beom Kim, Hyoung-Guen Park, Kwang-Ho Lee, and Jong-Ram Lee, *Thin Solid Films*, **411**, Iss. 1: 12 (2002);
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00165-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00165-7)
2. M. Soyulu and H. S. Kader, *Electron. Mater.*, **45**, Iss. 11: 5756 (2016);
<https://doi.org/10.1007/s11664-016-4819-4>
3. Jeevitesh K. Rajput, Trilok K. Pathak, Vinod Kumar, and L. P. Purohit, *Appl. Surf. Sci.*, **409**: 8 (2017);
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.019>
4. Murugasamy Ramamurthy, Murugan Balaji, and Perumal Thirunavukkarasu, *Optik*, **127**, Iss. 8: 3809 (2016);
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.01.031>
5. Nida Kati, *Mater. Sci. Pol.*, **37**, Iss. 1: 136 (2019);
<https://doi.org/10.2478/msp-2018-0104>
6. Sungjun Park, Chang-Hyun Kim, Won-June Lee, Sujin Sung, and Myung-Han Yoon, *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, **114**: 1 (2017);
<https://doi.org/10.1016/j.mser.2017.01.003>
7. Jeevitesh K. Rajput, Trilok K. Pathak, V. Kumar, H. C. Swart, and L. P. Purohit, *Phys. B: Condens. Matter*, **535**: 314 (2018);

- <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.08.014>
8. W. Kittel and E. A. De Wolf, *Soft Multihadron Dynamics* (World Scientific: 2005); <https://doi.org/10.1142/5805>
9. E. Weingartner, H. Saathoff, M. Schnaiter, N. Streit, B. Bitnar, and U. Baltensperger, *Aerosol Sci.*, **34**, Iss. 10: 1445 (2003); [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(03\)00359-8](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(03)00359-8)
10. Yesem Kurt, *Turk. J. Chem.*, **34**: 67 (2010); <https://doi.org/10.1080/01611190903225421>
11. M. D. Migahed and H. M. Zidan, *Current Applied Physics*, **6**, Iss. 1: 91 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.cap.2004.12.009>
12. J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, *phys. status solid (b)*, **15**: 627 (1966); <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>
13. M. Fernández-Rodríguez, V. J. Rico, A. R. González-Elipe, and A. Álvarez-Herrero, *phys. stat. sol. (c)*, **5**: 1164 (2008); <https://doi.org/10.1002/pssc.200777790>
14. Qiang Zhou, Zhenguo Ji, BinBin Hu, Chen Chen, Lina Zhao, and Chao Wang, *Mater. Lett.*, **61**, Iss. 2: 531 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.05.04>

PACS numbers: 68.35.Ct, 68.37.Ps, 68.47.Gh, 68.55.J-, 81.15.Cd, 81.16.Pr, 81.65.Mq

Influence of Cr^{3+} and Mn^{2+} Activators on the Surface Morphology Formation of ZnGa_2O_4 Thin Films Obtained by RF Ion-Plasma Sputtering

I. I. Medvid¹, I. Yo. Kukharsky¹, I. O. Bordun¹, V. G. Bihday¹,
Zh. Ya. Tsapovska¹, I. M. Kofliuk¹, D. S. Leonov², and O. M. Bordun¹

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
50, Drahomanov Str.,
UA-79005 Lviv, Ukraine*

²*Technical Centre, N.A.S. of Ukraine,
13, Pokrovska Str.,
UA-04070 Kyiv, Ukraine*

The surface morphology of zinc gallate (ZnGa_2O_4) thin films doped with Mn^{2+} and Cr^{3+} ions, obtained by RF ion-plasma sputtering on fused quartz ($\nu\text{-SiO}_2$) substrates, is analyzed. The influence of the activator type on the values of statistical surface-roughness parameters, grain sizes, and the nature of their distribution is investigated, using atomic force microscopy (AFM). As established, as-deposited $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ films possess a fine-grained structure with pronounced nanopeaks (with coefficient of kurtosis $S_{ka}=6.4$), whereas $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ films are characterized by larger grains and higher root-mean-square (RMS) roughness. As shown, thermal treatment leads to an increase in the grain size of the investigated samples. The results are explained, based on the crystallochemical features of the substitution of Zn^{2+} and Ga^{3+} ions by Mn^{2+} and Cr^{3+} ions in the corresponding positions of the spinel crystal structure.

Проведено аналізу морфології поверхні тонких плівок галату Цинку (ZnGa_2O_4), легованих йонами Mn^{2+} і Cr^{3+} , одержаних методом ВЧ-йонно-плазмового розпорошення на підкладках із топленого кварцу $\nu\text{-SiO}_2$. За допомогою атомно-силової мікроскопії (АСМ) досліджено вплив типу активатора на значення статистичних параметрів шерсткості поверхні, розміри зерен і характер їхнього розподілу. Встановлено, що невідпалені плівки $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ мають дрібнозернисту структуру з вираженими нанопіками (коефіцієнт ексцесу — $S_{ka}=6,4$), тоді як плівки $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ характеризуються більшими зернами та вищою середньоквадратичною шерсткістю. Показано, що термічне оброблення приводить до збільшення розмірів зерен досліджуваних зразків. Результати пояснено на

основі кристалохемічних особливостей заміщення йонів Zn^{2+} і Ga^{3+} йонами Mn^{2+} і Cr^{3+} у відповідних позиціях кристалічної структури шпінелі.

Key words: zinc gallate, manganese activator, chromium activator, thin films, crystallites, surface morphology, AFM, thin-film annealing.

Ключові слова: галат Цинку, мангановий активатор, хромовий активатор, тонкі плівки, кристаліти, морфологія поверхні, АСМ, відпал тонких плівок.

(Received 19 May, 2026)

1. INTRODUCTION

Zinc gallate (ZnGa_2O_4) is a wide-band gap metal oxide semiconductor that attracts significant scientific interest among researchers due to its wide range of potential practical applications. At present, the properties of both undoped and doped ZnGa_2O_4 thin films obtained by various methods are being actively investigated. Zinc gallate is a representative of ternary materials with a band gap in the range from 4.4 to 5.2 eV and is characterized by good optical and electrical properties. In particular, ZnGa_2O_4 is a transparent conducting oxide in the ultraviolet and visible spectral regions and is also characterized by high chemical and thermal stability [1–3]. Due to the combination of its wide band gap, high stability, characteristic intrinsic blue emission, and efficient cathodoluminescent properties, ZnGa_2O_4 is considered a promising material for display systems and is used, in particular, in field emission displays (FED) [4]. The luminescent properties of ZnGa_2O_4 vary significantly depending on the stoichiometric composition of the material, the presence of dopants, as well as the surface properties of the thin films. In this context, Mn^{2+} and Cr^{3+} transition metal ions are effective luminescence activators of ZnGa_2O_4 , providing green and red emission, respectively.

Among oxide materials, ZnGa_2O_4 demonstrates great promise for applications in optoelectronic devices, power electronics, gas sensors, and photodetectors, specifically deep-ultraviolet photodetectors (DUV PDs), solar-blind ultraviolet (UV) photodetectors, and x-ray photodetectors (XPDs), which can be utilized in medical imaging systems [5–11]. Moreover, ZnGa_2O_4 is used in photocatalysis and is a promising material for the fabrication of sensitive films in EGFET-type pH sensors [12]. Due to its electrical properties, ZnGa_2O_4 is also considered as a promising material for the fabrication of transistors, voltage converters, and high-efficiency Schottky diodes [13].

The physical properties of zinc gallate thin films depend not only on the type and on concentration of dopants, but on the deposition method and post-deposition treatment techniques too. In general, the properties of polycrystalline thin films are significantly determined by the surface morphology, in particular by the crystallite sizes, as well as by the energy levels arising from the presence of grain boundaries. The situation is complicated by the fact that the film structure is often far from perfect, which necessitates a detailed investigation of their surface morphology.

In this regard, the present work analyzed the influence of Mn^{2+} and Cr^{3+} activators on the surface morphology of ZnGa_2O_4 thin films. The study was conducted using atomic force microscopy (AFM), which allows not only for the visualization of surface topography, but also for the quantitative assessment of surface parameters that directly affect the performance characteristics of semiconductor devices. Thin-film samples were obtained by RF ion-plasma sputtering, which ensures the formation of homogeneous semiconductor and dielectric films [14].

2. EXPERIMENTAL TECHNIQUE

The deposition of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ and $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ thin films with a thickness of 0.3–1.0 μm was performed in an argon atmosphere using RF ion-plasma sputtering. Fused quartz of amorphous structure $\alpha\text{-SiO}_2$ was used as substrates for thin film deposition. RF sputtering was carried out in a system using the magnetic field of external solenoids for compression and additional ionization of the plasma column. The starting material consisted of a stoichiometric mixture of high-purity ZnO and Ga_2O_3 oxides. The Mn and Cr activator concentration amounted to 1 mol.%. Post-deposition thermal treatment of the films on amorphous $\alpha\text{-SiO}_2$ substrates was carried out in an air atmosphere at 1000–1100°C. Before film sputtering, the substrates were subjected to chemical cleaning and thermal annealing cycles to eliminate surface impurities and residual thermal stresses.

The phase composition and structure of the obtained thin films were investigated by x-ray diffraction analysis (Shimadzu XRD-600). The x-ray structural studies described previously revealed a polycrystalline structure for the obtained films [15]. The elemental analysis of the samples was performed at several points on the thin film surface using an OXFORD INCA Energy 350 energy-dispersive spectrometer. The elemental composition analysis of the surface of the obtained thin-film samples was performed by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS). XPS spectra (Phoibos 150, Specs) were recorded using a monochromatic AlK_α x-ray source (1486.6 eV). The binding energy was calibrated using the C1s signal at 285.0 eV.

Atomic force microscopy (AFM, INTEGRA TS-150) was employed to study the surface morphology of the thin films. Surface images of the thin films were recorded in tapping mode using NSG10 series silicon cantilevers with a resonant frequency of 323 kHz and a force constant of 24 N/m. Processing of the obtained experimental data and calculation of surface morphology parameters were performed using Image Analysis 3.5 software.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Two-dimensional (2D) and three-dimensional (3D) AFM images of the surfaces of as-deposited $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ and $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ thin films obtained by RF ion plasma sputtering on fused quartz (v-SiO_2) substrates are shown in Fig. 1.

A series of standard surface parameters, including root mean square roughness (RMS), average roughness, mean grain diameter, mean grain area and volume, grain height with maximum grain count, coefficient of kurtosis, peak-to-peak, and surface skewness, were determined from AFM images of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ and $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$

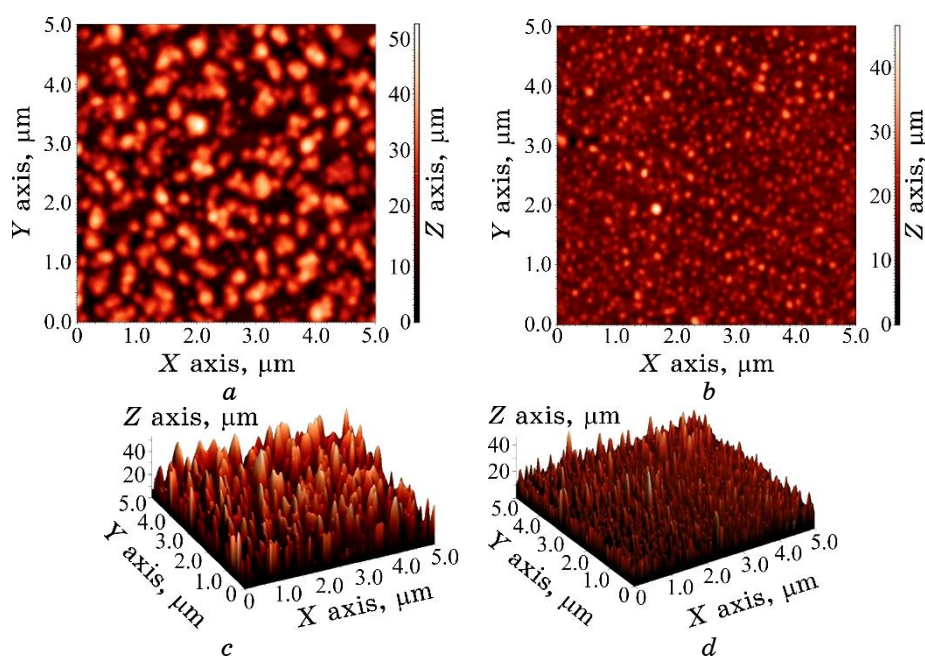


Fig. 1. Surface morphology images of as-deposited (a, c) $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ and (b, d) $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ thin films obtained by RF sputtering on v-SiO_2 substrates. Images (a) and (b) are 2D, while (c) and (d) are 3D.

TABLE 1. Surface morphology parameters of as-deposited $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ and $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ thin films.

Parameter	$\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$	$\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$
Root-mean-square roughness, S_q , nm	3,9	9,6
Average roughness, S_a , nm	2.9	8.1
Mean grain diameter, D , nm	113	211
Mean grain area, S , nm^2	4730	12100
Mean grain volume, V , nm^3	11400	67600
Grain height with maximum grain count, h , nm	13	11
Coefficient of kurtosis, S_{ka}	6.4	2.3
Peak-to-peak, S_y , nm	46.5	53.5
Surface skewness, S_{sk}	1.5	0.5

thin films over a 5000×5000 nm scan area. Characteristic parameters calculated using the Image Analysis 3.5 software for as-deposited $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ and $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ thin films obtained by RF sputtering on $\nu\text{-SiO}_2$ substrates are summarized in Table 1.

As seen from the presented results, the dopant type has a significant influence on the crystalline grain size and surface roughness of the activated ZnGa_2O_4 thin films obtained by RF sputtering on $\nu\text{-SiO}_2$ substrates. Analysis of the AFM images (Fig. 1) of as-deposited $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ and $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ thin films shows that the films doped with Cr^{3+} ions are characterized by a coarser homogeneous structure with well-defined large grains. In contrast, the films doped with Mn^{2+} ions exhibit a fine-grained surface morphology with thinner needle-like grains on the surface. This is confirmed by the obtained parameters of the crystalline grains on the surface of the investigated $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ and $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ thin films (Table 1), as the grain sizes of the $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ films are significantly larger compared to the crystallite sizes of the $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ thin films. For instance, the mean grain diameter of the $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ thin films is of 211 nm, whereas, for the $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ films, it is of 113 nm, which is almost twice as small as the mean diameter for the $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ thin films.

In Ref. [16], it is noted that ZnGa_2O_4 can be considered as a complex oxide consisting of ZnO and Ga_2O_3 , with a spinel structure of the general chemical formula AB_2O_4 , where Zn^{2+} ions occupy tetrahedral sites and Ga^{3+} ions occupy octahedral sites. The authors of that study note that while it is difficult for Mn^{2+} ions to substitute for Ga^{3+} ions, they easily replace Zn^{2+} ions. The analysis was conducted based on the calculation of the effective compensation coefficient for ion substitution, ϕ , the value of which was calculated using the formula: $\phi = Z/r$, where Z is the ion charge and r is its effective radius [16]. The same study [16] also states that in

ZnGa_2O_4 , ions with similar effective radii substitute for each other more easily; that is, Cr^{3+} more readily replaces Ga^{3+} , while Mn^{2+} more easily substitutes for Zn^{2+} . It should also be taken into account that the coordination number of the Zn^{2+} cation in the tetrahedral position is 4, while that of Ga^{3+} in the octahedral position is 6 [17–19]. In Ref. [20], it is stated that the ionic radii of Cr^{3+} and Ga^{3+} in octahedral coordination are nearly identical and are approximately 0.62 Å. This makes the ZnGa_2O_4 host matrix ideal for the incorporation of Cr^{3+} ions without significant changes or stresses in the crystal lattice structure. Since the charges of Zn^{2+} and Mn^{2+} ions are identical (isovalent substitution occurs), the ZnGa_2O_4 structure does not require additional charge compensation. This facilitates the effective substitution of Zn^{2+} ions, which have a smaller ionic radius (0.60 Å), by Mn^{2+} ions with a slightly larger ionic radius (0.66 Å) in the tetrahedral sites of the crystal lattice [21].

The data in Table 1, obtained from the AFM images of as-deposited $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ thin films (Fig. 1), indicate the formation of a fine-grained morphology. This is most likely due to the occurrence of local microstresses in the crystal lattice caused by the difference in the ionic radii of Mn^{2+} and Zn^{2+} , which limits crystallite growth during the film deposition process. For the as-deposited $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ thin films, the Cr impurity predominantly substitutes for Ga, forming a rougher surface with root-mean-square roughness (S_q) of 9.6 nm and average roughness (S_a) of 8.1 nm, which are approximately 2.5 and 2.8 times higher than the corresponding values for the as-deposited $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ thin films. Since the ionic radii of Cr^{3+} and Ga^{3+} in octahedral coordination are nearly identical, the substitution occurs without significant structural distortions. This facilitates active grain growth and the formation of a well-developed surface microrelief.

A statistical analysis of the surface roughness heights (the grains that form the sample morphology) indicates that for a normal (Gaussian) distribution, the S_q/S_a ratio equals 1.25 [22, 23]. As also noted in Ref. [23], the height distribution of surface irregularities for most engineering surfaces can be approximately described by a normal (Gaussian) distribution with S_q/S_a ratio values up to 1.31. Analysis of the obtained results showed that for the as-deposited $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ film, the S_q/S_a ratio is of 1.34, which exceeds the value of 1.31. This indicates that the distribution does not follow a normal pattern and points to a complex relief dominated by high nanopeaks (Fig. 1). Analysis of the grains' height distribution histograms (Fig. 2) shows that for the as-deposited $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ thin films, a long 'tail' is observed toward larger height values, indicating the presence of extreme peaks ('needles') on the sample surface. For the as-deposited $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ thin films obtained by RF sputter-

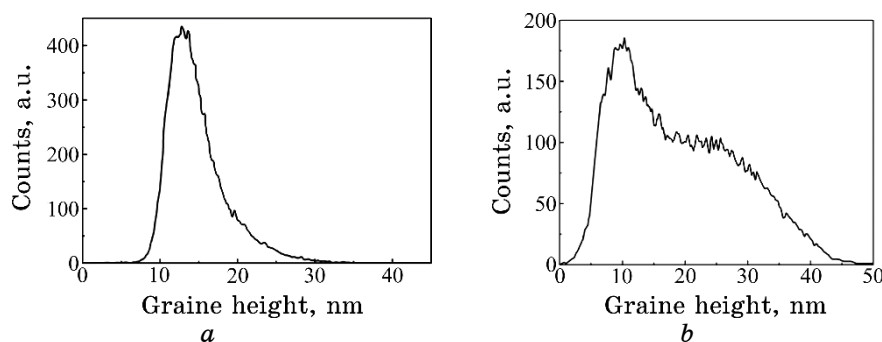


Fig. 2. Grain height distribution on AFM images of as-deposited (a) $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ and (b) $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ thin films obtained by RF sputtering on $\nu\text{-SiO}_2$ substrates.

ing on $\nu\text{-SiO}_2$ substrates, the S_q/S_a ratio is of 1.18. This value is lower than the optimal value of 1.25 for a normal distribution, indicating the formation of a more homogeneous structure and the absence of random peaks. The height histogram for the as-deposited $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ thin films is characterized by a broad distribution of grain heights with more complex shapes (Fig. 2).

For a more detailed assessment of the influence of dopant type on the surface topology of the thin films, we analyze the values of the surface skewness, S_{sk} , and the coefficient of kurtosis, S_{ka} . In studies [23, 24], it is noted that the surface skewness parameter is sensitive to isolated deep valleys or high peaks; accordingly, a symmetric grain height distribution, which has an equal number of valleys and peaks and corresponds to a normal distribution, has zero skewness. Surfaces with the presence of high peaks exhibit positive skewness. This parameter indicates the direction in which the height distribution is shifted relative to the mean line [24]. For the as-deposited $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ and $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ thin films obtained by RF sputtering on $\nu\text{-SiO}_2$ substrates, the S_{sk} values are 1.5 and 0.5, respectively. The surface skewness values for both samples are positive ($S_{sk} > 0$), indicating that the surface of both films is composed predominantly of peaks (hills), *i.e.*, crystallites protruding above the valleys. This is more clearly observed for $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ thin films, where the surface morphology is determined by the presence of high nanostructures on the background layer, forming a needle-like structure. In contrast, $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ thin films exhibit a smoother, more homogeneous relief composed of larger grains.

To describe the distribution of sharp peaks above and below the mean line when characterizing surface morphology images, the coefficient of kurtosis parameter, S_{ka} , is used. In studies [23–25], it is noted that at a value of $S_{ka} < 3$, the surface is characterized by a

smoothed structure, meaning the surface is formed by a large number of grains of average height with a relatively small number of high peaks and deep valleys; such a distribution is termed platykurtic. If $S_{ka} > 3$, the surface is characterized by a relatively large number of pronounced peaks, *i.e.*, a ‘spiky’ shape, and the grain height distribution is referred to as leptokurtic. A value of $S_{ka} = 3$ corresponds to an ideal normal (Gaussian) grain height distribution [26]. The kurtosis coefficient values are in good agreement with the above-analyzed characteristics and amount to 6.4 and 2.3 for the surfaces of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ and $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ thin films, respectively. For the $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ films, $S_{ka} < 3$ that indicates a smoother structure; that is, the film surface is formed by relatively gentle and rounded grain tops without the presence of local sharp peaks. The S_{ka} value for the as-deposited $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ thin films differs significantly from the corresponding value for the as-deposited $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ thin films, indicating the influence of the dopant type on the formation of surface morphology. The S_{ka} parameter value for as-deposited $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ thin films is of 6.4, which is significantly greater than 3. This indicates the presence of sharp and narrow peaks on the surface and corresponds to a leptokurtic distribution. According to Refs. [24, 25], the surface profile skewness S_{sk} and the kurtosis coefficient S_{ka} for a surface profile with N points (grains) are calculated using the following formulas:

$$S_{sk} = \frac{1}{NS_q^3} \sum_{i=1}^N y_i^3, \quad (1)$$

$$S_{ka} = \frac{1}{NS_q^4} \sum_{i=1}^N y_i^4, \quad (2)$$

where S_q is the root mean square (RMS) surface roughness and y_i is the height of the profile (grains) at point i relative to the mean line.

For the analysis of thin film surface morphology, statistical parameters such as grain count and grain size distribution (for instance, distribution by grain diameter, area, or volume) are also used. Grain count analysis of the surfaces of as-deposited $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ and $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ thin films, obtained by RF sputtering on $\nu\text{-SiO}_2$ substrates, revealed that Mn^{2+} -activated films contain nearly 3.4 times more grains per unit area compared to Cr^{3+} -activated films. In addition to the dopant type, the molar concentration of the dopant can also influence the formation of the surface morphology. In study [27], SEM micrograph analysis shows that the molar concentration of Cr^{3+} ions influences the morphology of ZnGa_2O_4 nanopowders. An AFM study of the influence of dopant concentration on the surface morphology of thin oxide films was

conducted in Ref. [28].

Investigations of thin oxide film surface morphology, specifically ZnGa_2O_4 , demonstrate that thermal treatment of the studied samples results in modifications of the film surfaces. Important factors in this process are both the temperature and the atmosphere in which the thermal treatment of the films is carried out, since they can differently influence the formation of thin film surface morphology. A detailed analysis of the influence of the annealing atmosphere on the surface morphology and XPS spectra of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ and $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ thin films was carried out in Refs. [29] and [30], respectively. The obtained results showed that the presence of thermal treatment has a significant effect on the size of crystalline grains and the surface roughness of the films. It should be noted that a similar situation is observed during RF sputtering on amorphous $\nu\text{-SiO}_2$ substrates and for thin films based on $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [31, 32], where it is reported that thermal treatment leads to grain growth due to processes of growth and sintering. In study [33], the effect of annealing temperature on the surface morphology of ZnGa_2O_4 films was investigated, and it was shown that at high temperatures annealing of thin films leads to the appearance of an additional Ga_2O_3 phase alongside the existing ZnGa_2O_4 phase, since Zn atoms diffuse out of the film surface during high-temperature annealing. Investigations conducted in Ref. [34] demonstrated that the surface morphology of ZnGa_2O_4 thin films is also influenced by the sample preparation technique.

For the analysis of surface morphology, the parameter of peak-to-peak, S_y , is used. It characterizes the maximum height of the profile or surface and is defined as the vertical distance between the highest point (peak) and the lowest point (valley) within the scanning area [25, 35]. For the as-deposited $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ and $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ thin films obtained by RF ion-plasma sputtering on amorphous fused quartz ($\nu\text{-SiO}_2$) substrates, the S_y values are 53.5 nm and 46.5 nm, respectively. This confirms that the $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ thin films are formed from flatter grains of a larger size, whereas the surface of the $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ thin films exhibits higher peaks (grains).

It is interesting to compare the obtained results with the results of the study of the surface morphology of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ and $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ thin films obtained by RF ion-plasma sputtering on fused quartz ($\nu\text{-SiO}_2$) substrates and annealed in air atmosphere. Two-dimensional (2D) and three-dimensional (3D) AFM micrographs of the surface morphology of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ and $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ films after thermal treatment in air atmosphere are shown in Fig. 3.

The statistical standard parameters calculated on the basis of AFM images of the surface morphology of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ and $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ thin films after thermal treatment in air atmosphere for

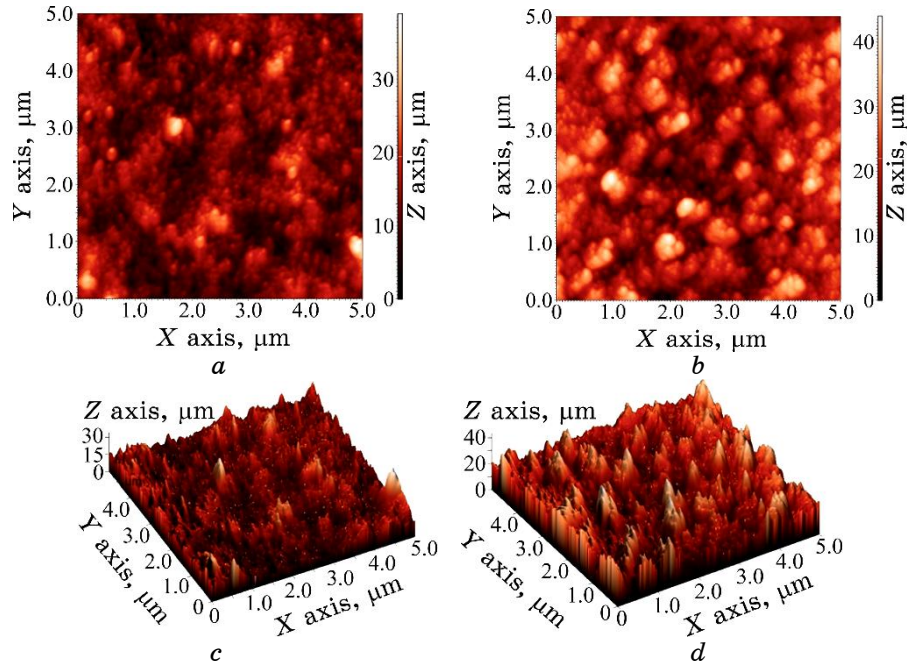


Fig. 3. Surface morphology images of (a, c) $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ and (b, d) $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ thin films obtained by RF sputtering on $\nu\text{-SiO}_2$ substrates after thermal treatment in air atmosphere. Images a and b are two-dimensional, while c and d are three-dimensional.

areas of identical size (5000×5000 nm) are presented in Table 2.

Investigations on the influence of the annealing atmosphere on the formation of the surface morphology of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ and

TABLE 2. Surface morphology parameters of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ and $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ thin films after thermal treatment in air atmosphere.

Parameter	$\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$	$\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$
Average roughness, S_a , nm	5.0	3.4
Root-mean-square roughness, S_q , nm	6.2	4.4
Mean grain diameter, D , nm	274	316
Mean grain area, S , nm^2	23900	30400
Mean grain volume, V , nm^3	65700	115000
Grain height with maximum grain count, h , nm	18	12
Coefficient of kurtosis, S_{ka}	2.97	5.0
Peak-to-peak, S_y , nm	43.9	38.9
Surface skewness, S_{sk}	0.4	0.9

$\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ thin films, conducted in Refs. [29, 30], showed that annealing stimulates grain boundary migration and promotes the coalescence of some grains during the thermal treatment process of the thin films. At high annealing temperatures, Zn atoms diffuse from the film surface [31], while grains with lower surface energy grow through the grain growth process. However, for the investigated samples, annealing in air atmosphere affects the formation of the surface morphology differently, which may be related to the fact that Mn^{2+} ions substitute Zn^{2+} ions, whereas Cr^{3+} ions more easily replace Ga^{3+} ions. $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ thin films after annealing in air atmosphere are characterized by an almost ideal normal distribution of grain heights, since the S_{ka} value is of 2.97 and the S_q/S_a ratio is of 1.24, which indicates the relaxation of sharp peaks typical for the as-deposited films. The set of values of the parameters S_q , S_a , D , S , V , and S_y confirms significant uniform grain growth perpendicular to the film surface. For the annealed $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ thin films, the D , S and V values are significantly larger than those for the annealed $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ films are; however, the S_q , S_a and S_y values are smaller, which indicates planar grain growth, *i.e.*, parallel to the film surface. The large S_{ka} value indicates the presence of individual dominant peaks on the surface of the annealed $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ thin films. For the annealed $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ and $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ films, the S_{sk} value is positive, which indicates that the surface of both films is formed by predominant peaks (hills) rather than valleys. Mn^{2+} and Cr^{3+} ions, substituting for Zn^{2+} and Ga^{3+} ions in the tetrahedral and octahedral sites of the ZnGa_2O_4 structure, respectively, exert different influences on the processes of nucleation, grain growth, and diffusion during high-temperature annealing. This leads to significant differences in the surface morphology of the thin films both before and after thermal treatment at 1000°C in air atmosphere.

4. CONCLUSIONS

It was established that RF ion-plasma sputtering on amorphous $\nu\text{-SiO}_2$ substrates yields $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ and $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ thin films formed of nanometer-sized grains. The influence of the activator type, Mn^{2+} and Cr^{3+} , on the formation of the surface morphology of as-deposited and annealed $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ and $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ thin films in air atmosphere at 1000°C has been analyzed. As established, the activator type significantly affects the growth behaviour of the films. The as-deposited $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ thin films are characterized by a coarse-grained structure with a large mean grain diameter of 211 nm and a root-mean-square surface roughness of 9.6 nm. During growth, the $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ thin films are formed of grains with an average diameter of 113 nm and a root-mean-square surface rough-

ness of 3.9 nm, exhibiting a surface with a large number of sharp nanopeaks. Analysis of the surface skewness and coefficient of kurtosis parameters showed that the as-deposited $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ thin films are characterized by a leptokurtic distribution of grain heights, whereas the surface of the $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ films is smoother and exhibits a platykurtic distribution. It is proposed that the substantial differences in the surface morphology of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$ and $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ thin films, both before and after thermal treatment at 1000°C in air atmosphere, are due to the fact that the Mn^{2+} and Cr^{3+} activator ions occupy the oxygen-coordinated tetrahedral and octahedral sites of the Zn^{2+} and Ga^{3+} ions, respectively, in the ZnGa_2O_4 spinel structure; consequently, they differently affect crystal lattice distortion, nucleation, grain growth and sintering processes, as well as Zn^{2+} ion diffusion during high-temperature annealing.

REFERENCES

1. Yan Jin-Liang, Zhao Yin-Nü, and Li Chao, *Chin. Phys. B*, **23**, No. 4: 048105 (2014); <https://doi.org/10.1088/1674-1056/23/4/048105>
2. Wei-Kai Wang, Kuo-Feng Liu, Sung-Yu Wang, Jian-Cheng Guo, and Shih-Yung Huang, *Semicond. Sci. Technol.*, **36**: 055011 (2021); <https://doi.org/10.1088/1361-6641/abefa2>
3. Samiran Bairagi, Ching-Lien Hsiao, Roger Magnusson, Jens Birch, Jinn P. Chu, Fu-Gow Tarntair, Ray-Hua Horng, and Kenneth Järrendahl, *Optical Materials Express*, **12**, No. 8: 3284 (2022); <https://doi.org/10.1364/OME.462668>
4. Su-Hua Yang, Chien-Yuan Lu, and Shouu-Jinn Chang, *Journal of The Electrochemical Society*, **154**, No. 8: J229 (2007); <https://doi.org/10.1149/1.2740027>
5. Jia-Hang Liu, Lei Li, Fan Zhang, Ya-Ping Qi, Zhen-Ping Wu, and Wei-Hua Tang, *Phys. Scr.*, **99**: 055538 (2024); <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ad3b4f>
6. L.-C. Cheng, C.-Y. Huang, and R.-H. Horng, *Journal of the Electron Devices Society*, **6**: 432 (2018); <https://doi.org/10.1109/JEDS.2018.2803078>
7. Chengling Lu, Qingyi Zhang, Shan Li, Zuyong Yan, Zeng Liu, Peigang Li and Weihua Tang, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **54**: 405107 (2021); <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac1465>
8. Anqi Guo, Lichun Zhang, Ning Cao, Taiping Lu, Yadan Zhu, Dan Tian, Zhiying Zhou, Shunli He, Bin Xia, and Fengzhou Zhao, *Appl. Phys. Express*, **16**, No. 2: 021004 (2023); <https://doi.org/10.35848/1882-0786/acb98c>
9. Ray-Hua Horng, Peng-Hsuan Huang, Yun-Sheng Li, Fu-Gow Tarntair, and Chih Shan Tan, *Appl. Surf. Sci.*, **555**: 149657 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149657>
10. Wanmin Lin, Dan Zhang, Sixian Liu, Yuqiang Li, Wei Zheng, and Feng Huang, *Mater. Lett.*, **283**: 128805 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128805>
11. Anoop Kumar Singh, Shiao-Yuan Huang, Po-Wei Chen, Jung-Lung Chiang,

- and Dong-Sing Wu, *Nanomaterials*, **11**: 2316 (2021); <https://doi.org/10.3390/nano11092316>
12. Chia-Hsun Chen, Shu-Bai Liu, and Sheng-Po Chang, *ACS Omega*, **9**, Iss. 13: 15304 (2024); <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c09965>
 13. Yi-Siang Shen, Wei-Kai Wang, and Ray-Hua Horng, *Journal of the Electron Devices Society*, **5**, Iss. 2: 112 (2017); [doi:10.1109/JEDS.2017.2653419](https://doi.org/10.1109/JEDS.2017.2653419)
 14. Kiyotaka Wasa, Makoto Kitabatake, and Hideaki Adachi, *Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials* (New York: William Andrew Inc. publishing–Springer-Verlag GmbH&Co. KG: 2004).
 15. O. M. Bordun, I. Yo. Kukharskyy, and V. G. Bihday, *J. Appl. Spectrosc.*, **78**, No. 6: 922 (2012); <https://doi.org/10.1007/s10812-012-9555-9>
 16. Yan Liu, Tingting Zheng, Xiuyun Zhang, and Chen Chen, *Scientific Reports*, **13**: 14430 (2023); <https://doi.org/10.1038/s41598-023-41658-5>
 17. Shigeaki Ono, John P. Brodholt, and G. David Price, *Phys. Chem. Miner.*, **35**: 381 (2008); <https://doi.org/10.1007/s00269-008-0231-9>
 18. D. Errandonea, Ravhi S. Kumar, F. J. Manjyn, V. V. Ursaki, and E. V. Rusu, *Phys. Rev. B*, **79**: 024103 (2009); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.024103>
 19. O. M. Bordun, I. I. Medvid, I. Y. Kukharskyy, M. V. Protsak, I. O. Bordun, I. M. Kofliuk, and K. L. Biliak, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **769**, Nos. 7–8: 801 (2025); <https://doi.org/10.1080/15421406.2025.2504059>
 20. Aurélie Bessière, Sylvaine Jacquart, Kaustubh Priolkar, Aurélie Lecointre, Bruno Viana, and Didier Gourier, *Optics Express*, **19**, Iss. 11: 10132 (2011); <https://doi.org/10.1364/OE.19.010131>
 21. K. Somasundaram, K. P. Abhilash, V. Sudarsan, P. Christopher Selvin, and R. M. Kadam, *Physica B*, **491**: 79 (2016); <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2016.03.022>
 22. Pawel Pawlus, Rafal Reizer, and Wieslaw Zelasko, *Materials*, **16**, No. 22: 7109 (2023); <https://doi.org/10.3390/ma16227109>
 23. B. Rajesh Kumar and T. Subba Rao, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, **7**, No. 4: 1881 (2012); https://www.researchgate.net/publication/279702126_AFM_studies_on_surface_morphology_topography_and_texture_of_nanostructured_zinc_aluminum_oxide_thin_films
 24. E. S. Gadelmawla, M. M. Koura, T. M. A. Maksoud, I. M. Elewa, and H. H. Soliman, *Journal of Materials Processing Technology*, **123**, Iss. 1: 133 (2002); [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(02\)00060-2](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(02)00060-2)
 25. James Egbu, Paul R. Ohodnicki, Jr., John P. Baltrus, Ahmed Talaat, Ruishu F. Wright, and Michael E. McHenry, *Journal of Alloys and Compounds*, **912**: 165155 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165155>
 26. B. Rajesh Kumar, B. Hymavathi, and T. Subba Rao, *Materials Today: Proceedings*, **4**: 8638 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.07.212>
 27. M. K. Hussien and F. B. Dejene., *Optik*, **181**: 514 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.12.121>
 28. O. M. Bordun, I. O. Bordun, I. M. Kofliuk, I. Yo. Kukharskyy, I. I. Medvid, Zh. Ya. Tsapovska, and D. S. Leonov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 91 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.91>
 29. O. M. Bordun, I. I. Medvid, I. Yo. Kukharskyy, I. O. Bordun,

- M. V. Protsak, V. G. Bihday, I. S. Kuz, A. I. Tyslyuk, R. V. Pavlius, and D. S. Leonov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **22**, Iss. 4: 823 (2024); <https://doi.org/10.15407/nnn.22.04.823>
30. O. M. Bordun, I. O. Bordun, I. I. Medvid, M. V. Protsak, I. Yo. Kukharskyy, V. G. Bihday, I. M. Kofliuk, I. Yu. Khomyshyn, and D. S. Leonov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 4: 709 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.04.709>
31. O. M. Bordun, B. O. Bordun, I. Yo. Kukharskyy, I. I. Medvid, I. I. Polovynko, Zh. Ya. Tsapovska, and D. S. Leonov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 1: 159 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.01.159>
32. O. M. Bordun, B. O. Bordun, I. I. Medvid, M. V. Protsak, I. Yo. Kukharskyy, K. L. Biliak, D. M. Maksymchuk, I. M. Kofliuk, and D. S. Leonov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **22**, No. 1: 1 (2024); <https://doi.org/10.15407/nnn.22.01.001>
33. Wei-Kai Wang, Kuo-Feng Liu, Pi-Chuen Tsai, Yi-Jie Xu, and Shih-Yung Huang, *Coatings*, **9**, Iss. 12: 859 (2019); <https://doi.org/10.3390/coatings9120859>
34. O. M. Bordun, V. G. Bihday, I. Yo. Kukharskyy, I. I. Medvid, I. M. Kofliuk, I. Yu. Khomyshyn, Zh. Ya. Tsapovska, and D. S. Leonov, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 2: 403 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.02.403>
35. G. Perfetti, T. Alphazana, P. van Hee, W. J. Wildeboer, and G. M. H. Meesters, *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, **42**, Iss. 3: 262 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2010.12.001>

PACS numbers: 51.50.+v, 52.77.Dq, 52.80.Mg, 52.80.Th, 79.60.Jv, 81.15.Jj, 82.33.Xj

Characteristics and Parameters of a Plasma of a Pulsed Gas-Discharge Reactor with Microparticles of Nickel Flow

O. K. Shuaibov, O. Y. Minya, R. V. Hrytsak, Yu. Yu. Bilak,
O. M. Malinin, A. O. Malinina, M. M. Feldiy, O. V. Zubaka,
and A. R. Madiar

*Uzhhorod National University,
3, Narodna Square,
UA-88000 Uzhhorod, Ukraine*

The characteristics of a plasma reactor for generating synchronous flows of nickel micro- and nanoparticles are presented. The reactor operates using an overvoltage nanosecond discharge between nickel electrodes in high-pressure argon ($p = 202.6$ kPa). Nickel vapour is introduced into the plasma through microexplosions of the electrode working-surface inhomogeneities in a strong electric-discharge field continuing 30–40 ns with a current amplitude of up to 300 A and a voltage of up to 25 kV. The following data are analyzed: voltage and current pulse oscillograms, pulse power, and energy contributions to the discharge, plasma spectral characteristics, line emission-intensity dependences on argon pressure, and oscillograms of the most intense spectral lines of the nickel atom. The main excited plasma components of the studied vapour–gas mixtures are identified, and the mechanisms for excitation of nickel atoms in this reactor are examined. The discharge-plasma parameters obtained by numerically solving the Boltzmann equation are presented. The reactor could find application in biomedical engineering for the inactivation of bacteria and harmful, pathogenic viruses.

Представлено характеристики плазмового реактора для генерації синхронних потоків мікро- та наночастинок ніклю. Реактор працює з використанням перенапруженого наносекундного розряду між ніклевими електродами в аргоні високого тиску ($p = 202,6$ кПа). Пари ніклю вводилися у плазму шляхом мікроривів неоднорідностей робочої поверхні електроду у сильному полі електричного розряду тривалістю у 30–40 нс з амплітудою струму до 300 А і напругою до 25 кВ. Було проаналізовано наступні дані: осцилограми імпульсів напруги та струму, внески потужності й енергії імпульсу в розряд, спектральні характеристики плазми, залежності інтенсивності лінійного випромінювання від тиску аргону й осцилограми найінтенсивніших спектральних ліній атома Ні-

кля. Було ідентифіковано основні збуджені плазмові компоненти досліджуваних парогазових сумішей і досліджено механізми збудження атомів Нікелю в цьому реакторі. Представлено параметри плазми розряду, одержані шляхом чисельного розв'язання Больцманового рівняння. Реактор може знайти застосування в біомедичній інженерії для ін активації бактерій і шкідливих, патогенних вірусів.

Key words: electric discharge, plasma, argon, nanonickel, nanoparticles.

Ключові слова: електричний розряд, плазма, аргон, нанонікель, наночастинки.

(Received 4 February, 2026)

1. INTRODUCTION

The widespread use of metal-based inorganic nanoparticles in medicine, biology, and ecology has stimulated research into the synthesis methods and characteristics of such nanoparticles. Currently, metal oxide nanoparticles ZnO, TiO₂, SiO₂, Fe₂O₃ have been most thoroughly studied [1, 2]. However, it is important to expand the class of nanoparticles promising for biomedical application to include metal nanoparticles (W) [3, 4], (Cu) [5], and (Zn) [6, 7].

Among metal nanoparticles, the synthesis methods, characteristics, parameters, and biomedical applications of nanoparticles of noble and some other metals Ag, Au, Pt, Zn, *etc.* have been most extensively studied [8–11]. Thus, more than 20 000 scientific articles, monographs, and conference proceedings have been published on the topic of silver nanoparticles. The conditions for synthesizing nanoparticles of other metals and their characteristics, including nickel, remain less studied.

Nanonickel has a number of important technical applications related to its excellent ferromagnetic properties, monoclinic anisotropy, high coercivity, and significant chemical stability [12]. Therefore, various nanonickel synthesis methods are important for engineering practice and are constantly being improved.

In addition to chemical and biological methods for synthesizing nanonickel, physical methods are also important, allowing the production of thin films and finely dispersed nickel powder. Nickel nanoparticles are synthesized, using laser plasma [13], high-frequency low-pressure discharge (magnetron) [14], and spark discharge between nickel electrodes at an interelectrode distance of 8–15 mm [15].

In Ref. [16], the results of a study of nickel-atom sputtering from the surface of pulsed discharge electrodes using laser-induced fluorescence are presented. This is important for understanding the

operating resilience of electrodes at a fixed distance between them.

When the distance between metal electrodes in a nanosecond spark discharge is reduced to 1–3 mm, it ignites and burns in an overvoltage mode and is characterized by increased spatial homogeneity. In this case, runaway electrons and their accompanying x-ray radiation play the role of a preliminary ionization system of the interelectrode gap [17]. Conditions for the synthesis of tungsten and zinc nanoparticles in such a discharge were studied in Refs. [4, 7].

Some electrical and spectral characteristics of the overvoltage nanosecond discharge (OVND) between nickel electrodes in argon at atmospheric pressure, suitable for the synthesis of nanonickel, are presented in Ref. [18]. In OVND, the introduction of electrode material (metal) vapours occurs during the formation of ectons [19], which are formed by the bulging of nanoscale asperities on the electrode surface in the strong electric field of the OVND. This method of introducing vapours, even of refractory metals, allows OVND ignition in dielectric cells with wall temperatures close to room temperature.

As follows from the above studies, nanonickel synthesis in OVND may have several advantages, as magnetron discharge systems are quite expensive and require the creation of a high vacuum; laser methods also require the implementation of expensive equipment and cannot ensure the synthesis of powders on a large scale.

Currently, the conditions for synthesizing nanonickel in OVND between nickel electrodes in a high-pressure inert gas environment are being studied.

This article presents the results of a study of the characteristics and parameters of a pulsed plasma gas reactor based on the OVND between nickel electrodes in argon. This reactor can be used to generate a beam of nickel microparticles and a plasma stream of UV radiation, or to synthesize thin nickel films on a solid substrate placed near the electrode system. The generated microparticle beams can be applied in biomedical engineering and microbiology.

2. EXPERIMENTAL TECHNIQUE

The characteristics of the OVND between electrodes with nickel in an argon medium were measured in a dielectric discharge chamber with a distance between the electrodes $d = 2$ mm.

To ignite the OVND, high voltage pulses with a frequency of 100–150 ns, amplitude of $\pm(20\text{--}40)$ kV and a frequency of voltage pulses of $f = 80\text{--}1000$ Hz were applied to the electrodes of the discharge chamber.

The discharge chamber was pumped up with a forevacuum pump to an excessive pressure of 5–10 Pa, and then argon was released

into the chamber until the required pressure was reached. The diameter of the cylindrical nickel electrodes is of 5 mm, and the radius of rounding of their working end surface is equal to 3 mm.

A more detailed description of the research methodology for the experimental setup is given in Ref. [20].

3. ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF THE OVND

At atmospheric argon pressure and an interelectrode distance of $d = 2$ mm, the OVND had the appearance of a bright central region approximately 2 mm in diameter.

The voltage, current, and pulse power waveforms for the OVND in the gas-vapour Ar–Ni mixture are shown in Fig. 1.

The voltage and current waveforms exhibited decaying oscillations continuing approximately 20–40 ns. The total duration of the gap-voltage and discharge-current oscillations was of 450–500 ns.

At a pressure of $p(\text{Ar}) = 13.3$ kPa, the maximum amplitude of the first positive half-wave of the voltage was of 7.5 kV. At the decline of the first positive half-wave of the voltage, a current pulse with a positive amplitude of 200 A was formed. The main maximum of the pulse power reached 1 MW, the energy contribution to the plasma per one discharge pulse was of 79.2 mJ. At $p(\text{Ar}) = 202.6$ kPa, the first positive voltage maximum increased to 17 kV. The first positive current maximum had an amplitude of up to 200 A, and the amplitudes of the next two current maxima increased to 200 A. This behaviour of the voltage and current waveforms may be due to the mismatch of the output resistance of the high-voltage modulator with the OVND plasma, which played the role of a load.

The pulse power of the OVND reached 2.5 MW with an energy

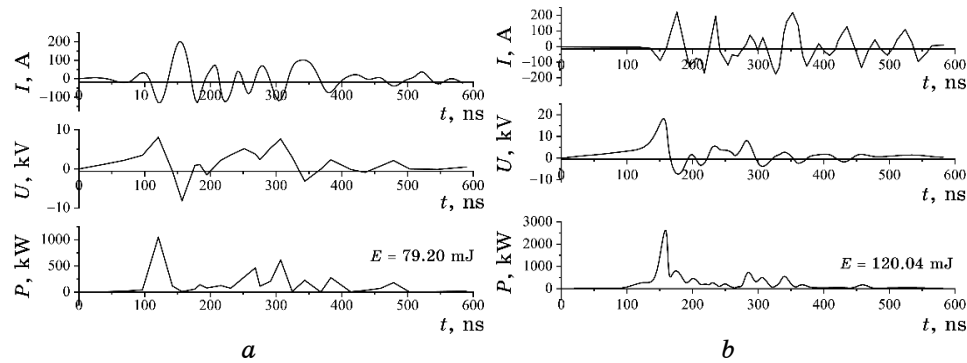


Fig. 1. Oscillograms of current, voltage and pulse power of the OVND between nickel electrodes at argon pressures of 13.3 kPa (*a*) and 202.6 kPa (*b*).

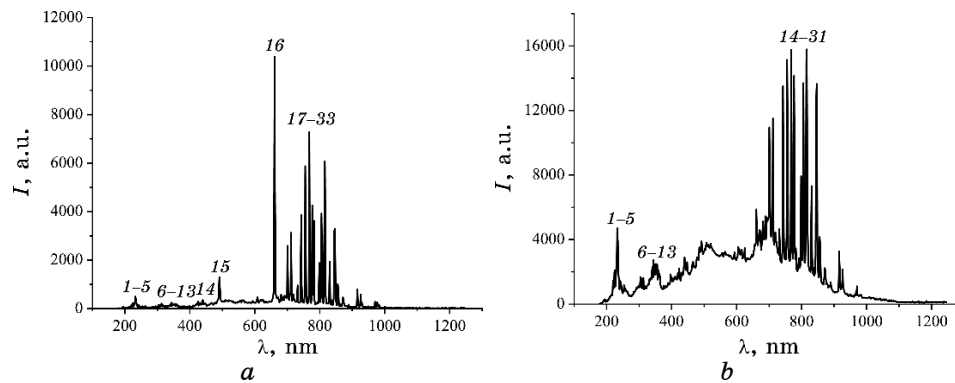


Fig. 2. Radiation spectrum of the OVND between nickel electrodes at: (a) $p(\text{Ar}) = 13.3$ kPa, (b) 202.6 kPa ($d = 2$ mm, $f = 1000$ Hz).

contribution of one OVND-discharge pulse of 120 mJ.

The emission spectra of the OVND ignited between nickel electrodes at different argon pressures are shown in Fig. 2, and the results of its identification of the spectrum shown in Fig. 2, *b* are in Table 1. When deciphering the plasma emission spectrum, reference books [21, 22] were used.

All spectral lines are located on the recombination continuum of argon [23, 24], the brightness of which increased with increasing argon pressure.

When the argon pressure was reduced in the range from 202.3 to 13.3 kPa and the voltage-pulse repetition frequency was reduced from 1000 to 80 Hz, the OVND emission spectra in gas-vapour Ar-Ni mixtures remained practically unchanged, only the intensity of all spectral lines decreased.

In addition to the spectral lines of Ni-I and Ar-I in the UV and near-infrared ranges, in the visible part of the spectrum, a rather intense line of the hydrogen atom, 656.3 nm H_α , was also observed. The appearance of this line in the emission spectra of the OVND is due to small impurities of water vapour in the residual gas after pumping out the chamber, and water vapour in a small amount was also present in argon.

This is reflected in Figs. 3–5, from which it can be seen that, with an increase in the argon pressure from 13.3 to 202.6 kPa, the intensity of the spectral lines in the spectral UVC range 224.5–232.0 nm Ni-I increased from 50 to 450 rel. units, the intensity of the Ni-I lines in the UVA range 338.1, 341.5, 345.6, 352.5 nm increased approximately from 50 to 250 rel. units. The intensity of the argon spectral lines, at the same time, increased from 3000 to 15 000 rel. units.

TABLE 1. Results of decoding the emission spectrum of the OVND plasma based on the gas-vapour Ar-Ni mixture (shown in Fig. 2, b).

No.	λ_{table} , nm	I_{exp} , a.u.	Object	E_{low} , eV	E_{upper} , eV	Term _{low}	Term _{upper}
1	219.7	1471	Ni-I	0.21	5.85	$3d^{9/2}D4s^3D_1$	$3d^8(^3P)4s4p(^6P)^3P_1$
2	224.5	2088	Ni-I	0.109	5.631	$3d^{9/2}D4s^3D_2$	$3d^8(^3F)4s4p(^1P)^3F_2$
3	232.0	4711	Ni-I	0	5.34	$3d^8(^3F)4s^2^3F_4$	$3d^8(^3F)4s4p(^1P)^3G_5$
4	241.9	1433	Ni-I	0.165	5.28	$3d^8(^3F)4s^2^3F_3$	$3d^8(^1D)4s4p(^3P)^3D_2$
5	300.2	1684	Ni-I	0.025	4.15	$3d^{9/2}D4s^3D_3$	$3d^8(^3F)4s4p(^3P)^3D_3$
6	305.1	1572	Ni-I	0.025	4.088	$3d^{9/2}D4s^3D_3$	$3d^8(^3F)4s4p(^3P)^3F_4$
7	310.2	1624	Ni-I	0.109	4.105	$3d^{9/2}D4s^3D_2$	$3d^8(^3F)4s4p(^3P)^3F_3$
8	338.1	2303	Ni-I	0.089	4.089	$3d^{9/2}D4s^3D_2$	$3d^{9/2}D4P^1P_1$
9	341.5	2730	Ni-I	0.025	3.6551	$3d^{9/2}D4s^3D_3$	$3d^{9/2}D4P^3F_4$
10	345.8	2484	Ni-I	0.21	3.796	$3d^{9/2}D4s^3D_1$	$3d^{9/2}D4P^3F_2$
11	352.5	2482	Ni-I	0.025	3.542	$3d^{9/2}D4s^3D_3$	$3d^{9/2}D4P^3P_2$
12	356.6	2078	Ni-I	0.422	3.898	$3d^{9/2}D4s^1D_2$	$3d^{9/2}D4P^1D_2$
13	361.9	1886	Ni-I	0.422	3.847	$3d^{9/2}D4s^1D_2$	$3d^{9/2}D4P^1F_3$
14	656.3	5851	H $_{\alpha}$	10.20	12.09	$2p^2P^{0}_{1/2}$	$3d^2D_{3/2}$
15	696.5	10950	Ar-I	11.54	13.32	$3s^23p^5(^2P_{3/2})4s^2[3/2]_2$	$3s^23p^5(^2P_{1/2})4p^2[1/2]_1$
16	706.7	11513	Ar-I	11.54	13.30	$3s^23p^5(^2P_{3/2})4s^2[3/2]_2$	$3s^23p^5(^2P_{1/2})4p^2[3/2]_2$
17	727.3	3451	Ar-I	11.62	13.32	$3s^23p^5(^2P_{3/2})4s^2[3/2]_1$	$3s^23p^5(^2P_{1/2})4p^2[1/2]_1$
18	731.6	4658	Ar-I	13.32	15.02	$3s^23p^5(^2P_{1/2})4P^2[1/2]_1$	$3s^23p^5(^2P_{1/2})6s^2[1/2]_1$
19	738.4	13506	Ar-I	11.62	13.30	$3s^23p^5(^2P_{3/2})4s^2[3/2]_1$	$3s^23p^5(^2P_{1/2})4p^2[3/2]_2$
20	751.5	15143	Ar-I	11.62	13.27	$3s^23p^5(^2P_{3/2})4s^2[3/2]_1$	$3s^23p^5(^2P_{3/2})4p^2[1/2]_1$
21	763.5	15745	Ar-I	11.54	13.17	$3s^23p^5(^2P_{3/2})4s^2[3/2]_2$	$3s^23p^5(^2P_{3/2})4p^2[3/2]_2$
22	772.4	14145	Ar-I	11.72	13.32	$3s^23p^5(^2P_{1/2})4s^2[1/2]_0$	$3s^23p^5(^2P_{1/2})4p^2[1/2]_1$
23	794.8	7931	Ar-I	11.72	13.28	$3s^23p^5(^2P_{1/2})4s^2[1/2]_1$	$3s^23p^5(^2P_{1/2})4p^2[3/2]_1$
24	801.5	13685	Ar-I	11.54	13.09	$3s^23p^5(^2P_{3/2})4s^2[3/2]_2$	$3s^23p^5(^2P_{3/2})4p^2[5/2]_2$
25	811.5	15784	Ar-I	11.54	13.07	$3s^23p^5(^2P_{3/2})4s^2[3/2]_2$	$3s^23p^5(^2P_{3/2})4p^2[5/2]_3$
26	826.5	7321	Ar-I	11.82	13.32	$3s^23p^5(^2P_{1/2})4s^2[1/2]_1$	$3s^23p^5(^2P_{1/2})4p^2[1/2]_1$
27	842.5	13651	Ar-I	11.62	13.09	$3s^23p^5(^2P_{3/2})4s^2[3/2]_1$	$3s^23p^5(^2P_{3/2})4p^2[5/2]_2$
28	852.1	4152	Ar-I	11.82	13.28	$3s^23p^5(^2P_{1/2})4s^2[1/2]_1$	$3s^23p^5(^2P_{1/2})4p^2[3/2]_1$
29	912.3	3275	Ar-I	11.54	12.90	$3s^23p^5(^2P_{3/2})4s^2[3/2]_2$	$3s^23p^5(^2P_{3/2})4p^2[1/2]_1$
30	922.4	2165	Ar-I	11.82	13.17	$3s^23p^5(^2P_{1/2})4s^2[1/2]_1$	$3s^23p^5(^2P_{3/2})4p^2[3/2]_2$
31	965.77	1115	Ar-I	11.62	12.90	$3s^23p^5(^2P_{3/2})4s^2[3/2]_1$	$3s^23p^5(^2P_{3/2})4p^2[1/2]_1$

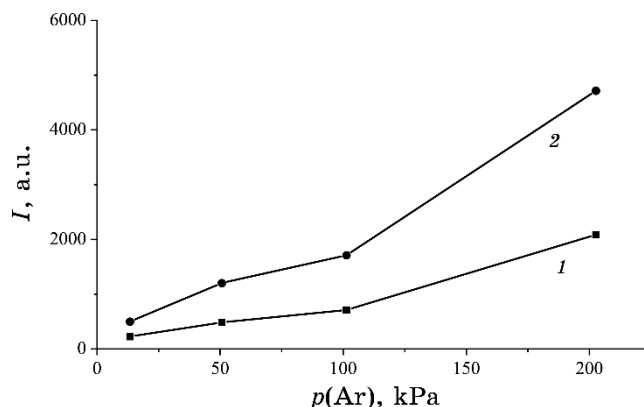


Fig. 3. Dependence of the intensity of the Ni-I lines on the argon pressure in an overvoltage nanosecond discharge between nickel electrodes ($f = 1000$ Hz, $d = 2$ mm): 1—224.45 nm (Ni-I), 2—232.003 nm (Ni-I).

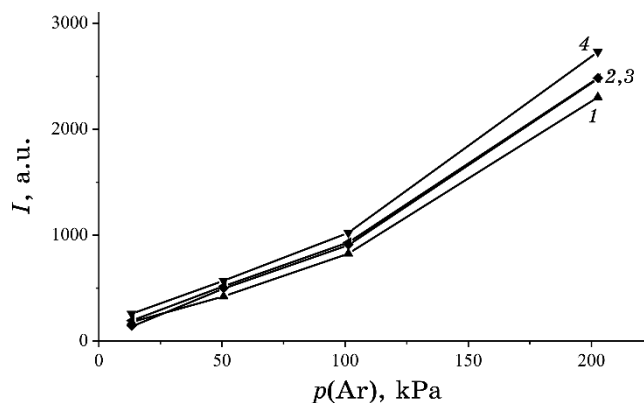


Fig. 4. Dependence of the intensity of the Ni-I lines on the argon pressure in an overvoltage nanosecond discharge between nickel electrodes ($f = 1000$ Hz, $d = 2$ mm): 1—338.05 nm, 2—352.45 nm, 3—345.84 nm, 4—341.476 nm.

It should be noted that the increase in the intensity of the 842.5 nm Ar-I spectral line on the argon pressure occurred according to a linear law, and the intensity of the 763.5 nm, 811.5 nm Ar-I lines reached saturation with increasing argon pressure. The lower energy levels for the spectral lines are the metastable Ar-I levels, and for the line with $\lambda = 842.5$ nm, Ar-I is the resonance level [25]. With increasing argon pressure, the population of the metastable Ar-I levels increases, and the intensities of the 763.5 nm, 811.5 nm Ar-I lines reach saturation.

Figure 6 shows the oscillograms of the characteristic spectral

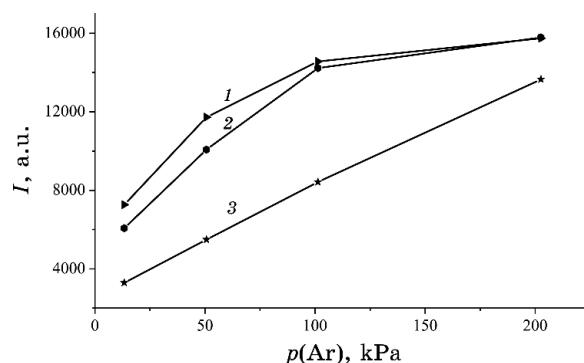


Fig. 5. Dependence of the intensity of the Ar-I lines on the argon pressure in an overvoltage nanosecond discharge between nickel electrodes ($f = 1000$ Hz, $d = 2$ mm): 1—763.51 nm, 2—811.53 nm, 3—842.46 nm.

lines of the nickel atom and the current oscillograms at an argon pressure of 101.3 kPa.

All the oscillograms of the glow at the Ni-I transitions are located in the near afterglow of the first maximum of the discharge current. This may be due to the recombination mechanism of the population of the upper energy levels of the nickel atom lines, which decay with radiation in the UV-wavelength region. The practical absence of radiation of nickel atoms from the current maxima that develops in time after the first (main) current maximum indicates the contraction of the discharge in this time interval.

4. PLASMA PARAMETERS

The discharge-plasma parameters in the argon-nickel mixture vapour at atmospheric pressure (component ratio 202 kPa : 300 Pa = $p(\text{Ar}) : p(\text{Ni})$) were determined numerically and calculated as total integrals of the electron energy distribution functions (EEDFs). The EEDFs were found numerically by solving the kinetic Boltzmann equation within the binomial approximation [26]. The EEDFs were calculated using the program presented in Ref. [27].

Based on the obtained EEDFs, a number of plasma parameters were determined depending on the magnitude of the reduced electric field (the ratio of the electric field strength (E) to the total concentration of Ar atoms and nickel vapour impurities (N)). The range of E/N -parameter changes is of 1–200 Td ($1 \cdot 10^{-17}$ – $2 \cdot 10^{-15}$ V·cm²) included the values of E/N parameter, which were implemented in the experiment. These values of E/N parameter were of 143 Td and 61 Td for times of 150 ns and 275 ns from the beginning of the discharge ignition. The following processes are taken

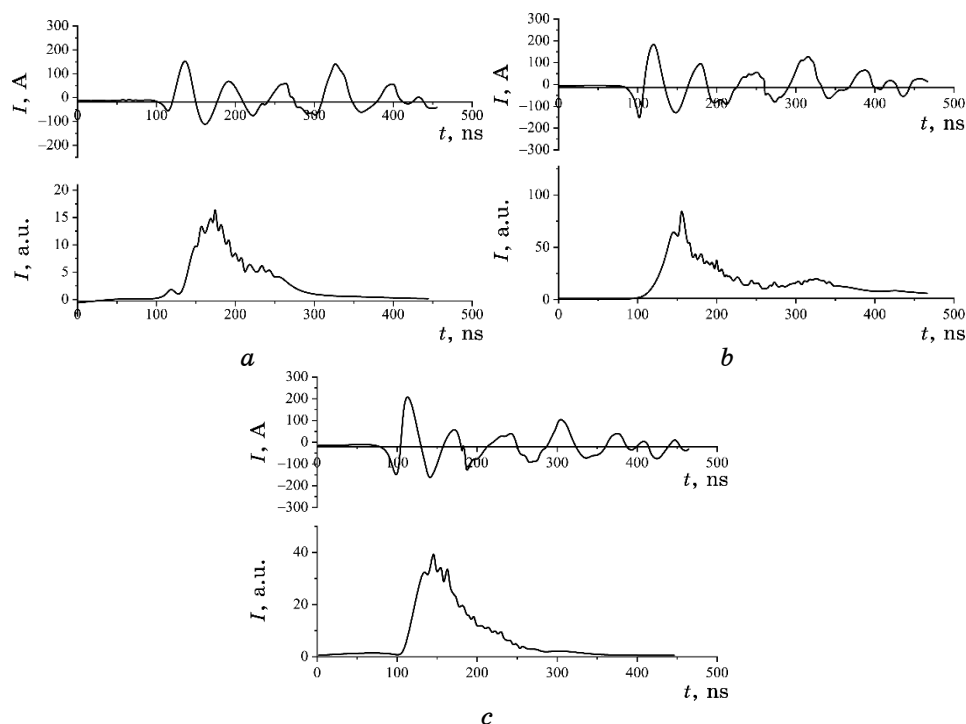


Fig. 6. Oscillograms of current pulses and the glow of spectral lines of the Ni atom at $p(\text{Ar}) = 101.3$ kPa: *a*—305.08 nm Ni-I, *b*—345.84 nm Ni-I, *c*—356.63 nm Ni-I.

into account in the integral of electron collisions with atoms: elastic and superelastic scattering of electrons on Ni and Ar atoms, excitation by electrons of energy levels of the Ni atom, from which radiation occurs at wavelengths of $\lambda = 231.096$ nm, 233.749 nm, 305.082 nm, 339.10⁴ nm, ionization of the Ni atom, which has a threshold energy of 7.6 eV, excitation of the energy level of the Ar atom (threshold energy of 11.50 eV), ionization of the Ar atom (threshold energy of 15.80 eV), and electron–electron and electron–ion collisions were also taken into account [27–30].

Figure 7 shows the dependence of the mean electron energy in the plasma in the mixture of argon with nickel vapour $p(\text{Ar}):p(\text{Ni}) = 202000 \text{ Pa}:300 \text{ Pa}$ at a total pressure $p = 202300 \text{ Pa}$ on the reduced electric-field strength. The mean electron energy of the discharge for the vapour–gas mixture $p(\text{Ni}):p(\text{Ar}) = 300 \text{ Pa}:202000 \text{ Pa}$ increased from 1.805 to 7.854 eV with an increase in the reduced electric-field strength from 1 Td to 200 Td (Fig. 7). At the same time, a pattern of increased rate of its change was observed in the range of 1–30 Td. For times of 150 ns and 275 ns from the beginning of the

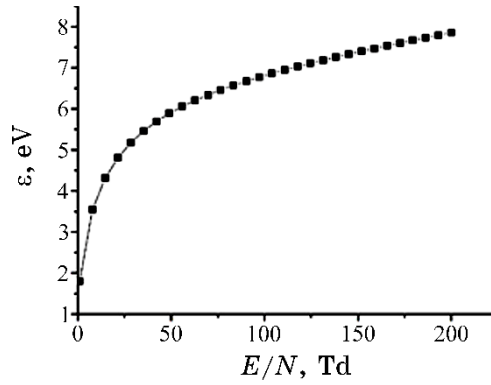


Fig. 7. Dependence of the mean electron energy in the plasma of the vapour–gas mixture $p(\text{Ni}):p(\text{Ar}) = 300 \text{ Pa}:202000 \text{ Pa}$ on the reduced electric-field strength.

TABLE 2. Transport characteristics of electrons (mean energies (ϵ), temperature (T), drift velocity (V_{dr}) and electron concentrations (N_e)) in a discharge in the Ni–Ar mixture vapour at a component ratio of 300:202000 for times of 150 ns and 275 ns from the beginning of the discharge ignition.

τ , ns	E/N , Td	Mixture: Ni–Ar = 300 Pa–101000 Pa			
		ϵ , eV	T , K	V_{dr} , m/s	N_e , m^{-3}
150	143	7.33	85051	$1.1 \cdot 10^5$	$2.61 \cdot 10^{20}$
275	61	6.20	71966	$5.7 \cdot 10^4$	$3.36 \cdot 10^{20}$

discharge ignition, the mean energies had values of 7.23 and 6.20 eV, respectively, which corresponded to their plasma temperatures of 71966 K and 85051 K (Table 2).

The electron drift velocity values were of $2.61 \cdot 10^5 \text{ m/s}$ for a plasma field strength of $7 \cdot 10^6 \text{ V/m}$ and $3.36 \cdot 10^4 \text{ m/s}$ for a plasma field strength of $3 \cdot 10^6 \text{ V/m}$, which was reached at a time of 150 ns from the beginning of the breakdown of the interelectrode gap (the value of the voltage pulse amplitude was 14 000 V; Fig. 1) and at a time of 275 ns from the beginning of the breakdown of the interelectrode gap, respectively. The electron concentration value is of $2.61 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ – $3.36 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$ at a current density of $(4.59\text{--}3.06) \cdot 10^6 \text{ A/m}^2$ on the electrode surface ($S = 0.196 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$) for a reduced electric-field strength $E/N = 143 \text{ Td}$, which existed in the discharge gap at a time of 150 ns and for a reduced electric-field strength $E/N = 61 \text{ Td}$, which existed in the discharge gap at a time of 275 ns.

Figure 8 shows the dependence of the specific discharge-power losses in the processes of electron collisions with Ni and Ar atoms in the plasma in the mixture $p(\text{Ar}):p(\text{Ni}) = 202000 \text{ Pa}:300 \text{ Pa}$ at a

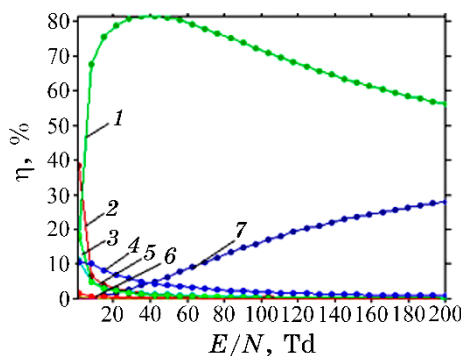


Fig. 8. Dependence of specific discharge power losses (η) in the processes of electron collisions with Ni and Ar atoms on the parameter E/N in the plasma for the mixture $p(\text{Ar}):p(\text{Ni}) = 202000 \text{ Pa}:300 \text{ Pa}$: 1—excitation of the state of Ar atoms ($E = 11.50 \text{ eV}$); 2—elastic scattering of electrons on Ar atoms; 3—excitation of the energy level of Ni atoms ($\lambda = 305.082 \text{ nm}$); 4—ionization of Ni atoms (threshold energy of 7.60 eV); 5—excitation of the energy level of Ni atoms ($\lambda = 231.096 \text{ nm}$); 6—excitation of the energy level of Ni atoms ($\lambda = 339.104 \text{ nm}$); 7—ionization of Ar atoms (threshold energy of 15.8 eV).

total pressure $p = 202300 \text{ Pa}$ on the parameter E/N .

Specific discharge-power losses in the Ni–Ar mixture vapour (argon:nickel = 202000 Pa:300 Pa) due to inelastic processes of electron collisions with the components of the mixture for a reduced electric-field strength of 143 Td are maximum for excitation of the energy level of Ar atoms (threshold energy of 11.50 eV) and ionization of Ar atoms with a threshold energy of 15.8 eV (Fig. 8, curves 1 and 7) and reach 63.5% and 22.8% , respectively. Moreover, for reduced field strength $E/N = 61 \text{ Td}$, which occurred at 275 ns from the beginning of the breakdown of the plasma gap, they did not exceed 79.2% and 9.1% , respectively.

For Ni atoms, the maximum specific discharge-power losses of 18.3% were observed for the energy transition $3d^9(^2D)4s^3D-3d^8(^3F)4s4p(^3P_0)^3F_0$, in which radiation occurs at a wavelength of 305.082 nm at a reduced electric-field strength of 1 Td , and for reduced electric field strengths of 143 Td and 61 Td , they are of 0.02% and 0.07% (Fig. 8, curve 3). With an increase in the E/N parameter to 200 Td , the specific discharge-power losses in the mixture decrease except for the ionization of Ar atoms (Fig. 8, curve 7). The rate of increase and decrease of discharge-power losses in the processes of excitation of electronic states and ionization and its magnitude are related to the nature of the dependence of the effective cross-sections of inelastic processes of collisions of electrons with mixture components on the energies of electrons, their absolute values, and on the dependence of the electron distribution

function on the value of the reduced field strength and the value of the threshold energy of the process [30].

The total specific power-discharge losses in the inelastic processes of collisions of electrons with Ar and Ni atoms were of $1.426 \cdot 10^{-14}$ eV·m³/s and $3.411 \cdot 10^{-15}$ eV·m³/s for $E/N = 143$ Td and 61 Td, respectively, and they were approximately three orders of magnitude larger compared to elastic losses (Fig. 9, Table 3).

Figure 10 presents the results of numerical calculation of the dependence of the rate constants of electron collisions with Ar and Ni atoms on the parameter E/N in the Ar–Ni mixture vapour for the ratio of partial pressures in the mixture of 202000 Pa:300 Pa at a total pressure of the mixture $p = 202300$ Pa. The rate constants vary in the range of values $k \approx 2.2 \cdot 10^{-23} - 1.6 \cdot 10^{-13}$ m³/s, which is associated with the values of the absolute effective cross-sections of the corresponding processes. For Ni atoms (Fig. 6), they vary in the range of $1.9 \cdot 10^{-17} - 2.1 \cdot 10^{-14}$ m³/s for the reduced electric-field strength $E/N = 1 - 200$ Td.

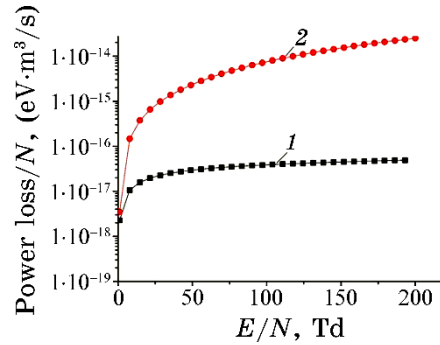


Fig. 9. Dependence of the specific power of the discharge in elastic (1) and inelastic (2) processes on the reduced electric-field strength for the mixture $p(\text{Ni}):p(\text{Ar}) = 300 \text{ Pa}:202000 \text{ Pa}$.

TABLE 3. The value of the specific power of the discharge losses in elastic and inelastic processes of collisions of electrons with Ar and Ni atoms on the reduced electric-field strength in the plasma of the vapour–gas mixture $p(\text{Ar}):p(\text{Ni}) = 202000 \text{ Pa}:300 \text{ Pa}$ at a total pressure of 202300 Pa for reduced electric-field strengths of 143 Td and 61 Td.

Mixture: Ni–Ar = 300 Pa–101000 Pa		
E/N , Td	Elastic processes, Power/ N , eV·m ³ /s	Inelastic processes, Power/ N , eV·m ³ /s
143	$0.4423 \cdot 10^{-16}$	$0.1426 \cdot 10^{-13}$
61	$0.3243 \cdot 10^{-16}$	$0.3411 \cdot 10^{-14}$

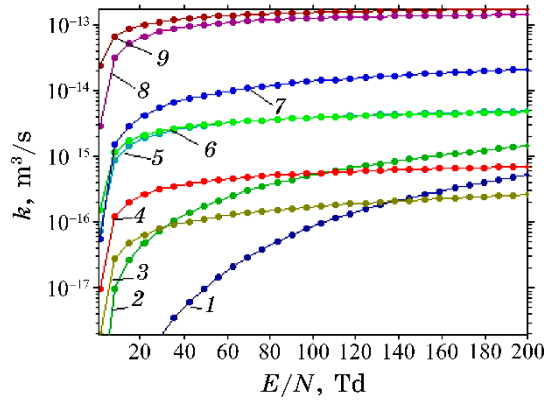


Fig. 10. Dependences of the rate constants of collisions of electrons with Ni and Ar atoms on the parameter E/N in a discharge in the gas-vapour mixture Ar: Ni = 202000 Pa: 300 Pa: 1—ionization of Ar atoms ($E = 15.80$ eV); 2—excitation of the state of Ar atoms ($E = 11.50$ eV); 3—excitation of the state of Ni atoms ($\lambda = 233.749$ nm); 4—excitation of the state of Ni atoms ($\lambda = 339.104$ nm); 5—excitation of the state of Ni atoms ($\lambda = 231.096$ nm); 6—excitation of the state of Ni atoms ($\lambda = 305.082$ nm); 7—elastic scattering of electrons on Ni atoms; 8—elastic scattering of electrons on Ar atoms; 9—ionization of Ni atoms (threshold energy of 7.6 eV).

TABLE 4. Rate constants of radiation excitation (K_{Ni^*}) and ionization (k_{Ni^+}) of Ni atoms by electrons in the Ni-Ar mixture vapour at a ratio of 300 Pa: 202000 Pa.

E/N , Td	$K_{\text{Ni}^*} \cdot 10^{+14}$, m^3/s $\lambda = 305.082$ nm	$K_{\text{Ni}^*} \cdot 10^{+14}$, m^3/s $\lambda = 231.096$ nm	$K_{\text{Ni}^*} \cdot 10^{+15}$, m^3/s $\lambda = 233.749$ nm	$K_{\text{Ni}^*} \cdot 10^{+15}$, m^3/s $\lambda = 339.304$ nm	$k_{\text{Ni}^+} \cdot 10^{+13}$, m^3/s
143	0.4260	0.4389	0.2137	0.6426	0.1734
61	0.3311	0.3249	0.1300	0.4823	0.1000

For the reduced electric-field strength $E/N = 143$ Td, which existed in the discharge gap at the time of 150 ns, and for the reduced electric-field strength $E/N = 61$ Td, which existed in the discharge gap at the time of 275 ns, the excitation rate constants of the spectral line of 305.082 nm (for the energy transition $3d^9(2D)4s^3D-3d^8(^3F)4s4p(^3P_0)^3F_0$) had the values of $0.4260 \cdot 10^{-14}$ m^3/s and $0.3311 \cdot 10^{-14}$ m^3/s , respectively (Table 4).

5. CONCLUSIONS

As shown, in the gas-arc Ar-Ni mixture at atmospheric pressure between the electrodes of nickel, a homogeneous discharge in the form of a ball with a diameter of 2 mm was ignited (at $d = 2$ mm and $f = 1000$ Hz). The first positive maximum of the current pulse had an amplitude of up to 200 A, the corresponding maximum of the voltage pulse had an amplitude of 17 kV and had a duration of 30–40 ns; the maximum pulse power was of 2.5 MW, and the magnitude of the energy contribution to the plasma per discharge pulse reached 120 mJ.

The study of the spectral characteristics of the OVND showed that the plasma is a source of UV radiation in the transitions of the Ni atom in the spectral region of 210–350 nm. Reducing the pressure of the gas-vapour Ar-Ni mixture from 202.6 to 13.3 kPa and the frequency from 1000 to 80 Hz led to a significant decrease in the intensity of all spectral lines and the brightness of the recombination continuum; against the background of which, they were observed. The nature of the oscillograms of the glow of the spectral lines of the Ni atom indicates a significant probability of the implementation of the recombination mechanism of population of the upper energy levels of the Ni atom.

Studies of the transport characteristics of electrons and the power of discharge losses in the elastic and inelastic processes of electron collisions with the components of the vapour-gas Ni-Ar mixture established that the mean energy of discharge electrons for the vapour-gas mixture $p(\text{Ni}):p(\text{Ar}) = 300 \text{ Pa}:202000 \text{ Pa}$ increased from 1.806 to 7.854 eV with an increase in the reduced electric-field strength from 1 to 200 Td. For times of 150 ns and 275 ns from the beginning of the discharge ignition, the mean energies had values of 7.33 eV and 6.20 eV, respectively, which corresponded to their plasma temperatures of 85051 K and 71966 K. The discharge-power losses for the elastic and inelastic processes of electron collisions with components of vapour-gas mixtures also increase with an increase in the reduced electric-field strength within 1–200 Td. They had larger values for inelastic processes of electron collisions with components of the vapour-gas mixture and were approximately three orders of magnitude higher in comparison with elastic losses. For reduced electric-field strength of 143 Td, the value of the discharge-power loss for inelastic processes was of $0.1426 \cdot 10^{-13} \text{ eV} \cdot \text{m}^3/\text{s}$. An increase in the value of the excitation-rate constants of the spectral lines of the Ni atom with an increase in the reduced electric-field strength is also characteristic. For the reduced electric-field strength $E/N = 143 \text{ Td}$, which existed in the discharge gap at the time of 150 ns, and for the reduced electric-field strength

$E/N = 61$ Td, which existed in the discharge gap at the time of 275 ns, the excitation-rate constants of the upper Ni term ($3d^8(^3F)4s^2(^3F)$), from which radiation at the wavelength $\lambda = 231.096$ nm comes, had the values of $0.4389 \cdot 10^{-14}$ m³/s and $0.3249 \cdot 10^{-14}$ m³/s, respectively, that ensures its sufficient intensity in the discharge for use in diagnostics and deposition of the corresponding films.

REFERENCES

1. S. I. Tsekhmistrenko, V. S. Bityuts'kiy, O. S. Tsekhmistrenko, O. A. Demchenko, N. O. Timoshok, and O. M. Mel'nichenko, *Ehkologichni Biotekhnologii 'Zelenogo' Syntezu Nanochastynok Metaliv, Oksydiv Metaliv, Metaloyidiv ta Yikh Vykorystannya* [Environmental Biotechnology of 'Green' Synthesis of Nanoparticles of Metals, Metal Oxides, Metalloids and Their Use] (Bila Tserkva: Naukove Vydannya: 2022) (in Ukrainian).
2. I. S. Chekman, *Nanonauka: Medyko-Biologichni Osnovy* [Nanoscience: Biomedical Fundamentals] (Kyiv: Vydavnychyy Dim 'Medkniga': 2017) (in Ukrainian).
3. Dongyoon Shin, Hyun-Woo Shim, Basudev Swain, Kyung-Soo Park, and Chan-Gi Lee, *Korean J. Met. Mater.*, **58**, No. 11: 798 (2020); <http://dx.doi.org/10.3365/KJMM.2020.58.11.798>
4. O. K. Shuaibov, R. V. Gritsak, O. Y. Minya, Z. T. Gomoki, and M. I. Vatralla, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **23**, Iss. 1: 123 (2025); <http://dx.doi.org/10.15407/nnn.23.01.0123>
5. J. Kousal, A. Shelemin, M. Schwartzkopf, O. Polonskyi, J. Hanuš, P. Solař, M. Vaidulych, D. Nikitin, P. Pleskunov, Z. Krtouš, T. Strunskus, F. Faupel, S. V. Roth, H. Biederman, and A. Choukourov, *Nanoscale*, **10**: 18275 (2018); <https://doi.org/10.1039/C8NR06155F>
6. I. S. Chekman, Z. R. Ul'berg, A. D. Rudenko, Yu. V. Marushko et al., *Ukr. Med. Chasopys*, **2**, No. 94: 42 (2013).
7. O. K. Shuaibov, O. Y. Minya, R. V. Hrytsak, A. O. Malinina, and O. M. Malinin, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, **17**, No. 1: 01021 (2025); [https://doi.org/10.21272/jnep.17\(1\).01021](https://doi.org/10.21272/jnep.17(1).01021)
8. Khadijah A. Altammar, *Front. Microbiol.*, **14**: 1155662 (2023); <https://doi.org/10.3389/fmicb.2023.1155622>
9. Priyanka Singh, Santosh Pandit, Sri Renukadevi Balusamy, Mukil Madhusudanan, Hina Singh, H. Mohamed Amsath Haseef, and Ivan Mijakovic, *Advanced Healthcare Materials*, **14**, No. 4: e2403059 (2025); <https://doi.org/10.1002/adhm.202403059>
10. Md. Hazrat Ali, Md. Abul Kalam Azad, K. A. Khan, Md. Obaidur Rahman, Unesco Chakma, and Ajoy Kumer, *ACS Omega*, **8**, Iss. 31: 28133 (2023); <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c01261>
11. Xi-Feng Zhang, Zhi-Cuo Lin, Wei Shen, and Sagiliyandi Guru Nathan, *Int. Journ. of Mol. Sciences*, **17**, No. 9: 1534 (2016); <https://doi.org/10.3390/ijms17091534>
12. Nuru-Deen Jaji, Hooi Ling Lee, Mohd Hazwan Hussin, Hazizan Md Akil, Muhammad Razlan Zakaria, and Muhammad Bisyrul Hafi Othman, *Nanotechnology Reviews*, **9**: 1456 (2020); <https://doi.org/10.1515/ntrev->

2020-0109

13. Amir Reza Sadrolhosseini, A. S. M. Noor, Kamyar Shameli, Alireza Kharazmi, N. M. Huang, and M. A. Mahdi, *Journal of Nanomaterials*, **986764**: 9 (2013); <https://doi.org/10.1155/2013/986764>
14. Slamet Widodo, *International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology*, **2**, Iss. 9: 380 (2015); https://ijiset.com/vol2/v2s9/IJISSET_V2_I9_47.pdf
15. C. K. Rhee, A. D. Maksimov, I. V. Beketov, A. O. Medvedev, and A. M. Murzkaev, *J. Korean Powder Metall. Inst.*, **27**, No. 6: 464 (2020); <https://doi.org/10.4150/KPMI.2020.27.6.464>
16. Kailun Zhang, Ruike Bi, Johan Tidholm, Jakob Angby, Mattias Richter, and Andreas Ehn, *Applied Spectroscopy*, **79**, Iss. 2: 281 (2025); <https://doi.org/10.1177/00037028241285150>
17. V. F. Tarasenko, *Runaway Electrons Preionized Diffuse Discharge* (New York: Nova Science Publishers Inc.: 2014).
18. R. Hrytsak, O. Minya, O. Shuaibov, and M. Feldii, *Proceedings of the 4th International Scientific and Practical Conference 'Recent Trends in Science' (May 8–9, 2025, Dnipro, Ukraine)*, p. 9–11.
19. G. A. Mesyats, *Physics–Uspekhi*, **38**, No. 6: 567 (1995); <https://doi.org/10.3367/UFNr.0165.199506a.0601>
20. O. K. Shuaibov and A. O. Malinina, *Progress in Physics of Metals*, **22**, No. 3: 382 (2021); <https://doi.org/10.15407/ufm.22.03.382>
21. *NIST Atomic Spectra Database Lines Form*; https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html
22. A. R. Striganov, *Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms* (New York: Springer: 1968).
23. A. Omarov, V. S. Kurbanismailov, G. B. Ragimkhanov, M. Kh. Gadzhiev, and M. V. Kurbanismailov, *Bulletin of Dagestan University*, **6**: 5 (2012).
24. V. S. Kurbanismailov, O. A. Omarov, and G. B. Ragimkhanov, *Applied Physics*, **2**, No. 3: 35 (2014).
25. A. A. Radzig and B. M. Smirnov, *Reference Data on Atoms, Molecules, and Ions* (Heidelberg–Berlin: Springer: 1985).
26. G. J. M. Hagelaar, *Plasma Sources Sci. Techn.*, **14**, No. 4: 722 (2005); <https://doi.org/10.1088/0963-0252/14/4/011>
27. *BOLSIG+*, *Electron Boltzmann Equation Solver* [Electronic resource]: <http://www.bolsig.laplace.univ-tlse.fr/>
28. Yu. M. Smirnov, *Journal of Applied Spectroscopy*, **76**, No. 5: 611 (2009); <https://doi.org/10.1007/s10812-009-9262-3>
29. <https://www-amdis.iaea.org/ALADDIN>
30. Yu. P. Raizer, *Gas Discharge Physics* (Berlin–Heidelberg: Springer: 1991).

PACS numbers: 52.77.Fv, 52.80.Wq, 61.05.cp, 78.30.Fs, 81.20.Ka, 82.33.Xj, 82.65.+r

Preparation of ZnO Nanoparticles by Arc-Plasma Discharge Method

Olla Alsebai

*Biotechnology Research Center,
Department of Physics,
Homs University,
Homs, Syria*

In this paper, ZnO nanoparticles are synthesized by arc-plasma discharge method. The obtained nanoparticles are characterized using IR spectroscopy and XRD method. The IR results show the absorption band of Zn–O at 455 cm^{-1} , while the powder XRD pattern confirms the hexagonal wurtzite structure with particles' size of 48.06 nm. ZnO nanoparticles are used as catalyst for degradation of methylene blue, using hydrogen peroxide as an oxidant. The catalytic activity is estimated.

У цій роботі наночастинки ZnO було синтезовано методом дугового плазмового розряду. Одержані наночастинки було охарактеризовано за допомогою ІЧ-спектроскопії та рентгенівської дифрактометрії. ІЧ-результати показують смугу вбирання Zn–O в околі 455 cm^{-1} , тоді як порошкова рентгенівська дифрактограма підтвердила вюртцитову гексагональну структуру з розміром частинок у 48,06 нм. Наночастинки ZnO було використано як каталізатор для деградації метиленового синього з застосуванням перекису Гідрогену як окиснювача. Було оцінено каталітичну активність.

Key words: ZnO nanoparticles, arc-plasma discharge, catalytic activity, methylene blue degradation.

Ключові слова: наночастинки ZnO, дуговий плазмовий розряд, каталітична активність, деградація метиленового синього.

(Received 27 October, 2024)

1. INTRODUCTION

Recently, zinc oxide has attracted much attention within the scien-

tific community as a future material due to its application in UV light-emitters, varistors, gas sensors, surface acoustic wave devices, piezoelectric transducers and as a window material for displays and solar cells [1, 2]. Several methods including chemical vapour deposition [3], sol-gel processing [4], magnetron sputtering [5], vacuum evaporation [6], pulse laser ablation [7] and electrical arc discharge in vacuum conditions under argon and oxygen atmosphere [8, 9] have been used to prepare ZnO nanoparticles (NPs). Among physical and chemical methods, electrical arc discharge in liquid is an attractive method because of simplicity of apparatus building, low impurity introduction, no need for complicated vacuum equipments, high-throughput and cost-effective procedure to generate a high yield of nanoparticles. The simplicity of this method also allows scaling up for mass production. In recent years, a few papers have been published regarding synthesis of NPs such as CuO and Cu₂O [10], Ag [11], Au [12] and WO₃ [13] by arc discharge in liquids.

The aim of this study is to prepare ZnO NPs, using arc-plasma discharge method, and examine the catalytic properties of the ZnO nanocomposites for methylene blue (MB) oxidation.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Preparation of ZnO Nanoparticles

The preparation system consists of two main parts, a high current DC power supply and a reactor including anode, cathode and micrometer, which moves the anode towards the cathode. In this work, 5–15 A current was applied between two zinc electrodes. The voltage was dropped to about 2–3.5 V during the arc, while the current was fixed to desired amount. Both anode and cathode were wires shaped 1 mm in diameter and 99.99% purity. Initially, we bring the two electrodes into touch leading to a small contact cross-section and, thus, to a high current density. As a result, zinc is ablated from the anode and then condensed in water. These chemicals were utilized in the synthesis of the samples using distilled water.

2.2. Characterization

The crystallite structure and size of the synthesized nanoparticle samples were calculated using an x-ray powder diffractometer (XRD) Philips-PW-1840 with a CuK_α radiation of 1.5418 Å in a 2θ range of 20–80°, while the analysis of the chemical composition was carried out using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR model: Jasco Spectrum 4100 FT-IR).

2.3. Catalytic Degradation Experiments

The degradation experiments were performed in the glass bottle of 250 mL containing 100 mL of MB solution. In details, a certain amount of catalyst (0.1 gr.) was added to the MB solution of 64 mg/L under stirring for 1 h in the dark. 10 mL of H₂O₂ solution 30% v/v was added.

The ultraviolet-visible (UV-Vis) absorbance of supernatant was determined at wavelength of 665 nm (for MB). The catalytic activity (*Ca*, %) of MB was calculated as

$$Ca = \frac{A_0 - A_e}{A_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

where A_0 and A_e are the initial and equilibrium absorptions of MB, respectively.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. FT-IR Spectroscopy

The FT-IR spectra of ZnO nanoparticles are presented in Fig. 1. All FT-IR spectra results were observed in the range of 400–4000 cm⁻¹ at room temperature and are presented in Table. The most important absorption bands in the spectra are at 455 cm⁻¹, 493 cm⁻¹, which belong to Zn–O, Zn–O–Zn, respectively.

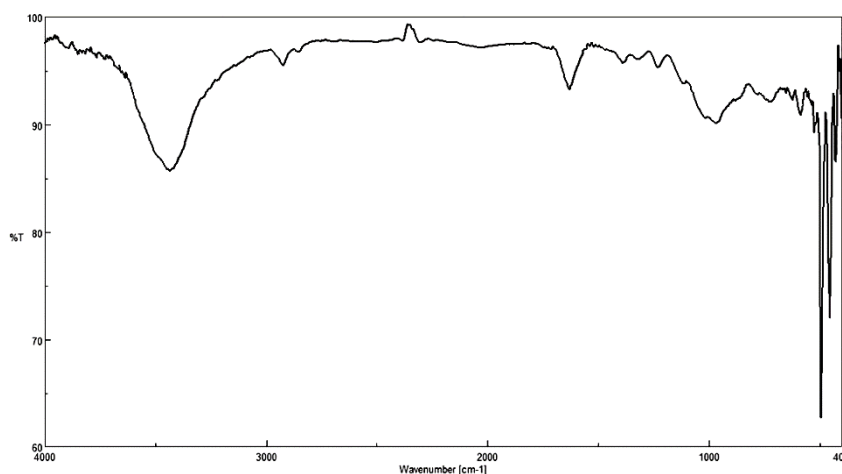
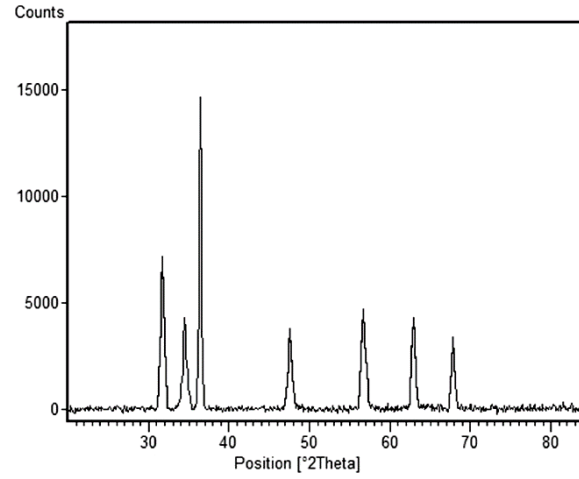


Fig. 1. FT-IR spectra of synthesized ZnO NPs.

TABLE. The absorption-bands wave number of the FT-IR spectra of ZnO NPs.

Wave number, cm^{-1}	Bond type
3436	O-H (stretching)
1631	H-O-H (bending)
493	Zn-O-Zn (stretching)
455	Zn-O (stretching)

**Fig. 2.** XRD patterns of ZnO NPs.

3.2. XRD analysis

The XRD pattern for the prepared ZnO nanoparticles was shown in Fig. 2. The phase of the samples was a hexagonal structure. The obtained spectrum has the first ZnO main peaks at $2\theta = 31.7^\circ$, 34.4° , 36.2° , 47.5° , 56.6° , 62.8° and 67.9° . The calculated unit cell parameters ($a = b = 3.245 \text{ \AA}$, $c = 5.191 \text{ \AA}$) are in a good agreement with the values reported in the JCPDS file # 96-230-0113.

Figure 3 shows the lattice unit cell of prepared metal ferrite.

The average crystallite size was calculated using Scherrer's equation, which is expressed as follows [14]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2)$$

where K is the Scherrer's constant ($K = 0.89$, if assuming spherical particles), λ is the x-ray wavelength, β is the peak full-width at half maximum ($FWHM$), and θ is the Bragg's diffraction angle. The av-

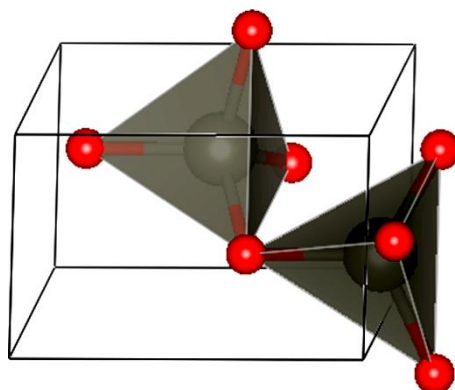


Fig. 3. Lattice cell of ZnO NPs.

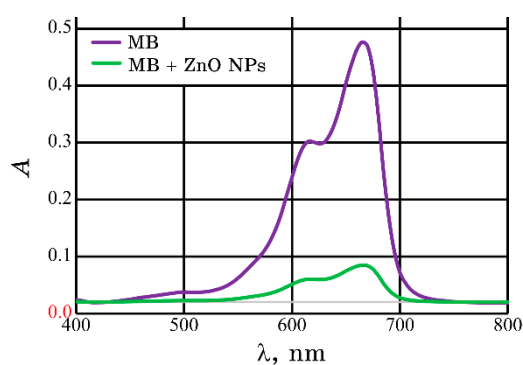


Fig. 4. UV–Vis spectra of MB with and without ZnO NPs.

erage crystallite size was of 48.06 nm.

3.3 The Catalytic Activity

The catalytic activity of ZnO NPs prepared by the arc-plasma discharge method was studied through the methylene blue oxidation reaction using hydrogen peroxide. Figure 4 shows the absorption spectra of methylene blue with and without ZnO after 60 min of reaction time. The catalytic activity was calculated by means of Eq. (1). As can be seen from the previous results, the catalytic activity reached to 85.8%.

4. CONCLUSION

ZnO NPs were successfully synthesized using arc-plasma discharge

method. The resulting compounds were characterized using XRD techniques, which confirmed the size of nanoparticles, and IR spectroscopy. The catalytic activity was studied, and it was found that the ZnO NPs have a high catalytic activity.

REFERENCES

1. Zhong Lin Wang, *J. Phys. Condens. Matter*, **16**, No. 25: R829 (2004); <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/25/R01>
2. S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, and T. Steiner, *Progress in Materials Science*, **50**, Iss. 3: 293 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2004.04.001>
3. S. Fay, L. Feitknecht, R. Schlüchter, U. Kroll, E. Vallat-Sauvain, and A. Shah, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **90**, Iss. 18–19: 2960 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.06.003>
4. Minrui Wang, Jing Wang, Wen Chen, Yan Cui, and Liding Wang, *Materials Chemistry and Physics*, **97**, Iss. 2–3: 219 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.07.072>
5. Su-Shia Lin, Jow-Lay Huang, and Ding-Fwu Lii, *Materials Chemistry and Physics*, **90**, Iss. 1: 22 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.08.040>
6. M. Kaur, S. Bhattacharya, M. Roy, S. K. Deshpande, P. Sharma, S. K. Gupta, and J. V. Yakhmi, *Appl. Phys. A*, **A87**: 91 (2007); <https://doi.org/10.1007/s00339-006-3858-8>
7. Yoshie Ishikawa, Yoshiki Shimizu, Takeshi Sasaki, and Naoto Koshizaki, *Journal of Colloid and Interface Science*, **300**, Iss. 2: 612 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.04.005>
8. V. V. Pokropivny and M. M. Kasumov, *Tech. Phys. Lett.*, **33**: 44 (2007); <https://doi.org/10.1134/S1063785007010129>
9. G. P. Zhu, C. X. Xu, X. F. Wu, Y. Yang, X. W. Sun, and Y. P. Cui, *J. Electron. Mater.*, **36**: 494 (2007); <https://doi.org/10.1007/s11664-006-0068-2>
10. Wei-Tang Yao, Shu-Hong Yu, Yong Zhou, Jun Jiang, Qing-Song Wu, Lin Zhang, and Jie Jiang, *J. Phys. Chem. B*, **109**, Iss. 29: 14011 (2005); <https://doi.org/10.1021/jp0517605>
11. Chih-Hung Lo, Tsing-Tshih Tsung, and Hong-Ming Lin, *J. Alloys Compd.*, **434–435**: 659 (2007), <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.217>
12. Jen-Kuang Lung, Jen-Chuen Huang, Der-Chi Tien, Chih-Yu Liao, Kuo-Hsiung Tseng, Tsing-Tshin Tsung, Wen-Shiow Kao, Teh-Hua Tsai, Ching-Song Jwo, Hong-Ming Lin, and Leszek Stobinski, *Journal of Alloys and Compounds*, **434–435**: 655 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.213>
13. A. A. Ashkarran, A. Irajizad, M.M. Ahadian, and S. A. Mahdavi Ardakani, *Nanotechnology*, **19**, Iss. 19: 195709 (2008); <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/19/195709>
14. Jasem Suliman Al Ebraheem, Mohammad Nour Ahmad Alkhoder, and Reem Hani Tulaimat, *Helvion*, **10**, Iss. 2: 24652 (2024); <https://doi.org/10.1016/j.helivon.2024.e24652>

PACSnumbers: 61.05.cp, 78.30.Fs, 81.16.Be, 81.20.Ka, 82.33.Ln, 82.65.+r, 89.60.Ec

Catalytic Activity of TiO₂ Nanoparticles Prepared by Green Synthesis

Mohammad Nour Ahmad Alkhoder

*Department of Chemistry,
Homs University,
Homs, Syria*

In this paper, TiO₂ nanoparticles (NPs) are synthesized by biosynthesis method using *Aloe vera* gel/leaf aqueous extract. The obtained NPs are characterized using IR spectroscopy and XRD methods. The IR results show the absorption bands of Ti–O at 724 cm^{–1} and Ti–O–Ti at 662 cm^{–1}, while the powder XRD pattern confirms the tetragonal anatase-type structure with NPs' size of 29.34 nm. TiO₂ NPs are used as catalyst for degradation of methylene blue, using hydrogen peroxide as oxidant. The catalytic activity is estimated.

У цій роботі наночастинки (НЧ) TiO₂ було синтезовано методом біосинтези з використанням водного екстракту гелю/листя алое вера. Одержані НЧ було охарактеризовано за допомогою ІЧ-спектроскопії та рентгенівської дифрактометрії. Результати ІЧ-спектроскопії показують смуги вбирання Ti–O при 724 см^{–1} та Ti–O–Ti при 662 см^{–1}, тоді як порошкова рентгенівська дифрактограма підтверджує тетрагональну структуру типу анатазу з розміром НЧ у 29,34 нм. НЧ TiO₂ було використано як каталізатор для деградації метиленового синього з застосуванням перекису Гідрогену як окиснювача. Було оцінено каталітичну активність.

Key words: TiO₂ nanoparticles, plant extract, *Aloe vera* gel, methylene blue degradation.

Ключові слова: наночастинки TiO₂, рослинний екстракт, гель алое вера, деградація метиленового синього.

(Received 16 September, 2024)

1. INTRODUCTION

Metal oxides, mainly, TiO₂, have attracted attention for environ-

mental remediation [1–3].

Residual dye contents in textile wastewater have complex aromatic structures that are difficult to degrade by a biological treatment. Therefore, over the last few decades, considerable attention has been paid to decomposing these textile waste dyes by improving the properties of metal oxides, by preparing nanoparticles (NPs). Several methods have been developed for their synthesis including physical, chemical and biological methods [4–7].

The use of plant extracts in the synthesis techniques make the use of moderately pollutant free chemicals to synthesize nanomaterials and increase the use of eco-friendly solvents such as water.

Green chemistry seeks reducing pollution at the source [8]. Green chemistry encompasses all aspects and types of chemical processes that reduce negative impacts to human health and the environment. This principle focuses on choosing reagents that encounters the least risk and generate only benevolent by products.

Though physical and chemical methods are trendier for the synthesis of NPs, the biogenic fabrication is a better choice due to eco-friendliness.

Because of the need of environmental friendly NPs, researchers are using green methods for the synthesis of various NPs for pharmaceutical applications [9–12].

The biological approaches of using microorganisms and plants or plant extracts for the synthesis of NPs have been suggested as valuable alternatives to chemical methods. Several biological systems including bacteria, fungi and yeast have been used in synthesis of nanoparticles.

Nanoparticles, due to their smaller sizes and large surface, exhibit remarkable novel properties and methodical applications in the field of biotechnology, sensors, medical, catalysis, optical devices, DNA labelling, drug delivery and they are rewardingly treated as a bridge between bulk material and atomic and molecular structures.

Researchers have demonstrated that plant-mediated synthesis can yield TiO_2 nanoparticles with unique properties that enhance their photocatalytic efficiency and biocompatibility. For instance, use of green tea extract produced TiO_2 nanoparticles with improved photocatalytic activity compared to those synthesized through conventional methods.

Similarly, studies have reported the successful synthesis of TiO_2 nanoparticles using extracts from various medicinal plants, leading to novel applications in both environmental and biomedical fields [13, 14].

The aim of this study is to prepare TiO_2 NPs, using a green chemical method, and examine the catalytic properties of the TiO_2 nanocomposites for methylene blue (MB) oxidation.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Materials

(TiOSO₄ 99%), (NaOH 99.5%) were supplied from Riedel deHaen. These chemicals were utilized in the synthesis of the samples using distilled water.

2.2. Preparation of TiO₂ Nanoparticles

Titanium oxy sulphate solution (50 mL of 0.02 M) was prepared and added to the aqueous leaf extract of *Aloe vera* (100 mL of 50%, because of better size distribution of TiO₂ NPs) at room temperature. The resulting mixture was stirred for 20 min. Then, sodium hydroxide solution (8 mL of 3.0 M NaOH) was added dropwise to increase the pH to 10. The resulting pale creamy mixture was then stirred (2 h). The white precipitate was then collected by filtration; it was washed with distilled water and then with ethanol (96%) to remove the impurities. The resulting white powder of TiO₂ NPs was dried in a vacuum oven (at 80°C 2 h). After that, the product was calcinated (at 700°C, 3 h). The yield of the TiO₂ NPs was of 89%.

2.3. Characterization

The crystallite structure and sizes of the synthesized nanoparticle samples were calculated using an x-ray powder diffractometer (XRD) (Philips-PW-1840) with a CuK_α radiation (of 1.5418 Å) in a 2θ-range of 20–80°, while the analysis of the chemical composition was carried out using Fourier transform infrared (FT-IR model: Jasco Spectrum 4100 FT-IR) spectroscopy.

2.4. Catalytic Degradation Experiments

The degradation experiments were performed in the glass bottle (250 mL) containing 100 mL of MB solution. In details, a certain amount of catalyst (0.1 gr.) was added to the MB solution (64 mg/L) under stirring for 1 h in the dark. 10 mL of H₂O₂ solution (30% v/v) was added.

The ultraviolet–visible (UV–Vis) absorbance was determined at wavelength of 665 nm (for MB). The catalytic activity (*Ca*, %) of MB was calculated as

$$Ca = ((A_0 - A_e)/A_0) \cdot 100\%, \quad (1)$$

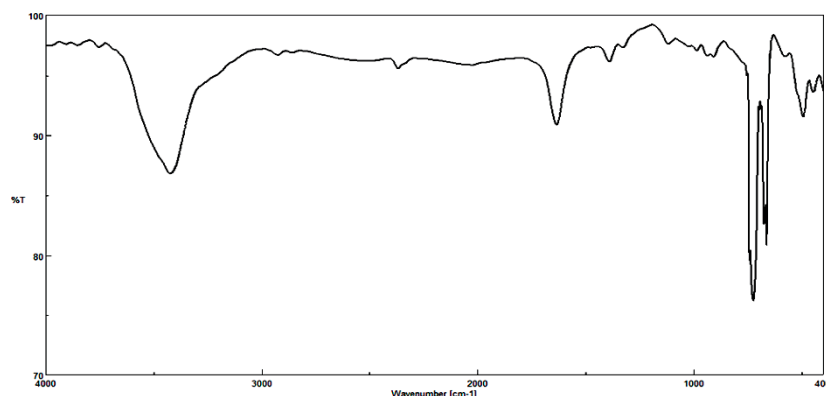


Fig. 1. FT-IR spectra of synthesized TiO_2 NPs.

TABLE. The absorption-bands' wave number of the FT-IR spectra of TiO_2 NPs.

Wave number, cm^{-1}	Bond type
3424	O-H (stretching)
1633	H-O-H (bending)
724	Ti-O (stretching)
662	Ti-O-Ti (stretching)

where A_0 and A_e are the initial and equilibrium absorptions of MB, respectively.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. FT-IR Spectroscopy

The FT-IR spectra of TiO_2 nanoparticles are presented in Fig. 1. All FT-IR spectra results were observed in the range of $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ at room temperature and are arranged in Table. The most important absorption bands in the spectra are at 724 cm^{-1} , 662 cm^{-1} , which belong to Ti-O, Ti-O-Ti, respectively.

3.2. XRD Analysis

The XRD pattern for the prepared TiO_2 nanoparticles *via* biochemical method was shown in Fig. 2. The phase of the samples was tetragonal structure. The calculated unit cell parameters ($a = b = 3.781\text{ \AA}$, $c = 9.435\text{ \AA}$) in a good agreement with the values reported in the JCPDS file # 96-152-6932.

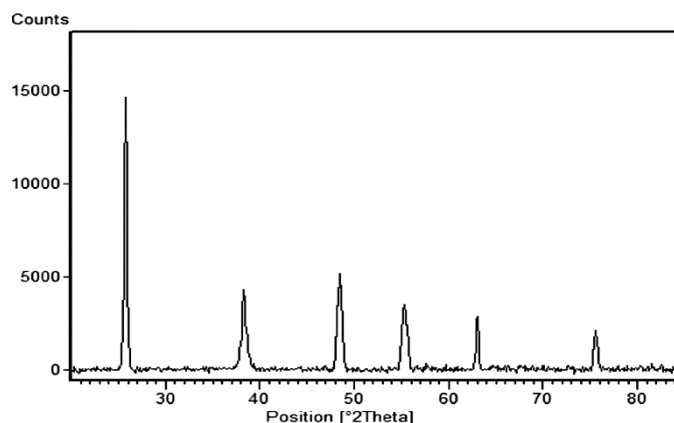


Fig. 2. XRD patterns of TiO₂ NPs.

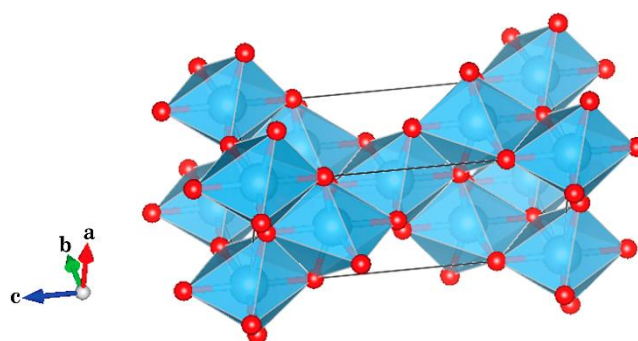


Fig. 3. Lattice cell of TiO₂ NPs.

Figure 3 shows the lattice unit cell of prepared TiO₂ NPs.

The average crystallite size was calculated using Scherrer's equation, which is expressed as follows [15]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2)$$

where K is Scherrer's constant ($K = 0.89$, if assuming spherical particles), λ is the x-ray wavelength, β is the peak full-width at half maximum ($FWHM$), and θ is the Bragg's diffraction angle. The average crystallite size was of 29.34 nm.

3.3. The Catalytic Activity

The catalytic activity of TiO₂ NPs prepared by the biochemical

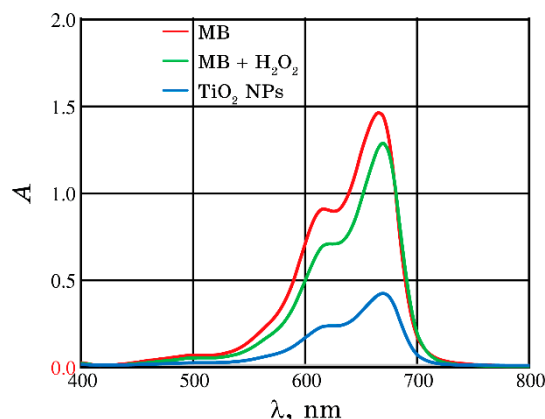


Fig. 4. UV-Vis spectra of MB with and without TiO_2 NPs.

method was studied through the methylene blue oxidation reaction using hydrogen peroxide.

Figure 4 shows the absorption spectra of methylene blue with and without TiO_2 NPs after 90 min of reaction time. The catalytic activity was calculated through Eq. (1).

As can be seen from the previous results, the catalytic activity reached to 67.72%.

4. CONCLUSION

TiO_2 NPs was successfully synthesized using biochemical method. The resulting compounds were characterized using XRD technique, which confirmed the size of nanoparticles, and IR spectroscopy. The catalytic activity was studied, and it was found that the TiO_2 NPs has a high catalytic activity.

REFERENCES

1. Jesty Thomas and Minjoong Yoon, *Appl. Catal. B*, **111–112**: 502 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.10.039>
2. Gonghu Li, Shannon Ciston, Zoran V. Saponjic, Le Chen, Nada M. Dimitrijevic, Tijana Rajh, and Kimberly A. Gray, *Journal of Catalysis*, **253**, Iss. 1: 105 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.10.014>
3. Haihan Chen, Charith E. Nanayakkara, and Vicki H. Grassian, *Chemical Reviews*, **112**, Iss. 1: 5919 (2012); <https://doi.org/10.1021/cr3002092>
4. Natalia Zotova, Felicity J. Roberts, Geoffrey H. Kelsall, Alan S. Jessiman, Klaus Hellgardt, and King Kuok (Mimi) Hii, *Green Chemistry*, **14**, Iss. 1: 226 (2012); <https://doi.org/10.1039/C1GC16118K>
5. Xiaobo Chen and Samuel S. Mao, *Chemical Reviews*, **107**, Iss. 7: 2891

- (2007); <https://doi.org/10.1021/cr0500535>
6. Shafeer Kalathil, Mohammad Mansoob Khan, Arghya Narayan Banerjee, Jintae Lee, and Moo Hwan Cho, *Journal of Nanoparticle Research*, **14**, Iss. 8: Article No. 1051 (2012); <https://doi.org/10.1007/s11051-012-1051-x>
 7. Kevin Kähler, Marie C. Holz, Markus Rohe, Andre C. van Veen, and Martin Muhler, *Journal of Catalysis*, **299**: 162 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.12.001>
 8. Bala Subramaniam, Richard K. Helling, and Claudia J. Bode, *ACS Sustain Chem. Eng.*, **4**, Iss. 11: 5859 (2016); <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01571>
 9. Akl M. Awwad, Nida M. Salem, and Amany O. Abdeen, *Nanoscience and Nanotechnology*, **2**, Iss. 6: 164 (2013); <https://doi.org/10.5923/j.nn.20120206.03>
 10. Sunandan Baruah, Sudarson Sekhar Sinha, Barnali Ghosh, Samir Kumar Pal, A. K. Raychaudhuri, and Joydeep Dutta, *J. Appl. Phys.*, **105**, Iss. 7: 074308 (2009); <https://doi.org/10.1063/1.3100221>
 11. Roberta Brayner, Roselyne Ferrari-Iliou, Nicolas Brivois, Shakib Djediat, Marc F. Benedetti, and Fernand Fiévet, *Nano Lett.*, **6**, Iss. 4: 866 (2006); <https://doi.org/10.1021/nl052326h>
 12. Sanaz Alamdari, Morteza Sasani Ghamsari, Chan Lee, Wooje Han, Hyung-Ho Park, Majid Jafar Tafreshi, Hosein Afarideh, and Mohammad Hosein Majles Ara, *Applied Sciences*, **10**, Iss. 10: 3620 (2020); <https://doi.org/10.3390/app10103620>
 13. Aymn Yaseen Sharaf Zeebaree, Samie Yaseen Sharaf Zeebaree, Rzgar Farooq Rashid, Osama Ismail Haji Zebari, Amal Jamil Sadiq Albarwry, Ardwan Fathi Ali, and Ali Yaseen Sharaf Zebari, *Current Research in Green and Sustainable Chemistry (CRGSC)*, **5**: 100312 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2022.100312>
 14. Manuel Ojeda, Binbin Chen, Dennis Y.C. Leung, Jin Xuan, and Huizhi Wang, *Energy Procedia*, **105**: 3997 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.836>
 15. Jasem Suliman Al Ebraheem, Mohammad Nour Ahmad Alkhoder, and Reem Hani Tulaimat, *Heliyon*, **10**, Iss. 2: e24652 (2024); <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e24652>

PACS numbers: 61.05.cp, 61.46.Hk, 61.66.Fn, 81.07.Bc, 81.10.Jt, 82.80.Fk

Дослідження структури нанокристалів сульфідів Кадмію

А. В. Лисиця¹, В. О. Мислінчук¹, М. В. Мороз², Б. Д. Нечипорук¹,
Н. С. Павлова¹, Б. П. Рудик², Б. А. Татарин³

¹Рівненський державний гуманітарний університет,
вул. Пластова, 31,
33000 Рівне, Україна

²Національний університет водного господарства і природокористування,
вул. Соборна, 11,
33000 Рівне, Україна

³Волинський національний університет ім. Лесі Українки,
проспект Волі, 13,
43025 Луцьк, Україна

Досліджено нанокристали сульфідів Кадмію, які були одержані електролітичним методом з використанням кадмійових електродів і водного розчину тіосульфату Натрію у якості електроліту. Проведено рентгеноструктурні дослідження; було визначено склад одержаних зразків, встановлено параметри кристалічної ґратниці, розраховано розміри нанокристалів за допомогою формули Дебая–Шеррера, методом Вільямсона–Голла та розмірно-деформаційним методом. Встановлено, що одержані нанокристали сульфідів Кадмію містять у собі дві фази — сфалерит і вюртцит; також визначено об'ємний вміст цих двох фаз.

In this work, cadmium-sulphide nanocrystals are studied, which are obtained by the electrolytic method using cadmium electrodes and an aqueous solution of sodium thiosulphate as an electrolyte. X-ray structural studies are carried out, and the composition of the obtained samples is determined. The parameters of the crystal lattice are established, and the sizes of the nanocrystals are calculated using the Debye–Scherrer formula, the Williamson–Hall method, and the size-deformation method. As revealed, the obtained cadmium sulphide nanocrystals contain two phases: sphalerite and wurtzite; the volume content of these two phases is also determined.

Ключові слова: нанокристали, сульфід Кадмію, електролітичний метод одержання нанокристалів, рентгеноструктурна аналіза, параметер кристалічної ґратниці, розміри наночастинок, формула Дебая–Шеррера,

метод Вільямсона–Голла, розмірно-деформаційний метод.

Key words: nanocrystals, cadmium sulphide, electrolytic method for fabrication of nanocrystals, x-ray diffraction analysis, crystal-lattice parameter, nanoparticle sizes, Debye–Scherrer formula, Williamson–Hall method, size-deformation method.

(Отримано 13 лютого 2026 р.)

1. ВСТУП

Напівпровідникові наночастинки — це важливий клас матеріалів, які набули широкого спектру технологічного використання завдяки своїм оригінальним властивостям. Фізичні властивості наночастинок займають проміжне положення між властивостями монокристалів та окремих молекул. Завдяки своїм квантовим властивостям наноматеріали широко використовують у виробництві сучасних мікросхем, фотовольтаїки, різноманітних датчиків, каталізаторів і керамік, у нелінійній оптиці та медицині [1–3].

Сульфід Кадмію (CdS) належить до прямозонних напівпровідників із шириною забороненої зони у 2,42 еВ (за кімнатної температури) [4]. CdS кристалізується та перебуває за кімнатної температури у стабільній гексагональній модифікації — вюртциту. За останні роки дослідники звернули увагу на дослідження його нестабільної фази — сфалериту, яку одержують як нанокристали або у вигляді тонких плівок [5, 6].

CdS має провідність *n*-типу, високий показник заломлення та показує високий коефіцієнт вбирання. Вже достатньо давно CdS використовують як основний матеріал у фотоелементах та інших фотопровідних пристроях, підсилювачах світла, підсилювачах зображення, люмінофорах та електролюмінесцентних пристроях, детекторах радіації, тонкоплівкових транзисторах і діодах, п'єзоелектричних ультразвукових перетворювачах і підсилювачах, п'єзоелектричних акустичних резонаторах і лазерах з електронно-променевим накачуванням [7, 8].

Метою даного дослідження є встановлення модифікації нанокристалів сульфідів Кадмію, одержаних електролітичним методом, та визначення їхніх розмірів.

2. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для синтезу нанокристалів CdS був використаний скляний електролізер із електродами, виготовленими із кадмію марки «ЧДА». У якості електроліту використовувався розчин тіосульфату Натрію (кристалогідрат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) у дистильованій воді. Елект-

ролізер живився від стабілізованого джерела постійного струму із можливістю зміни вихідної напруги в межах 0–14 В. Будову установки для електролітичної синтези наночастинок і методику синтезу детально описано в роботах [6, 9]. Внаслідок анодного розчинення кадмійові електроди служили джерелом йонів Cd^{2+} , а електроліт — джерелом йонів S^{2-} . Синтезу наночастинок CdS проводили за температури у 98°C впродовж 3 годин; густина струму витримувалася рівною $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ A/cm}^2$.

Рентгеноструктурну аналізу (РСА) одержаних зразків нанокристалів і тонких плівок сульфідів Кадмію проводили за кімнатної температури із використанням рентгенівського дифрактометра ДРОН-4. Джерелом рентгенівського випромінювання слугувала рентгенівська трубка з мідною анодою. Оскільки для наночастинок дублет $\text{CuK}_{\alpha 1}$ і $\text{CuK}_{\alpha 2}$ на експериментальних дифрактограмах не розділяється, для подальших розрахунків бралася усереднена довжина хвилі рентгенівського випромінювання $\lambda_{\text{CuK}\alpha}$, яка складає 0,1541841 нм. Детально розрахунки описано у [10].

Параметри зйомки дифрактограм: напруга на рентгенівській трубці — 41 кВ, струм — 21 мА, крок сканування — $0,05^\circ$, час експозиції — 5 с.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Дифрактограму одержаних електролітичним методом зразків сульфідів Кадмію показано на рис. 1. На дифрактограмі присутні три широкі інтенсивні рефлексії, що свідчить про малі розміри нанокристалів, і декілька рефлексів малої інтенсивності. Сульфід Кадмію може існувати в двох модифікаціях: кубічній і гексагональній, причому за кімнатної температури стабільною вважається саме гексагональна сингонія [5]. Згідно з аналізом дифрактограми встановлено, що було одержано нанокристали сульфідів Кадмію саме у кубічній сингонії. Міллерові індекси трьох інтенсивних рефлексів складають (111), (220), (311). Більшість дослідників у роботах [6, 10, 11] аналогічно індексують дифрактограми сфалериту CdS.

Для детальної аналізи дифрактограми кожний рефлекс був описаний Гауссовою та Лорентцевою функціями, у результаті чого було одержано числові значення таких параметрів рефлексу, як кутове положення 2θ , півширина β й інтегральна інтенсивність I . Також було проведено розділення найбільш інтенсивного рефлексу на два, що дало можливість одержати параметри рефлексів (111) і (200). Цю інформацію було використано для обчислення розмірів досліджуваних нанокристалів. Усі інші рефлексії експериментальної дифрактограми, які мали малу інтенсивність, ми не описували Гауссовою та Лорентцевою функціями і не ви-

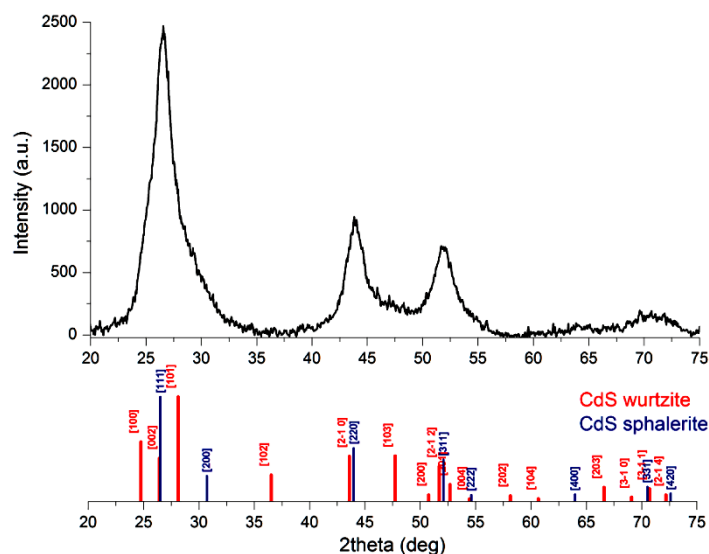


Рис. 1. Дифрактограма нанокристалічного зразка CdS (зверху), рентгеноструктурні стандарти для гексагональної та кубічної фази CdS (внизу).¹

користували в розрахунках.

Параметри елементарної комірки є фундаментальними величинами: для ідентифікації кристалічних речовин, визначення довжин хемічних зв'язків, дослідження фазових переходів твердих розчинів, дефектів кристалів саме ці параметри є визначальними. На точність визначення кристалографічних параметрів зразка мають вплив декілька чинників, зокрема такі: вибирання в речовині зразка, заломлення Рентгенових променів, розбіжність первинного пучка, поляризація, дисперсія, Лорентців фактор, температура тощо [12]. Саме тому, для визначення кристалографічних параметрів стопів найліпше використовувати монокристали. У випадку нанокристалічних зразків задача ускладнюється значною півшириною та малою інтенсивністю рефлексів. Крім того, навіть в області великих кутів дифракції не спостерігається розділення дублету $\text{CuK}_{\alpha 1}$ – $\text{CuK}_{\alpha 2}$. Через наведені вище причини, для оцінки параметрів елементарних комірок нами був використаний метод екстраполяції, оскільки майже всі систематичні похибки рентгенівських мірянй прямують до нуля, якщо кут дифракції $\theta = 90^\circ$ [12]. Нанокристали зразків CdS, дифрактограми яких показано на рис. 1, кристалізуються в структуру сфалериту; отже, використавши формулу Вульфа–Брегга та квадратичну форму для кубічної сингонії [13], можна розрахувати значення параметра елементарної комірки:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2},$$

де a — параметер кристалічної ґратниці, h, k, l — Міллерові індекси кристалографічних площин.

В якості екстраполяційної функції ми використали функцію, запропоновану Нельсоном і Райлі [12]:

$$f(\theta) = 0,5 \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right).$$

На рисунку 2 показано залежність параметра елементарної комірки нанокристалів CdS, визначеного за різними рефlekсами, від значення екстраполяційної функції. Видно відхил експериментальних точок від лінійної залежності; тому екстраполяційну пряму знаходили методом найменших квадратів. Одержані значення параметра елементарної комірки з розрахунків становлять $a = 0,5774$ нм, що узгоджується з літературними даними для монокристалічного сульфідy Кадмію ($a = 0,5825$ нм [14]).

Знаючи кутове положення θ , півширину рефлексів β , можна визначити розміри наночастинок, використовуючи різноманітні методи: метод Дебая–Шеррера, модифікований метод Дебая–Шеррера, метод Вільямсона–Голла, розмірно-деформаційний метод тощо [15–18]. Метод Дебая–Шеррера передбачає, що зростання півширини рентгенівських рефлексів зумовлене лише «розмірним ефектом». Методи Вільямсона–Голла та розмірно-деформаційний пояснюють збільшення півширини одночасним внеском як «розмірного ефекту», так і дією механічних напружень у досліджуваних зразках.

Метод Дебая–Шеррера ґрунтується на використанні формули

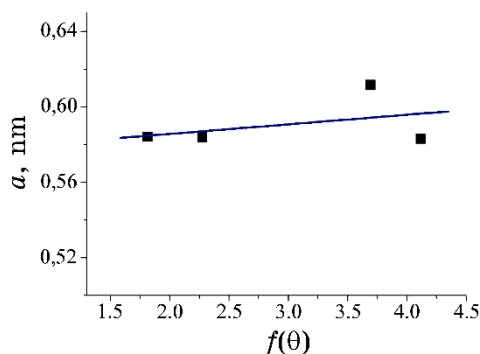


Рис. 2. Графічна екстраполяція для функції f визначення параметра кристалічної ґратниці нанокристалів сульфідy Кадмію.²

$$D = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos \theta},$$

де λ — довжина хвилі рентгенівського випромінення, θ — кут дифракції, β — фізична півширина рефлексу [15]. Фізичне значення півширини обчислено за формулою $\beta = (\beta_1^2 - \beta_2^2)^{1/2}$, де β_1 — експериментальне значення півширини рентгенівського рефлексу, β_2 — інструментальне значення півширини рентгенівського рефлексу. Інструментальне значення півширини рентгенівських рефлексів визначалося на основі аналізу рентгенівських дифрактограм еталонних порошків кремнію й Al_2O_3 . Ці дифрактограми було одержано за кімнатної температури за ідентичних інструментальних умов.

В методі Вільямсона–Голла [16] півширина рефлексу записується як сума двох складових:

$$\beta = \frac{0,89\lambda}{D \cos \theta} + 4\varepsilon \operatorname{tg} \theta,$$

де λ — довжина хвилі рентгенівського випромінення, ε — відносне видовження. У виразі перший доданок показує, який внесок у півширину вносить розмірний ефект, а другий — зумовлений внеском механічних напружень. Перепишемо останню залежність, вважаючи, що механічні напруження є ізотропними:

$$\beta \cos \theta = \frac{0,89\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta.$$

Якщо побудувати графік цієї залежності у системі координат $4\varepsilon \sin \theta - \beta \cos \theta$ (рис. 3), одержуємо пряму лінію, з параметрів якої можна знайти розмір нанокристалів D і відносне видовження ε .

За Гуковим законом за пружних деформацій механічне напру-

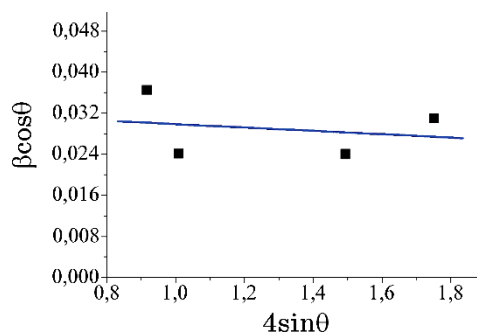


Рис. 3. Використання методу Вільямсона–Голла (рефлекси було описано Гауссовою функцією).³

ження дорівнює $\sigma = E\varepsilon$, де E — модуль Юнга. Визначивши відносне видовження із Гукового закону, одержуємо залежність

$$\beta \cos \theta = \frac{0,89\lambda}{D} + \frac{4\sigma \sin \theta}{E}.$$

Побудувавши залежність у системі координат $4E^{-1}\sin\theta - \beta\cos\theta$, одержуємо пряму лінію, з якої можна знайти розмір нанокристалів D і механічне напруження σ .

Для монокристалічних тіл модуль Юнга буде залежати від напрямку всередині монокристалу, тобто від значень Міллерових індексів $(h\ k\ l)$ і типу кристалічної системи. Для сульфідів Кадмію, який належить до кубічної сингонії, ця залежність описується формулою [19]

$$E^{-1} = s_{11} - (2s_{11} - 2s_{12} - s_{44}) \frac{h^2 k^2 + k^2 l^2 + l^2 h^2}{h^2 + k^2 + l^2},$$

де s_{11} , s_{12} , s_{44} — коефіцієнти пружної податливості. Використавши відомі коефіцієнти пружної податливості для CdS [14], а також Міллерові індекси рефлексів, котрі спостерігаються на експериментальних дифрактограмах, ми розрахували значення модуля Юнга для наших рефлексів.

У методі Вільямсона–Голла фізичне значення півширини розглядають як суму внесків «розмірного ефекту» та впливу механічних напружень. *Припустимо*, що квадрат фізичного значення півширини дорівнює сумі квадратів цих внесків. Тоді

$$\beta^2 = \left(\frac{0,89\lambda}{D \cos \theta} \right)^2 + (4\varepsilon \operatorname{tg} \theta)^2.$$

Тоді, помноживши на $\cos^2 \theta$, одержуємо

$$\beta^2 \cos^2 \theta = \left(\frac{0,89\lambda}{D} \right)^2 + 16\varepsilon^2 \sin^2 \theta.$$

Поділивши на $\sin^2 \theta$, одержуємо

$$\frac{\beta^2 \cos^2 \theta}{\sin^2 \theta} = \left(\frac{0,89\lambda}{D} \right)^2 \left(\frac{1}{\sin^2 \theta} \right) + 16\varepsilon^2.$$

Врахувавши, що $\sin \theta = \lambda/(2d)$, одержуємо

$$4d^2 \beta^2 \frac{\cos^2 \theta}{\lambda^2} = \left(\frac{0,89\lambda}{D} \right)^2 \left(\frac{4d^2}{\lambda^2} \right) + 16\varepsilon^2,$$

а поділивши на 4, одержуємо

$$\left(\frac{d\beta \cos \theta}{\lambda}\right)^2 = \left(\frac{0,89}{D}\right)^2 d^2 + 4\varepsilon^2.$$

Міжплощинна віддаль у випадку кубічної сингонії визначається з квадратичної форми

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}.$$

Якщо у системі координат $d^2 - (d\beta \cos \theta / \lambda)^2$ побудувати графік останньої залежності, то можна визначити розмір D і відносне видовження ε . Подібний метод визначення розмірів і механічних напружень використовували автори робіт [17, 18]. На рисунку 4 наведено приклад використання графічного розмірно-деформаційного методу для зразка сульфідів Кадмію. Результати визначення розмірів наночастинок і механічних напружень у них вищеописаними методами наведено у табл. 1.

З таблиці 1 видно, що різні методи визначення розмірів і механічних напружень приводять до різних, але близьких результатів. З використанням Лорентцової функції для опису рефлексів

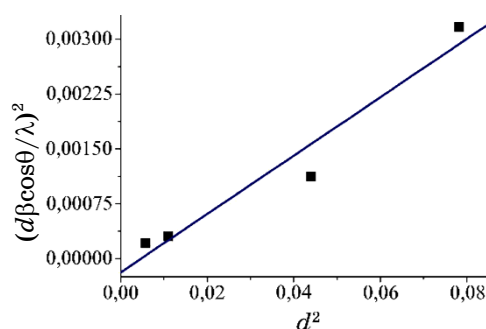


Рис. 4. Використання графічного розмірно-деформаційного методу (рефлекси було описано Лорентцовою функцією).⁴

ТАБЛИЦЯ 1. Результати розрахунків розмірів і механічних напружень.⁵

Функція для опису рефлексів	Гауссова функція			Лорентцова функція		
Метод:	$D, \text{ нм} \cdot 10^{-3} \cdot \sigma \cdot 10^8, \text{ Па}$			$D, \text{ нм} \cdot 10^{-3} \cdot \sigma \cdot 10^8, \text{ Па}$		
Дебая–Шеррера	3,9	—	—	4,0	—	—
Вільямсона–Голла	4,1	–3,3	—	4,5	–2,7	—
Вільямсона–Голла	3,8	—	–2,56	4,3	—	–1,72
розмірно-деформаційний	3,8	9,9	—	4,4	–6,9	—

дифрактограм було одержано результати, що відрізнялися від результатів з використанням Гауссової функції: одержано більші розміри нанокристалів, а механічні напруження — навпаки, менші.

Автори робіт [20, 21] одержали наночастинки сульфідів Кадмію електрохімічним методом. Вони використовували кадмійові електроди й електроліт у вигляді розчину хлориду Натрію та тіомочевини. Густина струму складала $0,19 \text{ А/см}^2$, що на порядок менше, ніж у наших експериментах. Зовнішній вигляд дифрактограм їхніх зразків вказував на кристалізацію CdS в структуру вюртциту. Більш детальні дослідження показали, що у досліджуваних зразках були присутні дві фази: вюртциту та сфалериту. Із зміною концентрації хлориду Натрію вміст вюртциту складав 73–90%, а сфалериту — 10–27% [21].

З рисунку 1 видно, що: на рефлекс сфалериту (111) накладаються рефлекси вюртциту (100), (002), (101); на рефлекс сфалериту (220) — рефлекс вюртциту (210); на рефлекс сфалериту (311) — рефлекси вюртциту (200), (112), (201). Тому для визначення об'ємного вмісту обох модифікацій CdS можна використати рефлекси сфалериту (200) і вюртциту (103); останній займає кутове положення між рефлексами сфалериту (220) і (311).

Інтегральна інтенсивність рефлексів (для плоских зразків) визначається за формулою [22]

$$I = I_0 \frac{e^4 \lambda^3 l}{32 \pi m^2 c^4 R} \frac{N^2}{2\mu} PLGp |F|^2 A,$$

де I_0 — інтенсивність падного рентгенівського випромінювання, e і m — заряд і маса електрона, λ — довжина рентгенівського випромінювання, l — довжина шляху відбитого проміння в лічильнику, c — швидкість світла, R — радіус гоніометра, N — число елементарних комірок в одиниці об'єму, μ — лінійний коефіцієнт вбирання, PLG — кутовий множник, p — фактор повторюваності, $|F|$ — модуль структурної амплітуди, A — абсорбційний множник.

У випадку суміші речовин, інтегральна інтенсивність пропорційна об'ємному вмісту компонентів. У дифрактометрії фокусування Рентгенових променів, відбитих від плоскої пластинки, робить вбирання незалежним від кута θ через те, що воно послаблює інтенсивність усіх дифрагованих жмутів у однакове число разів і тому не впливає на відносні інтенсивності, а отже, абсорбційний множник і лінійний коефіцієнт вбирання можна не враховувати [23].

У нашому випадку, система складається з двох фаз, а тому відношення інтегральних інтенсивностей рефлексів сфалериту та вюртциту дорівнює

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{c_1 PLG_1 p_1 |F_1|^2 N_1^2}{c_2 PLG_2 p_2 |F_2|^2 N_2^2},$$

де нижній індекс 1 відповідає сфалериту, а індекс 2 — вюртциту.

Крім того, очевидно, що сума об'ємних концентрацій компонентів — $c_1 + c_2 = 1$. Отже, розв'язавши систему двох рівнянь, ми знайдемо невідомі об'ємні концентрації c_1 і c_2 сфалериту та вюртциту в досліджуваних зразках.

Для розрахунку об'ємних концентрацій сфалериту та вюртциту було обрано рефлекси із відповідними значеннями кутів дифракції 2θ : (200) і (103). Кутовий множник розраховували за наступною формулою:

$$PLG = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}.$$

Для сфалериту та вюртциту характерні кубічна та гексагональна сингонії відповідно з точковими групами $T_d^2 - F\bar{4}3m$ і $C_{6v}^4 - P6_3mc$ відповідно [24]; тому фактор повторюваності для них дорівнює 6 і 12 відповідно [12, 13].

У загальному випадку, структурна амплітуда є комплексним числом, яке визначається за формулою [23]

$$F = \sum_n f_n \cos(2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)) + j \sum_n f_n \sin(2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)),$$

де x_n, y_n, z_n — координати атомів, виражені в долях тих ребер, яких обрано за осі координат, f_n — фактор атомового розсіювання кожного атома для значення $\sin \theta / \lambda$, яке відповідає Міллеровим індексам (h, k, l) , а $j = \sqrt{-1}$ — уявна одиниця.

Використавши відомі координати атомів [13], Міллерові індекси, кутові положення рефлексів і фактори атомового розсіювання кожного атома, ми розраховували структурні амплітуди для сфалериту та вюртциту. Детальний приклад такого розрахунку наведено в роботі [22]. Значення модулів структурних амплітуд для сфалериту та вюртциту наведено у табл. 2.

Число елементарних комірок в одиниці об'єму дорівнює $N \propto 1/V$, де V — об'єм елементарної комірки. Тому замість відношення чисел елементарних комірок можна використати відношення їхніх об'ємів: $N_1/N_2 = V_2/V_1$. Об'єми елементарних комірок кубічної та гексагональної систем визначаються за формулами [12]:

$V = a^3$, де a — параметер елементарної комірки кубічної сингонії;

$V = a^2 c \omega$, де a і c — параметри елементарної комірки гексагональної сингонії, а $\omega = \sqrt{3}/2$.

ТАБЛИЦЯ 2. Числові величини, необхідні для розрахунку вмісту сфалериту та вюртциту в досліджуваних зразках.⁶

	Сфалерит	Вюртцит
$(h\ k\ l)$	(2 0 0)	(1 0 3)
2θ	29,21°	43,89°
I , в.о.	639	1363
PLG	11,75	10,61
a , нм	0,5825	0,41367
c , нм		0,67161
p	12	6
V , нм ³	0,19765	0,09953
$ F ^2$	30032	7300
β , г/см ³	4,855	4,8208

В результаті розрахунків, ми одержали наступні результати: об'ємні відсотки сфалериту та вюртциту у досліджуваному зразку нанокристалів сульфідів Кадмію складають 85% і 15% вмісту відповідно. Схожими виявилися результати аналізу дифрактограми зразка з використанням безкоштовного ПЗ «PowderCell for Windows v.2.4» [25] — у 80% і 20% для сфалериту та вюртциту відповідно.

4. ВИСНОВКИ

Нанокристали сульфідів Кадмію, що одержані електролітичним методом, складаються з двох фаз — сфалериту та вюртциту.

Об'ємний вміст сфалериту (85%) в досліджуваних зразках істотно переважає вміст вюртциту (15%).

Різні методи визначення розмірів нанокристалів дають різні, але близькі значення.

Використання для опису рентгенівських рефлексів Лорентц-вої функції приводить до одержання більших розмірів нанокристалів, але менших механічних напружень у порівнянні з описом Гауссовою функцією.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Rajeev R. Prabhu and M. Abdul Khadar, *Bull. Mater. Sci.*, **31**: 511 (2008); <https://doi.org/10.1007/s12034-008-0080-7>
2. Cristian T Matea, Teodora Mocan, Flaviu Tabaran, Teodora Pop, Ofelia Mosteanu, Cosmin Puia, Cornel Iancu, and Lucian Mocan, *Int. J. Nanomed.*, **2017**: 5421 (2017); <https://doi.org/10.2147/IJN.S138624>
3. P. K. Ghosh, R. Maity, and Chattopadhyay, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **5**,

- No. 2: 300 (2005); <https://doi.org/10.1166/jnn.2005.042>
4. Hui Zhang, Deren Yang, Xiangyang Ma, Yujie Ji, Shen Zhong Li, and Duanlin Que, *Mater. Chem. Phys.*, **93**, Iss. 1: 65 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.02.011>
 5. V. Sivasubramanian, A. K. Arora, M. Premila, C. S. Sundar, V. S. Sastry, *Phys. E*, **31**, Iss. 1: 93 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.physe.2005.10.001>
 6. Н. Б. Данілевська, М. В. Мороз, Б. Д. Нечипорук, М. Ю. Новоселецький, В. О. Юхимчук, *Ж. нано-електрон. фіз.*, **8**, №2: 02041 (2016); [https://doi.org/10.21272/jnep.8\(2\).02041](https://doi.org/10.21272/jnep.8(2).02041)
 7. H. Yildizay, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **24**, Iss. 1–2: 64 (2022); <https://joam.inoe.ro/articles/layer-by-layer-production-of-cds-thin-films-by-chemical-bath-deposition/fulltext>
 8. I. V. Vakaliuk, R. S. Yavorskyi, L. I. Nykyruy, B. P. Naidych, and Ya. S. Yavorskyi, *Phys. Chem. Solid State*, **23**, Iss. 4: 669 (2022); <https://doi.org/10.15330/pcss.23.4.669-677>
 9. N. B. Danilevska, M. V. Moroz, B. D. Nechiporuk, S. H. Haievskaya, M. Yu. Novoseletskyi, M. V. Prokhorenko, N. P. Yarema, V. O. Yukhymchuk, Fiseha Tesfaye, and O. V. Reshetnyak, *J. Nano-Electron. Phys.*, **12**, Iss. 4: 04035 (2020); [https://doi.org/10.21272/jnep.12\(4\).04035](https://doi.org/10.21272/jnep.12(4).04035)
 10. Zhandos Shalabayev, Matej Baláž, Natalya Khan, Yelmira Nurlan, Adrian Augustyniak, Nina Daneu, Batukhan Tatykayev, Erika Dutková, Gairat Burashev, Mariano Casas-Luna, Rybert Džunda, Radovan Bureš, Ladislav Celko, Aleksandr Ilin, and Mukhambetkali Burkitbayev, *Nanomaterials*, **12**: 1250 (2022); <https://doi.org/10.3390/nano12081250>
 11. Shuang-Ding Wu, Zhengang Zhu, Zhongping Zhang, and Ling Zhang, *Materials Science and Engineering B*, **90**, Iss. 1–2: 206 (2002); [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(01\)00923-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(01)00923-0)
 12. С. І. Мудрий, Ю. О. Кулик, А. С. Якимович, *Рентгеноструктурний аналіз у матеріалознавстві* (Львів: ЛНУ: 2017).
 13. З. З. Зиман, *Основи структурної кристалографії: Навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів* (Харків: ХНУ: 2008).
 14. Sadao Adachi, *Handbook on Physical Properties of Semiconductors. II–VI Compound Semiconductor* (New York: Springer: 2004), vol. 3; <https://doi.org/10.1007/1-4020-7821-8>
 15. V. D. Mote, Y. Purushotham, and B. N. Dole, *J. Theor. Appl. Phys.*, **6**, No. 1: 1 (2012); <https://doi.org/10.1186/2251-7235-6-6>
 16. P. Bindu and Sabu Thomas, *J. Theor. Appl. Phys.*, **8**, Iss. 4: 123 (2014); <https://doi.org/10.1007/s40094-014-0141-9>
 17. С. І. Драпак, С. В. Гаврилюк, Ю. Б. Халавка, В. Д. Фотій, П. М. Фочук, О. І. Федів, *Укр. фіз. журн.*, **67**, №9: 671 (2022); <https://doi.org/10.15407/ujpe67.9.671>
 18. Md. Sahadat Hossain, Monika Mahmud, Mashrafi Bin Mobarak, Sazia Sultana, Md. Aftab Ali Shaikh, and Samina Ahmed, *Chemické Zvesti*, **76**: 7245 (2022); <https://doi.org/10.1007/s11696-022-02377-9>
 19. М. Д. Раранський, В. Н. Балазюк, М. І. Мельник, М. М. Гунько, Я. С. Веребчан, *ФХТТ*, **15**, №4: 721 (2014).
 20. О. М. Yanchuk, O. V. Marchuk, I. A. Moroz, O. A. Vyshnevskyi, A. M. El Nagggar, A. A. Albassam, I. V. Kityk, and P. Czaja, *J. Mater. Sci.*:

- Mater. Electron.*, **30**: 17741 (2019); <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02124-z>
21. O. V. Smitiukh, O. M. Yanchuk, O. V. Marchuk, Ju. O. Khmaruk, M. M. Yatsyshyn, Oleksii A. Vyshnevskiy, and I. I. Velymchanitsa, *J. Nano-Electron. Phys.*, **17**, No. 1: 01015 (2025); https://jnep.sumdu.edu.ua/download/numbers/2025/1/articles/jnep_17_1_01015.pdf
 22. С. Ю. Капітула, Б. Д. Нечипорук, Н. Б. Данілевська, Б. А. Татарин, *Ж. нано-електрон. фіз.*, **7**, №3: 03050-1 (2015); https://jnep.sumdu.edu.ua/download/numbers/2015/3/articles/jnep_2015_V7_03050.pdf
 23. H. Lipson and H. Steeple, *Interpretation of X-Ray Powder Diffraction Patterns* (London: Macmillan, St.: 1970).
 24. В. О. Хмелевський, В. О. Дяків, *Рентгенометричний визначник мінералів: навчальний посібник для студентів та аспірантів геологічного факультету* (Львів: ЛНУ: 2014); <https://geology.lnu.edu.ua/wp-content/uploads/2016/06/%D0%A0%D0%B5%D0%BD%D1%82%D0%B3%D0%B5%D0%BD%D0%BE%D0%BC%D0%B5%D1%82%D1%80%D0%B8%D1%87%D0%BD%D0%B8%D0%B9-%D0%B2%D0%B8%D0%B7%D0%BD%D0%B0%D1%87%D0%BD%D0%B8%D0%BA-%D0%BC%D1%96%D0%BD%D0%B5%D1%80%D0%B0%D0%BB%D1%96%D0%B2.pdf>
 25. <https://powdercell-for-windows.software.informer.com/2.4/>

REFERENCES

1. Rajeev R. Prabhu and M. Abdul Khadar, *Bull. Mater. Sci.*, **31**: 511 (2008); <https://doi.org/10.1007/s12034-008-0080-7>
2. Cristian T Matea, Teodora Mocan, Flaviu Tabaran, Teodora Pop, Ofelia Mosteanu, Cosmin Puia, Cornel Iancu, and Lucian Mocan, *Int. J. Nanomed.*, **2017**: 5421 (2017); <https://doi.org/10.2147/IJN.S138624>
3. P. K. Ghosh, R. Maity, and Chattopadhyay, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **5**, No. 2: 300 (2005); <https://doi.org/10.1166/jnn.2005.042>
4. Hui Zhang, Deren Yang, Xiangyang Ma, Yujie Ji, Shen Zhong Li, and Duanlin Que, *Mater. Chem. Phys.*, **93**, Iss. 1: 65 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.02.011>
5. V. Sivasubramanian, A. K. Arora, M. Premila, C. S. Sundar, V. S. Sastry, *Phys. E*, **31**, Iss. 1: 93 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.physe.2005.10.001>
6. N. B. Danilevska, M. V. Moroz, B. D. Nechiporuk, M. Yu. Novoseletskyi, and V. O. Yukhymchuk, *Zh. Nano-Elektron. Fiz.*, **8**, No. 2: 02041 (2016); [https://doi.org/10.21272/jnep.8\(2\).02041](https://doi.org/10.21272/jnep.8(2).02041)
7. H. Yildizay, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **24**, Iss. 1–2: 64 (2022); <https://joam.inoe.ro/articles/layer-by-layer-production-of-cds-thin-films-by-chemical-bath-deposition/fulltext>
8. I. V. Vakaliuk, R. S. Yavorskyi, L. I. Nykyruy, B. P. Naidych, and Ya. S. Yavorskyi, *Phys. Chem. Solid State*, **23**, Iss. 4: 669 (2022);

- <https://doi.org/10.15330/pcss.23.4.669-677>
9. N. B. Danilevska, M. V. Moroz, B. D. Nechyporuk, S. H. Haievska, M. Yu. Novoseletskyi, M. V. Prokhorenko, N. P. Yarema, V. O. Yukhymchuk, Fiseha Tesfaye, and O. V. Reshetnyak, *J. Nano- Electron. Phys.*, **12**, Iss. 4: 04035 (2020); [https://doi.org/10.21272/jnep.12\(4\).04035](https://doi.org/10.21272/jnep.12(4).04035)
 10. Zhandos Shalabayev, Matej Baláž, Natalya Khan, Yelmira Nurlan, Adrian Augustyniak, Nina Daneu, Batukhan Tatykayev, Erika Dutková, Gairat Burashev, Mariano Casas-Luna, Rybert Džunda, Radovan Bureš, Ladislav Celko, Aleksandr Ilin, and Mukhambetkali Burkitbayev, *Nanomaterials*, **12** 1250 (2022); <https://doi.org/10.3390/nano12081250>
 11. Shuang-Ding Wu, Zhengang Zhu, Zhongping Zhang, and Ling Zhang, *Materials Science and Engineering B*, **90**, Iss. 1–2: 206 (2002); [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(01\)00923-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(01)00923-0)
 12. S. I. Mudryi, Yu. O. Kulyk, A. S. Yakymovych, *Rentgenostrukturnyi Analiz u Materialoznavstvi* (Lviv: LNU: 2017).
 13. Z. Z. Zyman, *Osnovy Strukturnoi Krystalografii: Navchalnyi Posibnyk dlya Studentiv Vyshchykh Navchalnykh Zakladiv* (Kharkiv: KhNU: 2008).
 14. Sadao Adachi, *Handbook on Physical Properties of Semiconductors. II–VI Compound Semiconductor* (New York: Springer: 2004), vol. 3; <https://doi.org/10.1007/1-4020-7821-8>
 15. V. D. Mote, Y. Purushotham, and B. N. Dole, *J. Theor. Appl. Phys.*, **6**, No. 1: 1 (2012); <https://doi.org/10.1186/2251-7235-6-6>
 16. P. Bindu and Sabu Thomas, *J. Theor. Appl. Phys.*, **8**, Iss. 4: 123 (2014); <https://doi.org/10.1007/s40094-014-0141-9>
 17. S. I. Drapak, S. V. Havryliuk, Yu. B. Khalavka, V. D. Fotii, P. M. Fochuk, and O. I. Fediv, *Ukr. Fiz. Zhurn.*, **67**, No. 9: 671 (2022); <https://doi.org/10.15407/ujpe67.9.671>
 18. Md. Sahadat Hossain, Monika Mahmud, Mashrafi Bin Mobarak, Sazia Sultana, Md. Aftab Ali Shaikh, and Samina Ahmed, *Chemické Zvesti*, **76**: 7245 (2022); <https://doi.org/10.1007/s11696-022-02377-9>
 19. M. D. Raranskyi, V. N. Balaziuk, M. I. Melnyk, M. M. Hunko, and Ya. S. Verebchan, *FKhTT*, **15**, No. 4: 721 (2014).
 20. O. M. Yanchuk, O. V. Marchuk, I. A. Moroz, O. A. Vyshnevskyi, A. M. El Naggar, A. A. Albassam, I. V. Kityk, and P. Czaja, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **30**: 17741 (2019); <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02124-z>
 21. O. V. Smitiukh, O. M. Yanchuk, O. V. Marchuk, Ju. O. Khmaruk, M. M. Yatsyshyn, Oleksii A. Vyshnevskyi, and I. I. Velymchanitsa, *J. Nano-Electron. Phys.*, **17**, No. 1: 01015 (2025); https://jnep.sumdu.edu.ua/download/numbers/2025/1/articles/jnep_17_1_01015.pdf
 22. S. Yu. Kapitula, B. D. Nechyporuk, N. B. Danilevska, and B. A. Tataryn, *Zh. Nano- Elektron. Fiz.*, **7**, No. 3: 03050-1 (2015); https://jnep.sumdu.edu.ua/download/numbers/2015/3/articles/jnep_2015_V7_03050.pdf
 23. H. Lipson and H. Steeple, *Interpretation of X-Ray Powder Diffraction Patterns* (London: Macmillan, St.: 1970).
 24. V. O. Khmelevskyi and V. O. Diakiv, *Rentgenometrychnyi Vyznachnyk Min-*

erialiv: Navchalnyi Posibnyk dlya Studentiv ta Aspirantiv Geologichnogo Fakultetu (Lviv: LNU: 2014); [https://geology.lnu.edu.ua/wp-](https://geology.lnu.edu.ua/wp-content/uploads/2016/06/%D0%A0%D0%B5%D0%BD%D1%82%D0%B3%D0%B5%D0%BD%D0%BE%D0%BC%D0%B5%D1%82%D1%80%D0%B8%D1%87%D0%BD%D0%B8%D0%B9-%D0%B2%D0%B8%D0%B7%D0%BD%D0%B0%D1%87%D0%BD%D0%B8%D0%BA-%D0%BC%D1%96%D0%BD%D0%B5%D1%80%D0%B0%D0%BB%D1%96%D0%B2.pdf)

25. [tent/uploads/2016/06/%D0%A0%D0%B5%D0%BD%D1%82%D0%B3%D0%B5%D0%BD%D0%BE%D0%BC%D0%B5%D1%82%D1%80%D0%B8%D1%87%D0%BD%D0%B8%D0%B9-%D0%B2%D0%B8%D0%B7%D0%BD%D0%B0%D1%87%D0%BD%D0%B8%D0%BA-%D0%BC%D1%96%D0%BD%D0%B5%D1%80%D0%B0%D0%BB%D1%96%D0%B2.pdf](https://powdercell-for-windows.software.informer.com/2.4/)

¹*Rivne State University of Humanities,
31 Plastova Str.,
UA-33000 Rivne, Ukraine*

²*National University of Water and Environmental Engineering,
11, Soborna Str.,
UA-33000 Rivne, Ukraine*

³*Lesya Ukrainka Volyn National University,
13, Voli Ave.,
UA-43025 Lutsk, Ukraine*

¹ Fig. 1. Diffractogram of the nanocrystalline sample of CdS (top), x-ray structural standards for the hexagonal and cubic phases of CdS (bottom).

² Fig. 2. Graphical extrapolation for function f of determination of the crystal-lattice parameter of cadmium-sulphide nanocrystals.

³ Fig. 3. Using the Williamson–Hall method (reflexes were described by the Gaussian function).

⁴ Fig. 4. Using the graphical size-deformation method (reflexes were described by the Lorentz function).

⁵ TABLE 1. Results of calculations of sizes and mechanical stresses.

⁶ TABLE 2. Numerical values necessary for calculating the content of sphalerite and wurtzite in the studied samples.

PACS numbers: 61.05.cp, 61.46.Hk, 61.66.Fn, 78.30.Hv, 78.40.Ha, 81.07.Bc, 81.20.Fw

Particle-Size Calculation for Synthesis of ZnSO_4 Nanoparticles Doped with Transition-Metal Ions

Ahmed Kadari and Yassine Sarir

*Faculty of Matter Sciences,
Department of Chemistry,
University of Tiaret,
14000 Tiaret, Algeria*

In the present work, we report the successful synthesis of zinc sulphate (ZnSO_4) nanoparticles (NPs) using the sol-gel processing. Zinc acetate is served as the precursor, while $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ are used to achieve different doping levels. The synthesis involves the hydrolysis and gelation process, followed by the controlled evaporation of the solvent to facilitate the formation of ZnSO_4 NPs. The synthesized ZnSO_4 NPs are characterized, using various techniques, including XRD method and FT-IR spectroscopy to confirm their crystalline structure. UV-Vis spectroscopy is conducted to analyze the optical properties, revealing significant modifications in band-gap energy. Detailed analysis of crystallite sizes (D) is presented. Average crystallite sizes and sizes' distribution are determined by using the XRD analysis. The Scherrer's equation, modified Scherrer's method, size-strain (SSP) method, and Williamson-Hall (W-H) method are applied to calculate the values of crystallite sizes. Results reveal average sizes of approximately 30.52 nm, 29.75 nm, 26.75 nm, and 29.51 nm, respectively. Recorded FT-IR spectra confirm the presence of characteristic functional groups and the formation of ZnSO_4 NPs. This work contributes to the understanding of sol-gel processing for the synthesis of transition-metal ions'-doped ZnSO_4 NPs and their potential applications.

У цій роботі ми повідомляємо про успішну синтезу наночастинок сульфату Цинку (ZnSO_4) з використанням золь-гель-оброблення. Ацетат Цинку служив прекурсором, тоді як $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ та $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ використовувалися для досягнення різних рівнів легування. Синтеза включала процес гідролізу та застигання з гелеутворенням із подальшим контрольованим випаровуванням розчинника для полегшення утворення наночастинок ZnSO_4 . Синтезовані наночастинок ZnSO_4 було охарактеризовано за допомогою різних методів, включаючи рентгенівську дифракцію (XRD) та ІЧ-спектроскопію з Фур'є-перетвором (FT-

IR), для підтвердження їхньої кристалічної структури. Для аналізу оптичних властивостей було використано ультрафіолетову й оптичну (UV-Vis) спектрофотометрію, якою виявлено значні зміни в забороненій енергетичній зоні. Було представлено детальну аналізу розмірів кристалітів (D). Середні розміри кристалітів і розподіл розмірів було визначено за допомогою рентгенівської дифракційної аналізи. Для розрахунку значень розмірів кристалітів було застосовано рівняння Шеррера, модифікований метод Шеррера, розмірно-деформаційний метод (SSP) та метод Вільямсона-Голла (W-H). Результати показують середні розміри приблизно у 30,52 нм, 29,75 нм, 26,75 нм і 29,51 нм відповідно. Записані ІЧ-спектри з використанням Фур'є-перетвору підтверджують наявність характерних функціональних груп та утворення наночастинок ZnSO_4 . Ця робота сприяє розумінню золь-гель-оброблення у синтезі наночастинок ZnSO_4 , легованих йонами перехідних металів, та їхнього потенційного застосування.

Key words: zinc sulphate, transition-metal ions, crystallite sizes, sol-gel processing, doping, band gap.

Ключові слова: сульфат Цинку, йони перехідних металів, розміри кристалітів, золь-гель-оброблення, легування, ширина забороненої зони.

(Received 17 March, 2025; in revised form, 15 May, 2025)

1. INTRODUCTION

Nanotechnology is the field of science, which deals with the fabrication of nanoparticles (NPs) in managing their physical and chemical parameters that enhances their usage in various fields with human benefits. Oxide nanoparticles are particles of metal oxides, ranging in sizes from 1 to 100 nanometers, exhibiting unique properties due to their high surface area-to-volume ratio [1–3]. The study of oxide materials' nanoparticles has caught the interest of scientists due to their optical, electrical, magnetic, mechanical, and catalytic properties, which make them practically valuable from a technological standpoint.

Zinc sulphate (ZnSO_4) is an inorganic compound that plays an essential role in a variety of industrial, electronics, agricultural, energy, environmental, and medical applications [4, 5]. Zinc sulphate (ZnSO_4) nanoparticles, in particular, attracted considerable attention due to their excellent properties and potential applications in drug delivery, sensors and as catalyst. The dimensions of particulate solids are important in achieving the optimum fabrication for effective medicines [6]. The crystallite-sizes' distribution is a very important property of fine-divided systems such as emulsions, aerosols, and powders. Particle-growth process and its influence on the sizes' distribution have been studied for a long time, and general

theories exist [4]. Understanding and controlling particle sizes is crucial for both manufacturing medicine that contains particulate solids and ensuring the medicine effectiveness after administration. The synthesis of nanoparticles can be approached using different methods, each tailored to achieve specific properties and characteristics. For this purpose, various physicochemical methods are used. Here, there is an overview of some commonly used synthesis methods: sol-gel processing [7, 8], co-precipitation method [9], hydrothermal synthesis [10], green synthesis [11, 12], laser ablation [13], and solid-state reactions [14]. The sol-gel processing has emerged as a versatile method for synthesizing ZnSO₄ NPs with controlled morphology and composition, enabling a wide range of applications in different fields.

Doping of oxide nanoparticles is a process, where impurities are intentionally added to an oxide material to modify its electrical, optical, and structural properties. Doping of ZnSO₄ with transition-metal ions such as Co²⁺, Fe³⁺ and Cr³⁺ can significantly enhance its functional properties. The incorporation of these metal ions can lead to changes in the electronic structure and charge-carriers' dynamics, making the doped ZnSO₄ NPs particularly interesting for advanced applications. The influence of doping on crystal size in ZnSO₄ is a complex phenomenon, and it can vary depending on several factors, including type of dopant, dopant concentration, synthesis conditions, and lattice strain. In summary, doping can have a significant impact on the crystallite size of ZnSO₄, and this effect can vary. Analysing of crystallite sizes and strain are crucial in materials science, and several techniques are available such as Scherrer's equation [18, 19], modified Scherrer's method [20], size-strain (SSP) method [21–24], and Williamson–Hall (W–H) method [25–28]. The optical band gap (E_g) is the energy difference between the valence band (VB) and the conduction band (CB), which governs the absorption and emission of light in a material. The determination of the optical band gap is a fundamental aspect of understanding the electronic properties of materials. One effective method for calculating the optical band gap is through the Tauc's law [29].

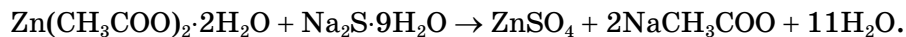
Our paper is organized as follows. In the first part, we present the sol-gel synthesis of Co-, Cr- and Fe-doped ZnSO₄ NPs and their characterization. Detailed analysis of crystallite sizes is discussed in the second part of this study.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

2.1. Synthesis of Samples

Zinc acetate (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O, 99.99%), sodium hydroxide (NaOH),

sodium sulphide ($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 99.99%), iron nitrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 99.99%), cobalt nitrate ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, 99.99%) and chromium nitrate ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, 99.99%) were purchased from Sigma-Aldrich, USA. Distilled water and citric acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot \text{H}_2\text{O}$) were used as solvent and stabilizer, respectively. In order to synthesize a clear solution of ZnSO_4 NPs, the sol-gel method was used. ZnSO_4 NPs are typically fabricate by dissolving 14 g of $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and 50 g of $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 150 mL of distilled water and stirring the mixture for 6 h at room temperature, using a magnetic stirrer. NaOH solution (8 g of NaOH dissolved in 15 mL of distilled water) was added dropwise to the above solution. To obtain a stable solution, a small amount of citric acid was added. For the synthesis of Co-, Fe- and Cr-doped ZnSO_4 NPs, 0.04 g of each impurity was added to ZnSO_4 sample, and the same procedure was repeated. The suspended particles were formed that clearly shows the formation of ZnSO_4 NPs. Then, the washed solution was dried at 100°C for 24 h and calcined at 600°C for 5 h. The reaction corresponding to the synthesis of ZnSO_4 NPs can be represented as follows:



2.2. Materials Characterizations

The structural parameters of ZnSO_4 NPs were determined by using the MiniFlex 600W powder diffractometer with CuK_α radiation ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) in the range from 3 to 90 degrees; UV-Vis transmittance spectra were measured on a UV-1650-PC, SHIMADZU double beam spectrophotometer. Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) spectra were recorded by using the Alpha Bruker FT-IR spectrometer.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. XRD Analysis

X-ray diffraction is an effective technique employed to characterize the crystalline structure of materials. These measurements were carried out for pure ZnSO_4 and Fe-, Co- and Cr-doped ZnSO_4 samples. Figure 1 illustrates the ZnSO_4 -NPs' XRD patterns, which were calcined at 600°C for five hours. The XRD patterns display several diffraction peaks indicating a good quality of synthesized NPs. In particular, there are eleven distinct peaks at 21.06° (111), 23.37° (200), 32.57° (100), 35.09° (220), 41.46° (311), 42.90° (222), 52.02° (400), 57.08° (024), 61.57° (024), 64.46° (422) and 67.94° (511) in

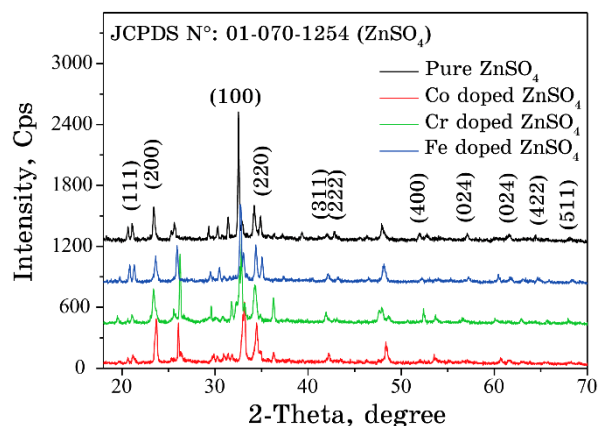


Fig. 1. XRD pattern of pure ZnSO₄ and Co, Cr, and Fe-doped ZnSO₄ NPs.

2 θ -scale. A comparison with the Joint Committee Powder Diffraction Standard card of ZnSO₄ indicates that the XRD patterns are consistent with JCPDS No: 01-070-1254. This confirms the formation of a cubic phase of ZnSO₄ with the set of lattice parameters: $a = 7.176 \text{ \AA}$, $V_{cell} = 369.528 \text{ \AA}^3$, and the space group F_{23} [30].

Some broad peaks can be attributed to the reflection of quantum confinement effect due to the nanometer sizes of the synthesized NPs. There are three additional peaks, which may correspond to some impurities or defects within the ZnSO₄ lattice. The XRD patterns of transition-metal ions'-doped samples are identical to that of the pure one, because of the similarity in ionic radii between these elements: Zn²⁺ (74 pm), Fe³⁺ (63 pm), Co²⁺ (72 pm) and Cr³⁺ (61 pm).

3.2. Crystallite Size Determination

The XRD method is typically used for determining the crystallite sizes and shape. For ZnSO₄ nanoparticles, the average mean size was calculated, using the Scherrer's equation [31]. Principally, Scherrer's equation can be described as

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

where D denotes the mean crystallite size, θ refers to the Bragg diffraction angle, λ denotes the x-ray wavelength (1.546 $\text{\AA}$), and β presents the $FWHM$ of the selected peaks. The crystallite sizes of pure ZnSO₄, Co-doped ZnSO₄, Cr-doped ZnSO₄, and Fe-doped ZnSO₄ NPs were found to be 36.968 nm, 23.881 nm, 31.387 nm, and 31.423 nm, respectively.

The second method used to minimize errors in determining the crystallite size is the modified Scherrer's equation [32], which can be expressed as follows:

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{0.9\lambda}{D \cos \theta}\right) = \ln\left(\frac{0.9\lambda}{D}\right) + \ln\left(\frac{1}{\cos \theta}\right), \quad (2)$$

Figure 2 illustrates the plot of $\ln(\beta)$ against $\ln(1/\cos\theta)$; the crystallite size (D) was calculated from the intercept $\ln(0.9\lambda/D)$.

In order to obtain an excellent precise determination of size-strain parameters, the size-strain plot (SSP) method has been used. This method considers the x-ray diffraction peak profile as a combination of both Lorentzian (crystallite size) and Gaussian (strain) functions [33, 35]. The SSP is calculated using the following equation [36]:

$$(d_{hkl}\beta \cos \theta)^2 = \frac{0.9\lambda}{D} (d_{hkl}^2 \beta \cos \theta) + \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^2. \quad (3)$$

The plot of $(d_{hkl}\beta \cos \theta)^2$ versus $(d_{hkl}^2 \beta \cos \theta)$ is shown in Fig. 3. Using the linear fit of data, the crystallite sizes were obtained from

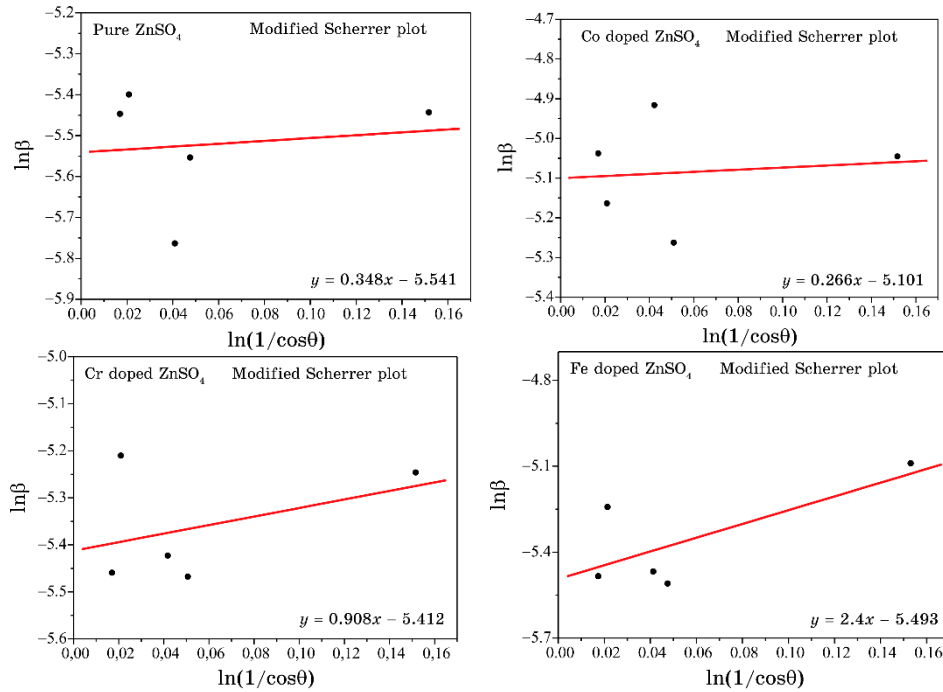


Fig. 2. Modified Scherrer's plot for ZnSO₄ NPs.

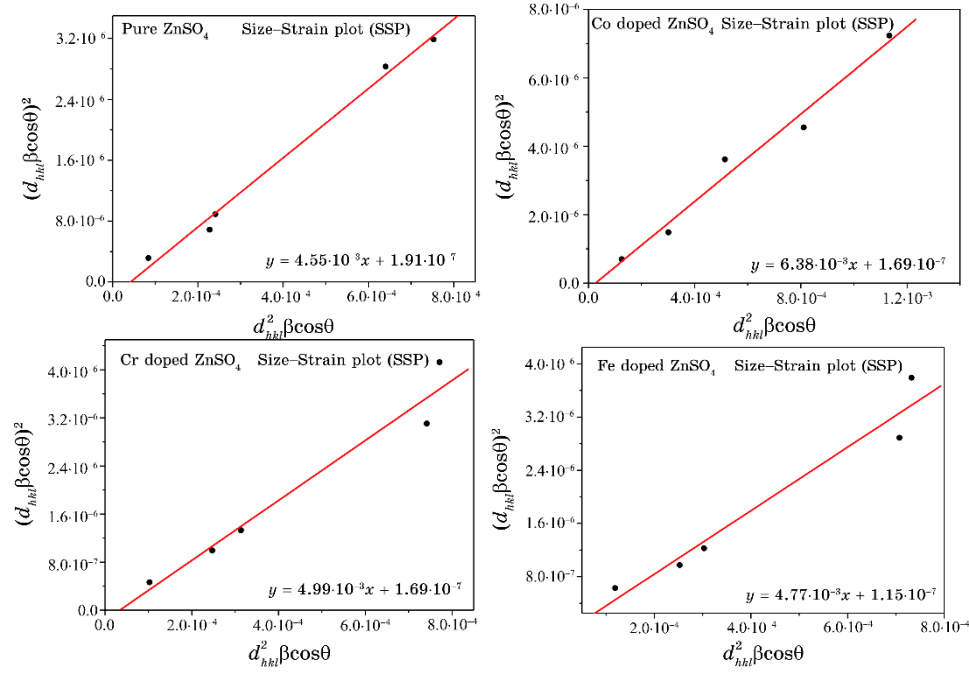


Fig. 3. Size-strain plot for ZnSO₄ NPs.

the slope of the line; the strain value was estimated from the square root of the y -intercept.

From the Williamson–Hall (W–H) plot [37, 38], the broadening of diffraction peaks can be expressed as

$$\beta_{hkl} = \beta_{size} + \beta_{strain}. \quad (4)$$

Observed β_{hkl} as a function of microstrain (ϵ) can be given by

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\epsilon \sin \theta. \quad (5)$$

The plot of $\beta_{hkl} \cos \theta$ vs. $4 \sin \theta$ has been represented in Fig. 4. The strain was calculated from the slope, and the intercept gives the values of crystallite size.

Dislocation density (δ) is an important parameter in materials science that measures the number of dislocations within the material microstructure. Dislocations are line defects in the crystal lattice, which can have a substantial impact on mechanical properties, including strength and ductility. This parameter (δ) is defined as the cumulative length of dislocation lines per unit volume of the material and is usually expressed in units of m⁻². The dislocation

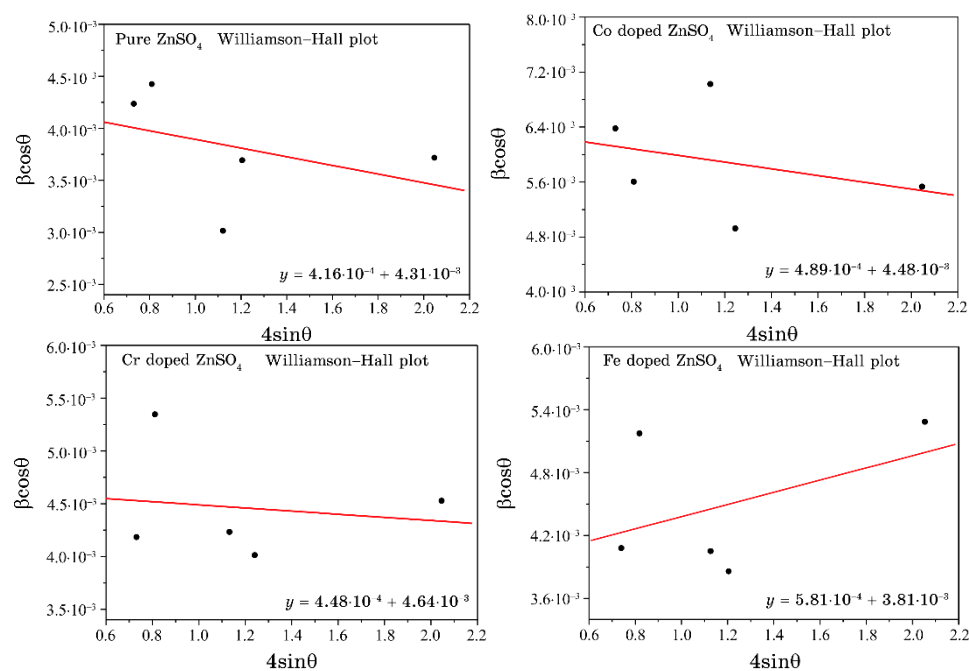


Fig. 4. The Williamson-Hall plot for ZnSO₄ NPs.

TABLE 1. Comparison of crystallite sizes, microstrain and dislocation density in ZnSO₄ NPs.

Samples	Scherrer's equation	Modified Scherrer's plot	Size-strain plot (SSP)		Williamson-Hall plot, W-HP		δ , line/m ² ·10 ¹⁴
	D , nm	D , nm	D , nm	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	D , nm	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	
Pure ZnSO ₄	36.968	34.736	30.395	8.74	32.157	4.16	07.31
Co doped ZnSO ₄	23.881	22.391	21.724	8.24	21.388	4.89	17.53
Cr doped ZnSO ₄	31.387	30.528	27.775	8.22	29.871	1.48	10.15
Fe doped ZnSO ₄	31.423	33.158	29.056	6.78	36.473	5.82	10.11

density, δ , was determined, using the formula provided in Ref. [39]:

$$\delta = \frac{1}{D^2}, \quad (6)$$

and together with the resulting values is presented in Table 1. Re-

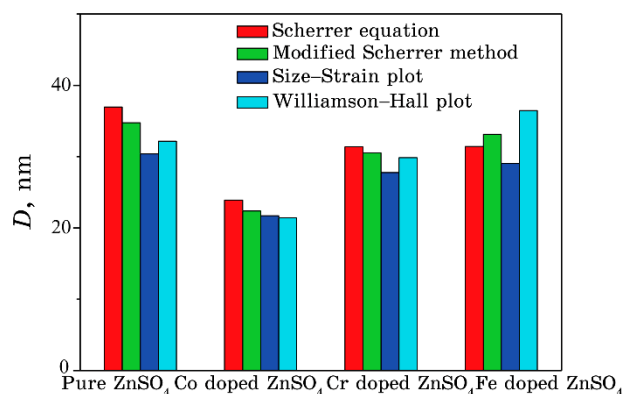


Fig. 5. Crystallite size *vs.* type of dopant.

sults obtained by means of all methods are presented in Table 1 too.

Different values of crystallites' size have been observed for the set of nanoparticles; the presence of particles of different morphology and size can be attributed to the type of dopant. The flow and compaction properties have been controlled by the size of the particles. Figure 5 shows the particles'-size distribution as a function of type of dopant. It is clearly seen that the small values of crystallites' size were observed for the Co-doped ZnSO_4 sample.

3.3. FT-IR Spectroscopy

Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy is an important analytical method employed to identify functional groups, chemical bonds, and identifying compounds [40]. The FT-IR transmittance spectra of pure ZnSO_4 and Co-, Cr- and Fe-doped ZnSO_4 NPs were obtained in the transmittance mode at room temperature, using the Alpha Bruker FT-IR spectrometer in the range of $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Here, the KBr pellet technique was used. Figure 6 shows the FT-IR spectra of pure ZnSO_4 and Co-, Cr- and Fe-doped ZnSO_4 NPs. These last ones measure the absorption of infrared light by a sample, which causes molecular vibrations. The symmetric stretching mode of water molecule (O-H) is characterized by the presence of broad vibrational band at 3443 cm^{-1} in the FT-IR spectra. The sharp band at 1626 cm^{-1} is attributed to the bending mode of CO_2 molecules. The bands located at 987 and 1405 cm^{-1} correspond to stretching vibrations in the sulphate SO_4^{2-} ions [41]. The bands located at 558 , 944 and 625 cm^{-1} may indicate the presence of Co-O [42], Cr-O [43] and Fe-O [44] stretching vibrations, respectively. This one confirms the successful incorporation of metallic ions in ZnSO_4 NPs.

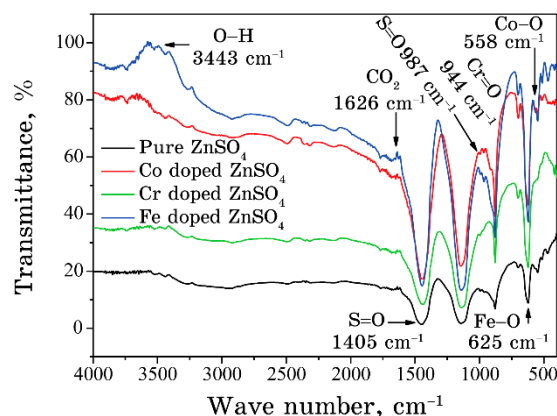


Fig. 6. FT-IR spectra of pure ZnSO_4 and Co-, Cr-, and Fe-doped ZnSO_4 NPs.

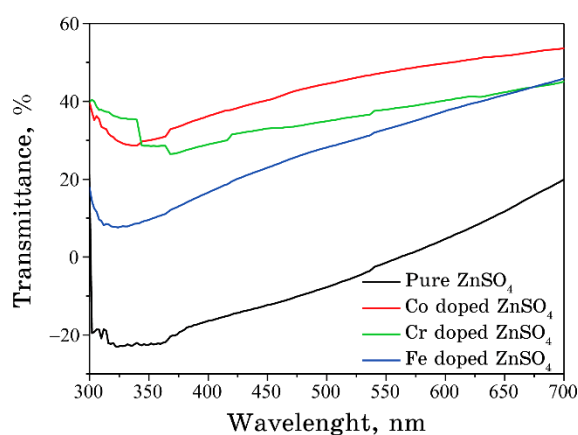


Fig. 7. UV-visible transmittance spectra for pure ZnSO_4 and Co-, Cr-, and Fe-doped ZnSO_4 .

3.4. Optical Band Gap Analysis with UV-Visible Spectrum

UV-visible transmittance spectra for the newly prepared ZnSO_4 nanoparticles are depicted in Fig. 7. These spectra were recorded within the range of 200–800 nm. All samples show a weak absorption peaks near 320 nm due to the band $\pi-\pi^*$ electronic transition and to the surface-plasmon resonance of the pure ZnSO_4 sample.

Additionally, optical band-gap values ($E_{opt.}$) for direct transition were estimated, using the absorption coefficient (α). In ineffective thickness method (ITM), m characterizes the indirect allowed and forbidden transitions, direct allowed and forbidden ones and has values of $1/2$, $3/2$, 2 and 3, respectively. In this study, we are in-

teresting in the direct transition ($m = 2$). Tauc's plot is a graphical method used to determine the optical band gap of semiconductor materials. This last relates the absorption coefficient (α) of a material to the energy of the incident light ($h\nu$). The classic Tauc's approach was used to calculate band-gap energy of the samples, according to Eq. (9) as shown below [45, 46]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g), \quad (9)$$

where α is the absorbance coefficient, h is the Planck constant, A is the absorption constant for a direct transition, $h\nu$ is the absorption energy, and E_g represents the band gap.

The intercepts of lines with x -axis gives $E_{opt.}$ values. Similarly, for direct transition ($m = 2$), relations between $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ for different synthesized ZnSO₄ NPs were plotted (Fig. 8) and values of $E_{opt.}$ were obtained from lines' intercepts with x -axis. Values of optical band gap ($E_{opt.}$) for direct transition were listed in Table 2. In case of the direct transitions, $E_{opt.}$ values are ranged between 1.856 eV and 2.821 eV. When Cr³⁺ ions are introduced into the

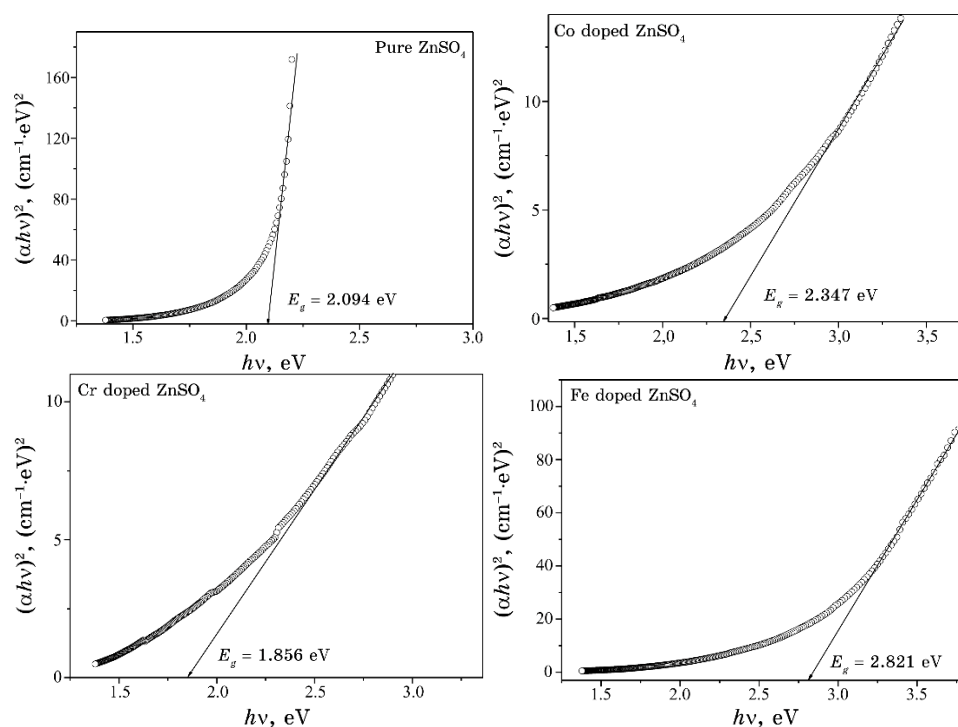


Fig. 8. Plot of $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ from the UV-visible transmittance for pure ZnSO₄ and Co-, Cr-, and Fe-doped ZnSO₄ NPs.

TABLE 2. Optical band gap (E_g) and refractive index (n) values.

Samples	E_g , eV	Refractive index (n)
Pure ZnSO ₄	2.094	1.471
Co doped ZnSO ₄	2.347	1.649
Cr doped ZnSO ₄	1.856	1.304
Fe doped ZnSO ₄	2.821	1.982

ZnSO₄ matrix, it can create localized energy state within the band gap. These states can facilitate electron transitions, effectively reducing the energy required for an electron to jump from the valence band to the conduction band, thus, decreasing the optical-band gap. The presence of these ions can increase the concentration of charge carriers (electrons or holes) in the materials. This increase can lead to enhanced conductivity and a reduction in the effective band gap due to more available states for electron excitation. Fe³⁺ and Co³⁺ ions may introduce additional energy levels or modify the electronic structure of ZnSO₄. If iron is present in higher oxidation states, it can lead to an increase in the effective energy required for electron transitions, thus, widening the band gap. Doping with Fe³⁺ and Co³⁺ ions can lead to increased localization of charge carriers. This localization can create a scenario, where the electron transitions from the valence band to higher energy state require more energy, contributing to a larger band gap.

Nanoparticles, particularly semiconducting or metallic ones, have a refractive index (n) that determines these-materials' interaction with light impacting light scattering, emission and absorption. This index (n) is important in designing some devices as the optical ones, influencing transparency and responding to external stimulation. Refractive index (n) is calculated, using the relation [47]

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = 1 - \sqrt{\frac{E_{opt.}}{20}}.$$

It is ranged from 1.304 to 1.982 for direct transitions as listed in Table 2 reflecting the high transparency of nanoparticles across both the visible and UV spectrum, which make it for photodetectors and solar cells as an ideal candidate. These values reflect the material efficiency in bending photons that is desired for optical devices.

4. CONCLUSIONS

In summary, zinc sulphate (ZnSO₄) NPs were successfully synthesized, using the sol-gel processing. Four samples have been synthe-

sized: pure ZnSO₄, Co-doped ZnSO₄, Cr-doped ZnSO₄ and Fe-doped ZnSO₄. Various advanced characterisation techniques were employed, including x-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy and UV–visible spectroscopy. These last provided a detailed understanding of the crystalline structure, vibrational modes and optical properties of the synthesized ZnSO₄ NPs. FT-IR spectra confirm the presence of all functional groups and demonstrated the successful synthesis of ZnSO₄ NPs. X-ray diffraction analysis (XRD) confirms the crystalline (cubic) nature of the ZnSO₄ NPs. Scherrer's equation, modified Scherrer's method, size–strain (SSP) method and the Williamson–Hall (W–H) method were used to examine the crystallite sizes and intrinsic strain of our samples based on the XRD peaks. A comprehensive comparison of average particle sizes obtained from these models was conducted and revealing an average sizes of approximately 30.52 nm, 29.75 nm, 26.75 nm and 29.51 nm, respectively. The dislocation density was investigated; this parameter was estimated from $7.31 \cdot 10^{14}$ to $10.11 \cdot 10^{14}$ line/m². Analysis of UV–Vis transmittance spectra indicates an apparent increase of optical-band gap from 2.094 eV (pure ZnSO₄) to 2.347 eV (Co-doped ZnSO₄) and 2.821 eV (Fe-doped ZnSO₄). Doping of ZnSO₄ with Cr ions caused the decreasing of the band-gap value from 2.094 eV to 1.856 eV. The study suggests that ZnSO₄ NPs doped with transition-metal ions such as Co³⁺, Cr³⁺ and Fe³⁺ are the potential candidate to fabricate semiconductor nanooptical wide-band gap device based on their augmented band gap.

REFERENCES

1. P. Madhuri Santhoshi, P. Tirupathi Rao, K. Vasudha, Esub Basha, Deepti Bhargava, T. K. Visweswara Rao, P. S. S. S. Sai Kiran, and R. K. Ramachandra, *J. Mol. Struct.*, **1262**: 132944 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132944>
2. Angie Xiomara Vesga, María Fernanda Cuentas, and Alberto Ricardo Albis Arrieta, *Heliyon*, **10**, Iss. 12: 33117 (2024); <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e33117>
3. Qi Zhang, Junchang Liu, Hongying Xia, Yingjie Xu, and Libo Zhang, *Ultrason. Sonochem.*, **102**: 106748 (2024); <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2023.106748>
4. Sidi Ye, Siqi Sheng, Hua Yao, Qian Chen, Lili Meng, and Yangyi Yang, *J. Energy Storage*, **100**: 113674 (2024); <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.113674>
5. Zihe Wei, Xuehua Wang, Ting Zhu, Ping Hu, Liqiang Mai, and Liang Zhou, *Chin. Chem. Lett.*, **35**, Iss. 1: 108421 (2024); <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2023.108421>
6. Yashwant Singh, Shakti Nath Tripathi, Praveen Pandey, Arpita Tripathi, Namira Arif, Vaishali Yadav, Shweta Gaur, and Devendra K. Chauhan, *Ind.*

- Crop. Prod.*, **212**: 118378 (2024);
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.118378>
7. Zhijie Li, Wenzhong Shen, Limei Fang, and Xiaotao Zu, *J. Alloys Compd.*, **463**, Iss. 1–2: 129 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.09.075>
 8. Vishwajeet V. Aherkar, Sidhaling B. Bhairunagi, Muddsar L. Gaur, and Rekha M. Ovhal, *Optik*, **302**: 171720 (2024);
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2024.171720>
 9. N. Manivannan, B. Chandar Shekar, C. K. Senthil Kumaran, P. Matheswaran, B. Gokul, and M. Mohammed Ibrahim, *Mater. Today: Proc.*, **47**, Pt. 9: 1741 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.325>
 10. E. Muhammed Jubeer, M. Aslam Manthrammel, P. A. Subha, Mohd Shkir, K. P. Biju, Meenakshi Verma, and S. AlFaify, *Radiat. Phys. Chem.*, **225**: 112154 (2024); <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2024.112154>
 11. G. Sangeetha, S. Rajeshwari, and R. Venckatesh, *Mater. Res. Bull.*, **46**: 2560 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.07.046>
 12. Nurul Ain Samat and Roslan Md Nor, *Ceram. Int.*, **39**, Supplement 1: S545 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.132>
 13. Lanhui Wang, Ji Ren, Kui Lin, Yanxu Chang, Lifeng Han, and Fei Tian, *J. Alloys Compd.*, **803**: 844 (2019);
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.325>
 14. Xiaoxia Li, Zhong Chen, Zhiyong Yu, Xinyang Huang, Quanmao Yu, Shuzhen Wang, Zheming Wang, Dongqin Wan, and Maohua Luo, *J. Lumin.*, **190**: 364 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.05.076>
 15. Mélanie Auffan, Jérôme Rose, Jean-Yves Bottero, Gregory V. Lowry, Jean-Pierre Jolivet, and Mark R. Wiesner, *Nat. Nanotechnol.*, **4**: 634 (2009);
<https://doi.org/10.1038/nnano.2009.242>
 16. Kannan Badri Narayanan and Natarajan Sakthivel, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **156**: Iss. 1–2: 1 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.02.001>
 17. Tammineni Venkata Surendra, Selvaraj Mohana Roopan, and Maksudur R. Khan, *Mater. Today: Proc.*, **35**, Iss. 4: 2823 (2019);
<https://doi.org/10.1002/btpr.2823>
 18. A. Patterson, *Phys. Rev.*, **56**: 978 (1939);
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>
 19. S. Anbarasu, S. Ilangovan, V. S. Nagarethinam, J. Srivind, S. Balamurugan, M. Suganya, and A. R. Balu, *Nano-Struct. Nano-Objects*, **17**: 67 (2019);
<https://doi.org/10.1016/j.nano.2018.11.013>
 20. Mehjabeen Khan, Ashutosh Mishra, Jyoti Shukla, and Pradeep Sharma, *AIP Conf. Proc.*, **2100**: 020138 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5098692>
 21. Debojyoti Nath, Fouran Singh, and Ratan Das, *Mater. Chem. Phys.*, **239**: 122021 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122021>
 22. M. A. Tagliente and M. Massaro, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B: Beam Interact. Mater. Atoms*, **266**, Iss. 7: 1055 (2008);
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2008.02.036>
 23. A. Khorsand Zak, R. Razali, W. H. Abd Majid, and Majid Darroudi, *Int. J. Nanomed.*, **6**: 1399 (2011); <https://doi.org/10.2147/IJN.S19693>
 24. V. Mote, Y. Purushotham, and B. Dole, *J. Theor. Appl. Phys.*, **6**, No. 1: 1 (2012); <https://doi.org/10.1186/2251-7235-6-6>
 25. R. Das and S. Sarkar, *Curr. Sci.*, **109**: 775 (2015).
 26. A. R. Stokes and A. J. C. Wilson, *Proc. Phys. Soc.*, **56**, No. 3: 174 (1944);

- <https://doi.org/10.1088/0959-5309/56/3/304>
27. W. H. Hall, *Proc. Phys. Soc. Sect. A*, **62**, No. 11: 741 (1949);
<https://doi.org/10.1088/0370-1298/62/11/110>
28. A. Khorsand Zak, W. H. Abd. Majid, M. E. Abrishami, and Ramin Yousefi, *Solid State Sci.*, **13**: 251 (2011);
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.11.024>
29. J. Tauc, *Mater. Res. Bull.*, **3**: Iss. 1: 37 (1968);
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(68\)90023-8](https://doi.org/10.1016/0025-5408(68)90023-8)
30. M. Spiess and R. Gruehn, *Naturwissenschaften*, **65**: 594 (1978);
<https://doi.org/10.1007/BF00364914>
31. See Ref. [18].
32. See Ref. [20].
33. Debojyoti Nath, Fouran Singh, and Ratan Das, *Mater. Chem. Phys.*, **239**: 122021 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122021>
34. See Ref. [22].
35. See Ref. [23].
36. See Ref. [24].
37. See Ref. [27].
38. G. K. Williamson and W. H. Hall, *Acta Metall.*, **1**, Iss. 1: 22 (1953);
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6)
39. G. K. Williamson and R. E. Smallman, *Philos. Mag.*, **1**, Iss. 1: 34 (1956);
<https://doi.org/10.1080/14786435608238074>
40. C. Alosious Gonsago, Helen Merina Albert, J. Karthikeyan, P. Sagayaraj, and A. Joseph Arul Pragasam, *Mat. Res. Bull.*, **47**, Iss. 7: 1648 (2012);
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.03.061>
41. Helen Merina Albert, T. Lohitha, Karthik Alagarsamy, C. Alosious Gonsago, and Vinita Vishwakarma, *Mater. Today: Proc.*, **47**, Pt. 4: 1030 (2021);
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.06.124>
42. A. A. E. Aboelazm, A. Gomaa, M. Ali, and K. F. Chong, *Chem. Adv. Mater.*, **3**, Iss. 4: 67 (2018); <https://doi.org/10.22034/cam.2018.123899.1080>
43. Mahendra Kumar Trivedi, Rama Mohan Tallapragada, Alice Branton, Dahryn Trivedi, Gopal Nayak, Omprakash Latiyal, and Snehasis Jana, *J. Powder Metall. Min.*, **5**, Iss. 4: 1 (2015); <http://dx.doi.org/10.4172/2090-4568.1000136>
44. K. Winiarczyk, W. Gac, M. Goral-Kowalczyk, and Z. Surowiec, *Hyperfine Interact.*, **242**: Article No. 48 (2021); <https://doi.org/10.1007/s10751-021-01768-w>
45. D. R. Sahu, *Microelectron. J.*, **38**, Iss. 12: 1252 (2007);
<https://doi.org/10.1016/j.mejo.2007.09.025>
46. A. Escobedo-Morales, I. I. Ruiz-López, M. d. Ruiz-Peralta, L. Tepech-Carrillo, M. Sánchez-Cantú, and J. E. Moreno-Orea, *Heliyon*, **5**, Iss. 4: 01505 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01505>
47. S. Lakshimi, S. Rao, G. Ramadevudu, and M. Shareefuddin, *Int. J. Eng. Sci. Tech.*, **4**, Iss. 4: 25 (2012); <https://doi.org/10.4314/ijest.v4i4.2>

PACS numbers: 05.70.Ce, 61.50.Ks, 62.20.de, 64.10.+h, 64.30.Jk, 65.80.+n, 82.60.Qr

Evaluating of Some Elastic Properties for Nanosemiconductors Under High Pressure

Siham J. AL-Faris¹, Raghda Tareeq Abdulateef²,
Hamssa B. Mohammed³, and Raed Hashim AL-Saqa⁴

¹*College of Education for Pure Science,
Department of Physics,
University of Al-Hamdaniya,
Al-Hamdaniya, Iraq*

²*College of Medicine,
University of Mosul,
Mosul, Iraq*

³*Science College,
Techniques Department,
University of Mosul,
Mosul Iraq*

⁴*Directorate General of Education,
Ministry of Education,
Nineveh, Iraq*

Elastic properties for some nanosemiconductors, such as bulk modulus (B) and volume expansion (V/V_0) for CdSe (4.2 nm), γ -Al₂O₃ (67 nm), γ -Al₂O₃ (37 nm), CeO₂ (cubic fluorite, 15 nm), CeO₂ (orthorhombic phase, 15 nm), CuO (24 nm), and TiO₂ (rutile, 10 nm), are studied under high pressure to predict the effect of pressure on them, using two equations of state (EOS), *viz.*, Bardeen's and Thomsen's EOS, and compared them with experimental results from literature. The study proves that the Bardeen's EOS is more suitable and in agreement for given nanoscale semiconductors than the Thomsen's EOS.

Пружні властивості деяких нанонапівпровідників, такі як модуль об'ємної пружності (B) й об'ємне розширення (V/V_0) для CdSe (4,2 нм), γ -Al₂O₃ (67 нм), γ -Al₂O₃ (37 нм), CeO₂ (кубічний флюорит, 15 нм), CeO₂ (орторомбічна фаза, 15 нм), CuO (24 нм) і TiO₂ (рутил, 10 нм), було досліджено під високим тиском для прогнозування впливу тиску на них за допомогою двох рівнянь стану, а саме, Бардінового та Томсенового рівнянь стану, та порівняно їх з експериментальними результатами з літератури. Дослідження доводить, що Бардінове рівняння стану є більш придатним та узгодженим для заданих нанорозмірних напівпро-

відників, аніж Томсенове рівняння стану.

Key words: nanosemiconductors, equation of state, Bardeen's equation, Thomsen's equation, elastic properties, γ -Al₂O₃, CeO₂, CuO, TiO₂, CdSe.

Ключові слова: нанонапівпровідники, рівняння стану, Бардінове рівняння, Томсенове рівняння, пружні властивості, γ -Al₂O₃, CeO₂, CuO, TiO₂, CdSe.

(Received 13 December, 2024; in revised form, 17 May, 2026)

1. INTRODUCTION

The studying of nanoscale semiconductor materials with dimensions smaller than 100 nm is a popular topic in chemistry, physics, and engineering [1]. As well known, applying high pressure to a substance can effectively affect its crystal and electronic structures [2]. Unlike doping, applying high pressure prevents the introduction of contaminants and allows layered materials to reveal their intrinsic capabilities [3]. Miguel [4] conducted a rigorous analysis of the projected impacts and benefits of pressure on nanomaterials. High pressure on nanoparticles causes a variety of phenomena, including ionization and changes in electrical characteristics under pressure. As a result, the volume–pressure and bulk-modulus relationship of condensed material, which represents the equation of state, is a fundamental concept. Despite the fact that there are numerous equations of state (EOS) in the literature, the pressure effect at constant temperature on nanomaterials remains unknown. For example, the commercial world has been very interested in lithium–aluminium–silicate ceramics due to their low thermal expansion, strength, transparency, and chemical robustness. As a result, research into the changes of nanosize materials according to high pressure is critical, particularly, given the enormous potential for applications using nanoscale materials. Several experiments were conducted to examine and explain the behaviour of nanomaterials [5, 6].

The EOS recently developed for nanosemiconductors are critically examined. The several conceivable kinds of EOS are described, along with their relationships. For this purpose, we considered seven types of nanosemiconductors, *viz.*, CdSe (4.2 nm), Fe₂O₃ (10 nm), γ -Al₂O₃ (67 nm and 37 nm), CeO₂ (cubic fluorite, 15 nm), CeO₂ (orthorhombic, 15 nm), CuO (24 nm), TiO₂ (rutile, 10 nm) (and TiO₂ (anatase, 40 nm)). Both the results and the available experimental data are in a good accord. The recently developed EOS for nanomaterials are directly evaluated. The various versions of the EOS are described, along with their relationships. The above-mentioned semi-

conductor nanomaterials were chosen because they are widely used in solar-cell applications and different electronic devices.

2. METHOD OF ANALYSIS

2.1. Bardeen's EOS

Bardeen relied on the compressibility of materials, using the theory of interatomic potentials to understand the ability of a material to reduce the interatomic distances and with the help of the Grüneisen approximation to describe compressibility and the coefficient of volume expansion and its derivative at constant temperature, where the Bardeen equation can be used in the following form [7]:

$$P_B = 3B_0 \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-5/3} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-4/3} \right] \left[1 + \frac{3}{2} (B'_0 - 3) \left(\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-1/3} - 1 \right) \right]. \quad (1)$$

2.2. Thomsen's EOS

The Thomsen's equation of state is a thermodynamic relationship between the isothermal compressibility, the density, and the bulk modulus that can be derived from the Helmholtz free energy. The modern version of the Thomsen's equation of state was developed by industry and used in the analysis of seismic data. Nevertheless, the roots of the equation should lie in previously established hydrostatic-gas law. The Thomsen's equation of state relates the isothermal bulk modulus to the density and its intrinsic derivative, the isothermal compressibility. In practical applications, the Thomsen's equation has been used primarily as a quadratic three-parameter equation fitting seismic data from oil exploration. However, to develop a theoretical understanding of the Thomsen's equation, a theoretical expansion is used to calculate the second order in the density and the third order in the internal energy, using the following form of the equation [8]:

$$P_{Th} = \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-1/3} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3} \right] \left[1 + \frac{3}{4} B'_0 \left(1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{2/3} \right) \right]. \quad (2)$$

2.3. Volume Expansion

The availability of experimental data is the reason we chose these

materials: CdSe (4.2 nm), γ -Al₂O₃ (67 nm and 37 nm), CeO₂ (cubic fluorite, 15 nm), CeO₂ (orthorhombic, 15 nm), TiO₂ (rutile, 10 nm), and CuO (24 nm). Table lists the necessary input data. The Bardeen's and Thomsen's equations of state were used to calculate the volume expansion and bulk modulus for nanomaterials at various pressure values up to approximately 50 GPa. The results can be seen in Figs. 1–6. These results were an approach to the experimental results of the literature used at low pressures (less than 30 GPa), but they diverged slightly at high-pressure values (more than 30 and up to 50 GPa).

Data on (V/V_0) have been evaluated using Eq. (1) and (2), respectively, for given nanosemiconductors. Outcomes are displayed in figures and contrasted with data from experiments. We may be neglecting higher-order factors in Eqs. (1) and (2) as a result of the deviation from experimental values at high pressures. For comparison sake, Figs. 1–3 display the findings along with the pertinent experimental data [4–6].

TABLE. Bulk modulus and its derivative at ambient pressure

Nanosemiconductors	B_0 , GPa	B_0'	Refs.
CdSe (4.2 nm)	74	4	7
CeO ₂ (cubic fluorite phase, 15 nm)	328	4	12
CeO ₂ (orthorhombic phase, 15 nm)	326	4	13
γ -Al ₂ O ₃ (67 nm)	238	4	14
γ -Al ₂ O ₃ (37 nm)	172	4	15
CuO (24 nm)	81	4	16
TiO ₂ (rutile phase, 10 nm)	211	4	17–18

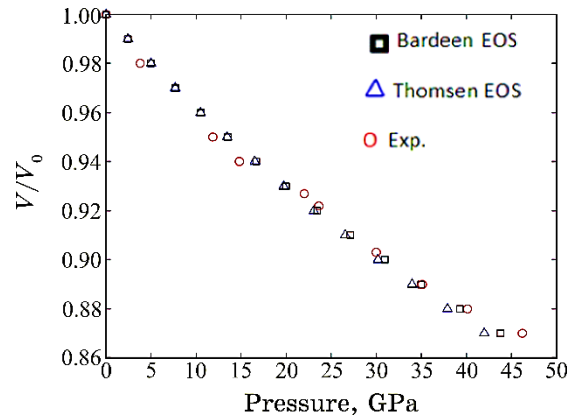


Fig. 1. Variation of (V/V_0) via pressure for γ -Al₂O₃ (67 nm).

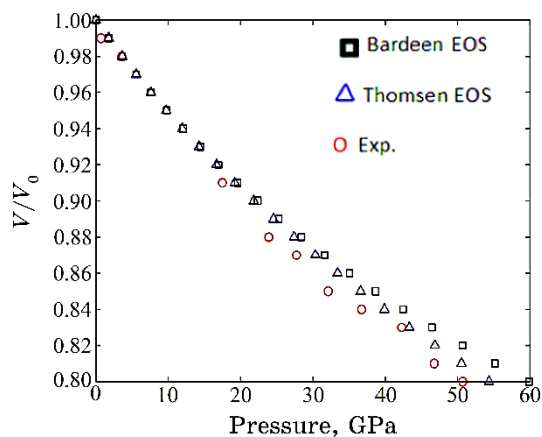


Fig. 2. Variation of (V/V_0) via pressure for $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (37 nm).

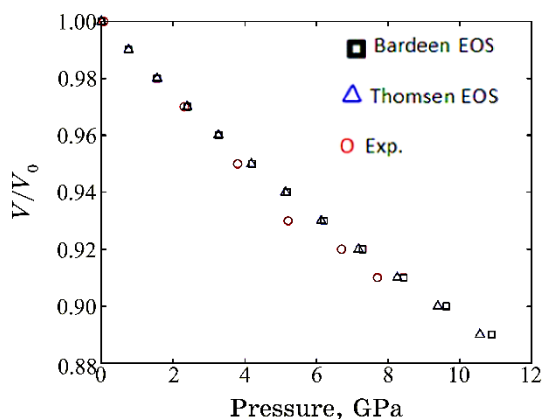


Fig. 3. Variation of (V/V_0) via pressure for CdSe (4.2 nm).

At low pressure, the results of Eqs. (1) and (2) are shown to be in a good agreement with the experimental data; nevertheless, at high pressure, they diverge. Given the pressure range under consideration, it may be said that Eqs. (1) and (2) are more than enough for these materials. This demonstrates unequivocally the justification of the approximation employed in Eqs. (1) and (2). It should be noted that, at low pressures, all of the equations of state (Thomsen's and Bardeen's ones), which were covered in this paper, matched the actual results.

A good agreement between the theoretical values of V/V_0 , obtained from Eqs. (1) and (2), was also found with the corresponding experimental data for given nanoscale, especially, at low pressures (less than 35 GPa) compared to other EOS for a large range of na-

noscale semiconductors.

2.4. Bulk Modulus

Studying equations of state has the benefit of being correlated with bulk modulus (B), which allows us to determine the pressure dependence of the latter. The pressure that causes a relative change (reduction) in a material volume is known as the bulk modulus and can be expressed mathematically as [9]

$$B = -\frac{\Delta P}{\frac{\Delta V}{V}}. \quad (3)$$

The form of Eq. (3) is obtained by rearranging this equation:

$$B = -V \frac{dP}{dV}. \quad (4)$$

In addition to showing that the bulk modulus rises with rising pressure or a decrease in the volume of the solid-material unit cell, Eq. (4) depicts the bulk modulus as a function of pressure. Experiments have demonstrated that the bulk modulus is dependent on the compression generated in the material at a specific temperature. Strong repulsive interatomic forces are created against the external agent, when the lattice gap is reduced due to high pressure [10, 11]. Therefore, Eq. (4) is used to obtain the bulk modulus comparable to each EOS.

The Bardeen's and Thomsen EOS are derived with respect to volume in order to produce the following equations, which are used to determine the bulk modulus at high pressure:

$$B_B = B_0 \left[9(B'_0 - 3) \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2} - 5(3(B'_0 - 3) - 1) \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-5/3} - 4 \left(1 - \frac{3}{2}(B'_0 - 3) \right) \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-4/3} \right], \quad (5)$$

$$B_{Th} = \frac{B_0}{2} \left[-\left(\frac{3}{2}B'_0 + 1 \right) \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3} - \left(1 - \frac{3}{4}B'_0 \right) \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-1/3} + \frac{9}{4}B'_0 \left(\frac{V}{V_0} \right) \right]. \quad (6)$$

The above two equations give the change in the bulk modulus with the change in the pressure applied to the solid-state materials (Figs. 4–6).

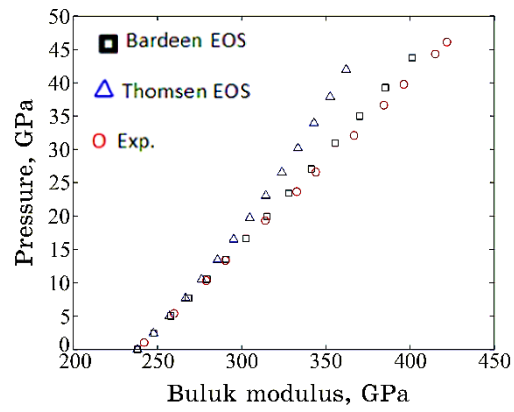


Fig. 4. Variation of bulk modulus *via* pressure for γ -Al₂O₃ (67 nm).

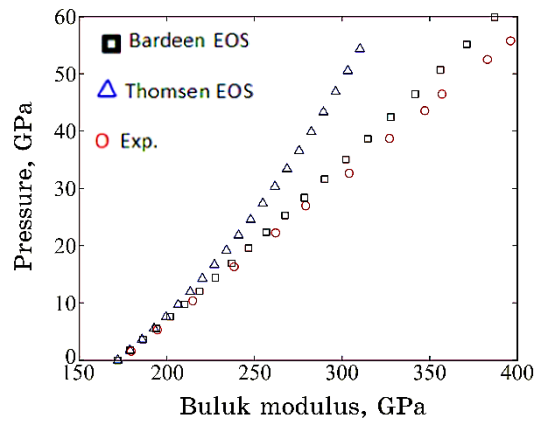


Fig. 5. Variation of bulk modulus *via* pressure for γ -Al₂O₃ (37 nm).

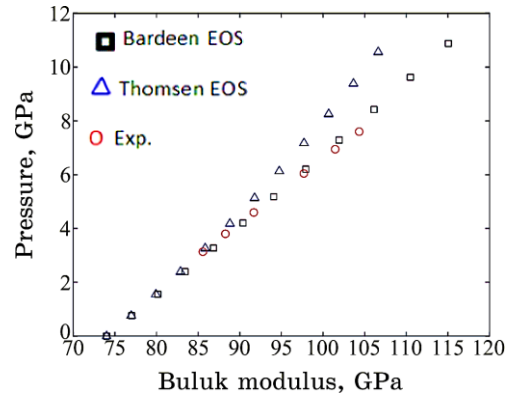


Fig. 6. Variation of bulk modulus *via* pressure of CdSe (4.2 nm).

6. CONCLUSION

The volumetric expansion and bulk modulus as a function of pressure were studied for some different nanosemiconductors (CdSe (4.2 nm), γ -Al₂O₃ (37 nm and 67 nm), CeO₂ (orthorhombic, 15 nm), CeO₂ (cubic fluorite, 15 nm), CuO (24 nm), and TiO₂ (rutile, 10 nm). Obtained results agree well with the available experimental data, especially, at low pressures (less than 35 GPa), but, when the pressure increased to 50 GPa, we found a deviation in the results, as the results of the Bardeen's equation were closer in comparison with the results of the Thomsen's equation that indicates that the Bardeen's equation is closer to the experimental results and, therefore, can be used over a wide range of pressure values to study the physical properties of nanosemiconductors under high pressures, especially, at pressure values, which are difficult to reach experimentally.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the University of Mosul, College of Science, Dept. of Physics and Dept. of Renewable Energy, Dr. Talal S. Hameed (Ph.D., University of Life Science in Lublin), and Ms. Faris M. Alhamadany (MSc. Phys., University of Newcastle (U.K.), 'Work in Nineveh Medicine College') for reviewing and correcting the grammar and language of the research.

REFERENCES

1. Nayem Hossain, Md Hosne Mobarak, Mariam Akter Mimona, Md Aminul Islam, Amran Hossain, Fatema Tuz Zohura, and Mohammad Asaduzzaman Chowdhury, *Results in Engineering*, **19**: 101347 (2023);
<https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.101347>
2. Lijun Zhang, Yanchao Wang, Jian Lv, and Yanming Ma, *Nature Reviews Materials*, **2**, No. 4: Article No. 17005 (2017);
<https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.5>
3. Gabriele Centi and Siglinda Perathoner, *Microporous and Mesoporous Materials*, **107**, Iss. 1–2: 3 (2008);
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.03.011>
4. Yuda Zhao, Kang Xu, Feng Pan, Changjian Zhou, Feichi Zhou, and Yang Chai, *Advanced Functional Materials*, **27**, Iss. 19: 1603484 (2017);
<https://doi.org/10.1002/adfm.201603484>
5. Alfonso San-Miguel, *Chemical Society Reviews*, **35**, Iss. 10: 876 (2006);
<http://dx.doi.org/10.1039/b517779k>
6. Sirwan Kareem, Mohammad Uonis, and Raed Alsaqa, *International Journal of Thermodynamics*, **26**, Iss. 4: 41 (2023);
<https://doi.org/10.5541/ijot.1168781>
7. J. J. Bardeen, *Chem. Phys.*, **6**: 372 (1938);

- <https://doi.org/10.1063/1.1750271>
8. Leon Thomsen, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **31**, Iss. 9: 2003 (1970); [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(70\)90004-1](https://doi.org/10.1016/0022-3697(70)90004-1)
 9. Bijaya B. Karki, Lars Stixrude, and Renata M. Wentzcovitch, *Reviews of Geophysics*, **39**, Iss. 4: 507 (2001); <https://doi.org/10.1029/2000RG000088>
 10. W. F. Zhang, Y. He, M. S. Zhang, Z. Yin, and Q. Chen, *Journal of Physics D*, **33**, No. 8: 912 (2000); <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/33/8/305>
 11. Francis Birch, *J. Geophys. Res. Solid Earth*, **91**, Iss. B5: 4949 (1986); <https://doi.org/10.1029/JB091iB05p04949>
 12. Sukanta Karmakar, Surinder M. Sharma, P. V. Teredesai, and A. K. Sood, *Physical Review B*, **69**, No. 16: 165414 (2004); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.165414>
 13. Boris Kiefer, Sean R. Shieh, Thomas S. Duffy, and Toshimori Sekine, *Physical Review B*, **72**, No. 1: 014102 (2005); <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.72.014102>
 14. Sarah H. Tolbert and A. P. Alivisatos, *The Journal of Chemical Physics*, **102**, No. 11: 4642 (1995); <http://dx.doi.org/10.1063/1.469512>
 15. R. T. Abdullateef, Sirwan Kareem Jalal, Raed Hashim Al-Saqa, and Anjani Kumar Pandey, *Indian Journal of Physics*, **99**: 2885 (2025); <https://doi.org/10.1007/s12648-024-03528-2>
 16. B. Chen, D. Penwell, and M. B. Kruger, *Solid State Communications*, **115**, Iss. 4: 191 (2000); [http://dx.doi.org/10.1016/S0038-1098\(00\)00160-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0038-1098(00)00160-5)
 17. Jing Zhao, Lin Guo, Jing Liu, Yang Yang, Rong-Zheng Che, and Lei Zhou, *Chinese Physics Letters*, **17**, No. 2: 126 (2000); [doi:10.1088/0256-307X/17/2/018](https://doi.org/10.1088/0256-307X/17/2/018)
 18. Mahmood M. Saleh, Hamadi Khemakhem, Ishmael K. Jassim, and Raed Hashim Al-Saqa, *Ochrona przed Korozją*, **10**, No. 1: 9 (2024); [doi:10.15199/40.2024.1.2](https://doi.org/10.15199/40.2024.1.2)

PACS numbers: 68.37.Hk, 68.43.Jk, 68.43.Mn, 81.05.uj, 82.60.Hc, 82.60.Qr, 83.80.Mc

Preparation and Characterization of Nanocarbon Prepared from Thermal Cracking Residues of Sawdust

Hamid A. Salih, Saad F. Mahmood, and Mohmad M. Uonis

*College of Science,
Department of New and Renewable Energy,
University of Mosul,
Mosul, Iraq*

This study produces a new type of activated nanocarbon, using sawdust from woodworking shops in Mosul city, Iraq. The average particle size of this carbon produced is of 20–100 nm and is identified as nanocarbon. The drug chlorpheniramine is extracted from its aqueous solution. In this study, the Freundlich's and Langmuir's isotherms are used, where the Langmuir's model fits better the actual data of the analyzed system. This is evidenced by the results of high R^2 values of 0.9872 for Freundlich's model and 0.9935 for Langmuir's one. Thermodynamic analysis of equilibrium adsorption shows that it is a spontaneous process with negative ΔG^0 values and results in a regular increase (negative ΔS^0 value) after the adsorption process. In addition, physical adsorption forces ($\Delta H = -16.452$ kJ/mol) determine the bonding between the drug and the carbon surface, and the adsorption process results in a heat release. The three kinetic models are pseudo-first-order, pseudo-second-order, and implicit molecular diffusion. The results show that the equilibrium adsorption is followed by the pseudo-second-order reaction equation, and the adsorption process is governed by multiple mechanisms in addition to molecular-contact diffusion.

У цьому дослідженні було одержано новий тип активованого нановуглецю з використанням тирси з деревообробних цехів міста Мосул (Ірак). Середній розмір частинок цього одержаного вуглецю становить 20–100 нм і був ідентифікований як нановуглець. Препарат хлорфенірамін був екстрагований з його водного розчину. У цьому дослідженні використовувалися Фройндлішова та Ленгмюрова ізотерми, де Ленгмюрів модель краще відповідає фактичним даним стосовно аналізованої системи. Про це свідчать результати високих значень R^2 : 0,9872 для Фройндлішового моделю та 0,9935 для Ленгмюрового моделю. Термодинамічна аналіза рівноважної адсорбції показує, що це є спонтанний процес з негативними значеннями ΔG^0 і приводить до регулярного збільшення (із негативним значенням ΔS^0) після процесу адсорбції. Крім того, фізичні

сили адсорбції ($\Delta H = -16,452$ кДж/моль) визначають зв'язок між препаратом і поверхнею вуглецю, а процес адсорбції приводить до виділення тепла. Три кінетичні моделі були псевдопершого порядку, псевдодругого порядку та неявною молекулярною дифузією. Результати показують, що рівноважна адсорбція відповідає рівнянню реакції псевдодругого порядку, а процес адсорбції регулюється кількома додатковими механізмами, окрім молекулярної контактної дифузії.

Key words: sawdust, nanocarbon, activated charcoal, eucalyptus trees, adsorption kinetic.

Ключові слова: тирса, нановуглець, активоване вугілля, евкалипти, кінетика адсорбції.

(Received 16 October, 2024; in revised form, 21 November, 2024)

1. INTRODUCTION

One of the biggest problems in the modern world is environmental pollution, which is becoming more and more common due to industrial development and population growth. Industry is considered as one of the main sources of environmental pollution [1]. Chemical substances or their biodegradation products are pollutants, which affect aquatic ecology because they contain hazardous chemical groups [2]. However, besides its various uses in households, it is also vital for many economic impacts (*e.g.*, agriculture) and also has an impact on biological life (*e.g.*, water). One of the modern challenges and problems is the supply of drinking water to cities and other sectors. Rivers, lakes and groundwater can contribute. Due to the lack of water-treatment facilities, hospitals are forced to discharge heavy water into the main sewage network, which eventually flows into rivers [3].

The difficulty in treating these pollutants is that wastewater-treatment plants are unable to remove, reuse or, otherwise, utilize them that creates many problems and increases the amount of pollutants entering the river [4]. An antihistamine that enters into a river as a liquid pollutant is chlorpheniramine. Since it is one of the most prevalent environmental problems in the world, there is an urgent need to find a solution and solve it. Governments have begun to formulate regulations and laws regarding the location of laboratories and the treatment of water before it is discharged into the environment. So, researchers in this field develop low-cost adsorbent materials to combat various forms of pollution. Contaminated water and adsorbent materials can be treated by reactivating the materials, making them recyclable. Therefore, adsorption is one of the most direct methods to deal with pollution.

The most famous isotherm model that can be successfully applied to single-component systems is the Freundlich's equation. This model assumes that the surface of the adsorbent is not uniform due to the different energy levels of the adsorption sites, resulting in irregular potential energy on the surface. The value of the correlation coefficient (R^2) can be used to express the strength of the linear relationship and determine the extent, to which corresponding isotherm accurately represents the adsorption experimental data. This linear model can be expressed [5] as

$$\log q_e = \log K_F + n^{-1} \log C_e, \quad (1)$$

where K_F is the Freundlich's isotherm constant, q_e is an amount of adsorbed material per gram of adsorbent, which is known as the adsorption capacity at equilibrium [mg/g], C_e is a concentration of the remaining material, which is non-adsorbed at equilibrium [mg/L].

When plotting, the relationship between $\log q_e$ and $\log C_e$ gives a straight line with a slope of $1/n$ (as a measure of the strength of adsorption) and a cross section of $\log K_F$ (as a function of the adsorption capacity), while the value of n indicates the optimum value for achieving adsorption performance and the degree of non-openness of the adsorption performance layer: if it is only between 1–10, it means that the adsorption is good and is preferred, but, if n is less than 1, this adsorption is not preferred; when $n = 1$, this adsorption is linear, when $n < 1$, it is chemical adsorption, and when $n > 1$, it is physical adsorption [6].

The model assumes that molecules are adsorbed at a certain number of openings (pores) on the surface of a certain weight of adsorbent; these openings are energetically equivalent, each opening can only accommodate one adsorbed molecule, and the molecules adsorbed on the adsorbent surface do not interact with each other. Nor do they react with other attacking molecules present in the solution. Therefore, a monolayer of adsorbed molecules is formed on the adsorbent surface. According to the model, the adsorption phenomenon is initially rapid and then reaches equilibrium after the relative speeds are equal, due to the rate, at which molecules attach to the adsorbent surface and then return to the solution [7]. According to this model, the amount of adsorbed material is proportional to the part exposed to the adsorption phenomenon, while the number of returned particles is proportional to the part of the surface covered. The model can be expressed by the linear Eq. (2) [8]:

$$C_e/q_e = b^{-1} Q_{\max} + C_e/Q_{\max}, \quad (2)$$

where b is the constant of Langmuir's isotherm, $Q_{\max}$ is maximum

theoretical adsorption capacity of the adsorbent material, C_e and q_e are remaining concentration and adsorption capacity at equilibrium, respectively.

To obtain accurate information that explains the mechanism of adsorption and the kinetic forces affecting it, the following kinetic models were studied on the drug at issue.

Adsorption kinetics data were first described by Lagergren (1898), using a first-order equation, which is considered the first equation to describe adsorption rate based on capacity and has been used by many researchers since then. The first-order equation can be expressed as follows [9, 10]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t. \quad (3)$$

In order to apply this model to actual adsorption data, a linear relationship must be established by plotting $\ln(q_e - q_t)$ *versus* time, and agreement must be achieved between the calculated and actual values of the adsorption capacity. This model is also used to describe the kinetics of adsorption, as this model explains, how the rate of speed depends on the adsorption capacity of the solid adsorbent and not on the concentration of the adsorbent. Unlike the other kinetic models, it predicts the behaviour of adsorption along the time period of adsorption. This is consistent with an adsorption mechanism that includes a step that determines the rate of speed, which may include countervailing forces through the sharing or exchange of electrons between the solution and the adsorbent, where the pseudo-second-order equation can be expressed as Eq. (4) [11]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2} (q_e)^2 + \frac{t}{q_e}. \quad (4)$$

In order to apply this model to practical adsorption data by plotting the relationship between t/q_t *versus* time t , it must give a linear relationship and a match must be obtained between the calculated and practical adsorption capacity value [12]. It is also possible to use the adsorption rate constant k_2 to find the value of the initial pseudo-second-order adsorption speed (h) through Eq. (5) [11]:

$$h = k_2 (q_e)^2. \quad (5)$$

The overall rate of adsorption will be determined by the slowest step, which may be diffusion from the outer boundaries of the liquid to the adsorbent surface, or the implicit molecular diffusion within the pores of the adsorbent material. The rate of adsorption on the active sites is assumed to be fast, and one of the important things that must be found and determined is the potential rate spe-

cific to the adsorption mechanism. According to Morris–Weber [13], if the implicit molecular diffusion is the controlling factor depending on the reaction rate, the process of removing adsorbed materials changes with the square root of time. As a result, it is possible to calculate the rate of adsorption by calculating the adsorption capacity of the adsorbent as a function of the square root of time, as the implicit molecular diffusion model can be represented [14, 15] as

$$q_t = K_{diff}t^{1/2} + C, \quad (6)$$

where K_{diff} [mg/g·min^{1/2}] represents the rate constant for implicit molecular diffusion, while C [mg/g] is the value of the cross-section, and the value of K_{diff} can be found from the slope of the straight line.

The aim of the research is to produce activated carbon from available and inexpensive raw materials, estimate the adsorption capacity, determine the optimal conditions and study the adsorption kinetics and thermodynamics.

2. EXPERIMENTAL METHOD

2.1. Instruments

Various procedures and equipment were utilized to assess the materials, including: a UV–visible spectrophotometer (Shimadzu Corporation of Japan manufactured this two-track instrument (model 1800-UV)); sensitive electronic scale: model 200-CR, with four decimal places; drying oven used to dry the sawdust (model 3510); water bath shaker (model Bs-11, Jwrio Tech, made in S. Korea); centrifuge is used to separate samples (precipitates from solutions) and it is a German-made Hermle Z200A equipped by HERME LABORTECHNIK; SEM device (MIRA3LMU); thermal cracking device (pyrolysis) Silver Crust Type Household Grain Mill.

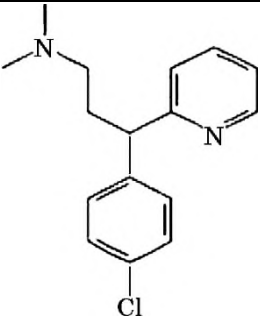
2.2. Chemical Materials

BDH-Fluka Company supplied all of the ingredients necessary, including hydrochloric acid, ethanol, potassium hydroxide, and distilled water, to synthesize activated carbon. A novel sort of charcoal was made from pyrolysis of ground sawdust, washing them multiple times, drying them under open air, and then placing them in an electric oven at 105–110°C for 48 hours. The initial carbonization process is carried out by heating the sawdust at 350°C for two

hours, using a stainless steel bowl (thermal cracking device); then, the charcoal is cooled to room temperature and, for the final carbonization, heated as the charcoal powder, using a muffle furnace after mixing it with KOH in a ratio (KOH:coal) of (2.5:1) by weight to a degree of 550°C for two hours. The mixture was then chilled and rinsed numerous times with distilled water until the pH reached 7. Then, it was immersed in a 10% hydrochloric acid solution and heated for two hours. Then, it is cooled to laboratory temperature and washed until the acidity of the wash water equal 7. It was heated thermally, using a solution of 0.1 N of KOH to transform it into charcoal with a basic character, and then, it was washed until the acidity of the washing water became 9, because the drug under study has an acidic character, after which the prepared activated charcoal was well dried, mechanically crushed, and isolated using molecular sieves before being preserved in sealed containers for further study.

2.3. Adsorbent (Chlorpheniramine)

TABLE 1. The drug used and some of its properties.

Drug name	Structure	Colour	$\lambda_{\max}$, nm
Chlorpheniramine		white	265

2.4. Determination of the Amount of Adsorbent

Both adsorption efficiency and capacity are used to express the amount of adsorbed substance by estimating the remaining amount in the solution. Because the drug under study was not coloured, the spectroscopic approach in the UV area, which is in the lower range (300 nm), was calculated. The amount of adsorbed material is defined by the difference between the initial and remaining concentrations in the solution. The calibration curve was used to determine these concentrations. The adsorbed material, adsorption efficiency, and adsorption capacity were determined using Eqs. (7)–(9):

$$A = \varepsilon bCl, \quad (7)$$

$$q_e = \frac{C_i - C_e}{m} V_L, \quad (8)$$

$$\text{Adsorption [\%]} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \cdot 100\%. \quad (9)$$

Here, A is absorption, ε is absorption coefficient, C is concentration, l is cell width ($l = 1$ cm), C_i is initial concentration, and C_e is the remaining concentration, while $C_i - C_e$ represents the adsorbed concentration, which is symbolized by C_{ads} , and q_e represents the adsorption capacity for V_L —the volume of the drug solution in litres and m —the weight of the adsorbed material [g] (all concentrations are in the units [mg/L] ppm).

2.5. The Application of the Batch Method

All research on the influence of components on the adsorption process and its kinetic studies have been done, including using the study in a one-shot manner by altering certain variables and fixing others, as follow.

Drug solutions of varying strengths were made in hermetically sealed conical glass flasks under identical conditions. The adsorbent materials of commercial activated carbon and prepared activated carbon were then added to it, and it was shaken continuously at particular periods and rates (100 revolutions/minute), using a water bath vibrator after the temperature was adjusted.

2.6. Maximum Wavelength and the Calibration Curve

The highest wavelength ($\lambda_{\max}$) was determined by recording the absorption spectrum of the drug solution with an appropriate concen-

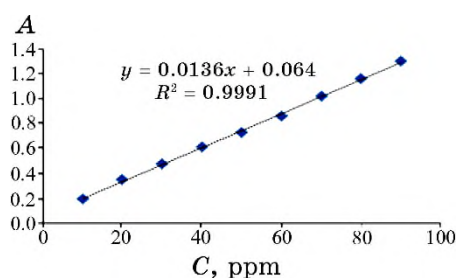


Fig. 1. Calibration curve for the drug theophylline [ppm].

tration and reading the highest absorption value, then, making a solution of the medication at various concentrations, assessing its absorption at those concentrations, and establishing a link between the intensity of absorption and the concentrations, to which the Beer–Lambert law must apply. The medication has a $\lambda_{\max}$ value of 265 nm.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Adsorbent Material

To investigate the surface shape of the synthesized activated carbon (SAC), scanning electron microscopy (SEM) and x-ray diffraction (XRD) spectroscopy were used to assess the carbon model developed in this study, as shown in Fig. 2.

Scanning electron microscopy studies revealed a variance in the

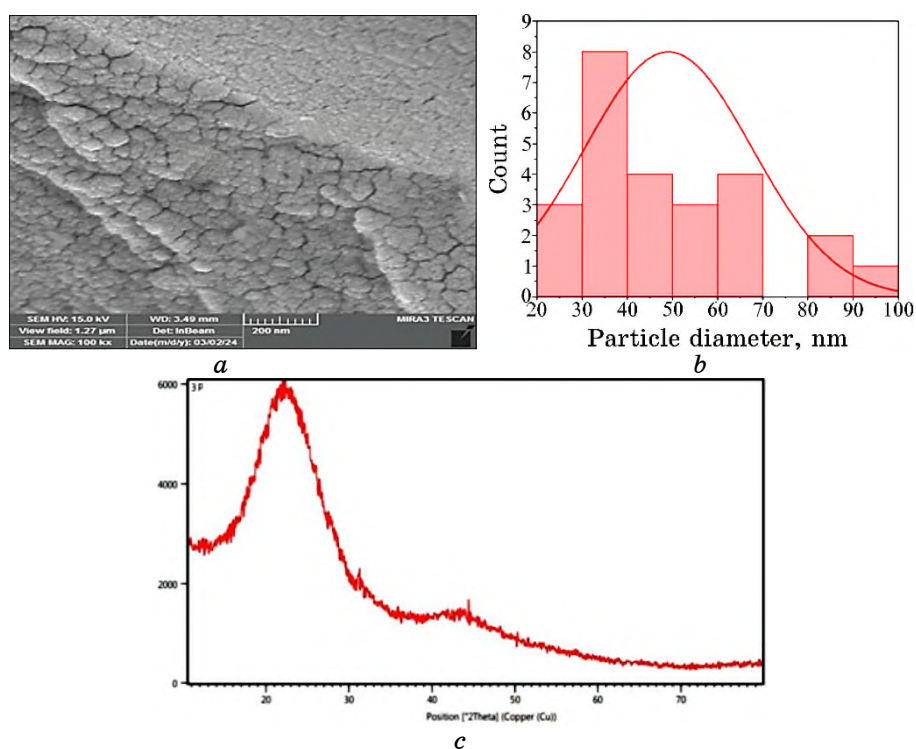


Fig. 2. *a*—SEM shapes of the prepared carbon (SAC) surfaces; *b*—statistics for the sizes of nanoparticles; *c*—XRD shapes of the prepared carbon (SAC) surfaces.

carbon nanoparticles' sizes (Fig. 2, *a*) with all of them being average nanosize of 20–100 nm, as shown in Fig. 2, *b*. Figure 2, *c* represent XRD utilized to analyze the crystalline morphologies of the carbon surface. This analysis found two bands at the positions (2Theta): first pick is between 20–30° and the other between 42–48°. This indicates the fabrication of nanosize particles.

3.2. The Effect of Adsorbent Weight

The results were obtained, when studying the effect of the amount of adsorbent at 60 min, a temperature of 25°C, a shaking speed of 100 rpm, and a volume of the drug solution of 25 ml (Tables 2–4).

From Table 2, the increasing amount of adsorbent material increases the rate of adsorption directly, while the adsorption capacity, on the contrary, is decreased due to the increase in the number of active sites on the surface of the adsorbent material to bind the

TABLE 2. Effect of the adsorbent on the efficiency and capacity of adsorption.

Adsorbent	C_i , mg/L	Adsorbent material, gm	C_e , mg/L	Adsorption, %	q_e , mg/g
SAC	120 ppm	0.01	72.922	39.231	117.695
		0.02	61.723	48.564	72.846
		0.04	46.779	61.017	45.763
		0.06	32.854	72.621	36.310
		0.08	23.841	80.132	30.049
		0.1	16.371	86.357	25.907

TABLE 3. Effect of concentration on the efficiency and capacity of adsorption.

Adsorbent	C_i , mg/L	C_e , mg/L	Adsorption, %	q_e , mg/g
SAC	70	1.321	98.112	17.169
	80	2.941	96.323	19.264
	90	6.189	93.123	20.952
	100	8.996	91.004	22.751
	110	12.412	88.716	24.397
	120	16.371	86.357	25.907
	140	25.071	82.092	28.732
	160	39.662	75.211	30.084
	180	60.982	66.121	29.754

TABLE 4. Effect of contact time on the efficiency and capacity of adsorption.

Adsorbent	t_{im} , min	C_e , mg/L	Adsorption, %	q_{et} , mg/g
SAC	10	63.727	46.894	14.068
	20	48.812	59.323	17.797
	30	35.878	70.101	21.030
	40	24.823	79.314	23.794
	50	19.185	84.012	25.203
	60	16.371	86.357	25.907
	70	15.626	86.978	26.093
	80	15.626	86.978	26.093

molecules of the material to be adsorbed, and this result is consistent with previous results of Refs. [16–18]. Therefore, we will limit our study in this research to the use of prepared coal because it is available in large quantities and, in addition, it also gave results similar to commercial coal.

3.3. The Effect of Initial Concentration

The results from studying the effect of the initial concentration of adsorption are shown in Table 3.

Table 3 shows that, as concentration increases, adsorption capacity does too, but adsorption efficiency (% of adsorption) declines. This could be attributed to the use of a defined amount of adsorbent with a specific number of active sites. It causes increased competition between drug molecules to bind to the active sites, resulting in a greater amount of the drug remaining in the solution after the equilibrium process, lowering adsorption efficiency, when calculated mathematically as the ratio of the amount of the adsorbed substance to the amount of the substance remaining in the solution.

3.4. Effect of Contact Time

Results were obtained, when studying the effect of time on the efficiency and capacity of adsorption at 25°C, the amount of charcoal prepared 0.08 gm, an initial concentration of 40 ppm, a shaking speed of 100 rpm, and a volume of the drug solution of 25 ml, as shown in Table 4.

The time effect data in this table demonstrate that the adsorption process is quite quick in the first few minutes and then gradually slows down until it reaches equilibrium, after that the adsorption

process is virtually constant [19]. The equilibrium state occurs, when the rate of binding of adsorbent (drug) molecules to the surface of the adsorbent material equals the rate, at which other molecules are released from the adsorbent surface into the solution. The study found that the substances studied reached a state of equilibrium between 70–80 minutes. This difference in adsorption rate occurs due to the presence of a large number of empty active sites on the surface of the adsorbent material. At the beginning of the adsorption process, they are suitable for binding to the adsorbent material. In addition, the concentration of the adsorbent material is higher at the beginning of the adsorption that favours the process of movement of the adsorbent molecules to the surface of the adsorbent. Over time, the number of adsorbents and the competition between the solution molecules for binding to these sites lead to a decrease in the rate of the adsorption process until the system reaches a state of equilibrium.

3.5. Effect of Temperature

The results obtained, when studying the effect of temperature, using the amount of adsorbent of 0.1 g, an initial concentration of 120 ppm, a time of 70 minutes, a shaking speed of 100 rpm, and a volume of the drug solution of 25 ml, are shown in Tables 5–7.

The results of the temperature effect in Table 5 show that increasing temperature leads to a decrease in the adsorption efficiency [in percentage] and adsorption capacity because increasing temperature accelerates the recovery process of the adsorbed molecules on the adsorbent surface into the solution (desorption) [20]. This is a result of the destruction of the binding forces between the adsorbent material and the adsorbent surface, indicating that the adsorption process is exothermic [21]. This indicates the physical nature of the adsorption in the system studied and it fully complies with the Le Chatelier's rule [19]. This is confirmed by the thermodynamic studies discussed in the following sections.

3.6. pH Effect

Results obtained, when studying the effect of acid function, are shown in Table 6. From Table 6 resulting from the effect of the acid function, we noticed that the capacity and efficiency of adsorption decrease clearly, when moving with the acid function from the acidic medium to the neutral and then basic ones. As found, the adsorption process occurs in different acidic functions and is least in the basic medium [22].

TABLE 5. Effect of temperature on the efficiency and capacity of adsorption.

Adsorbent	Temperature, K	C_e , mg/L	Adsorption, %	q_e , mg/g	K_e
SAC	288	15.295	87.254	26.176	6.845
	298	15.626	86.978	26.093	6.679
	308	17.859	85.117	25.535	5.719
	318	22.936	80.886	24.266	4.231
	328	28.784	76.013	22.804	3.168
	338	32.390	73.008	21.902	2.704

TABLE 6. Effect of acid function on the efficiency and capacity of adsorption.

Adsorbent	pH	C_e , mg/L	C_{ads} , mg/L	Adsorption, %	q_e , mg/g
SAC	2	9.572	110.428	92.023	27.607
	3	13.250	106.75	88.958	26.687
	4	14.959	105.041	87.534	26.260
	5.4	15.626	104.374	86.978	26.093
	7	19.870	100.130	83.441	25.032
	9	27.921	92.079	76.732	23.019

TABLE 7. Effect of solvent using ethanol on efficiency and capacity of adsorption, using natural acid function.

Adsorbent	Water:Ethanol,%	C_e , mg/L	C_{ads} , mg/L	Adsorption, %	q_e , mg/g
SAC	0:101	15.636	104.364	86.979	26.100
	10:90	21.343	98.657	82.213	24.664
	20:80	29.986	90.014	75.011	22.503
	30:70	41.875	78.125	65.104	19.531
	40:60	58.986	61.014	50.845	15.253
	50:50	73.174	46.826	39.021	11.706
	60:40	88.291	31.709	26.424	7.927
	70:30	107.877	12.123	10.102	3.030

3.7. Effect of Solvent

Results obtained, when studying the effect of the solvent, are shown in Table 7. These results regarding the effect of the solvent indicate that the efficiency and capacity of adsorption decrease with an increase in the percentage of ethanol, which is a decrease in the

percentage of water compared to an increase in the percentage of ethanol in the mixture, which is a decrease in the dielectric constant of the solvent, as it is known that water is the most valuable solvent with its dielectric constant, which is of 80 that is higher than for ethanol. Therefore, combining it with ethanol generates solvents with a lower dielectric constant [23]. As the dielectric constant of the solvent increases, this one does the solute tendency to migrate to the surface of the adsorbent material, as opposed to molecular interactions of the solute-solute and solvent-solute types. As a result, we find that, as the solvent dielectric constant increases, its adsorption efficiency so does too.

3.8. Calculating of Thermodynamic Functions

Thermodynamic functions are one of the most important variables to consider, when studying adsorption processes. They describe the characteristics of the system being studied as well as the factors, which influence that system and the course of the adsorption process. In addition, they can reveal the type of molecular interactions, which may occur during the adsorption process and play an important role in assessing its effectiveness. The heat of adsorption can be calculated using the van't Hoff equation, which shows the relationship between temperature and the equilibrium constant:

$$K_e = K_0 e^{\frac{\Delta H}{RT}}; \quad (10)$$

here, ΔH represents the heat of adsorption, K_e represents the equilibrium constant for adsorption, and K_0 represents a constant value. Taking $\ln$ for both sides, we get the following form:

$$\ln K_e = \ln K_0 - \frac{\Delta H}{RT}. \quad (11)$$

The value of ΔH can be found by drawing the relationship between $\ln K_e$ versus the reciprocal of temperature ($1/T$), which gives a straight line with a slope equal to $(-\Delta H/R)$, and by knowing the value of the equilibrium constant for adsorption, which can be found from the ratio between concentrations of the adsorbed material remaining in the solution:

$$K_e = \frac{C_{ads}[\text{mg/L}]}{C_e[\text{mg/L}]}. \quad (12)$$

It is possible to find the value of ΔH and then the other thermodynamic functions ΔS^0 , ΔG^0 through the following equations:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_e, \quad (13)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H - T \Delta S^0, \quad (14)$$

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H - \Delta G^0}{T}. \quad (15)$$

The ΔG value indicates the change in standard free energy at each stage of adsorption, while ΔG^0 represents the zero value and free energy, if the equilibrium process remains constant. The ΔS^0 value represents the system condition at each adsorption step [24, 25].

In Figure 3, the practical data of the studied system at equilibrium are subject to the linear relationship between $\ln K_e$ and $1/T$ using the van't Hoff Eq. (11), which is inferred through the values of the correlation coefficient (R^2) for the straight line, and when looking at the values of the thermodynamic functions as well as the values of the equilibrium constants, which were clarified and listed in Table 8. It is noted, they are changed as follow.

1. The values of the equilibrium constant K_e decrease with increasing temperature for the drug that is consistent with that was found from studying the effect of temperature, namely, the efficiency of adsorption decreases with increasing temperature, indicating that

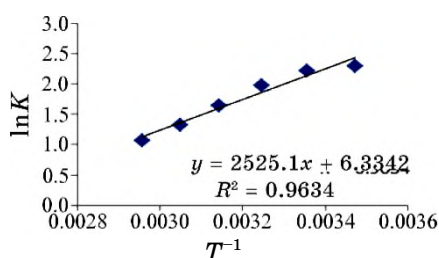


Fig. 3. Thermodynamic functions for drug adsorption.

TABLE 8. Equilibrium constants and thermodynamic functions at equilibrium.

Adsorbent material	Temperature, K	K_e	ΔG^0 , kJ·mol ⁻¹	ΔH , kJ·mol ⁻¹	ΔS^0 , J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
SAC	289	6.845	-4.605	-16.452	-41.135
	297	6.679	-4.704		-39.422
	308	5.719	-4.465		-38.918
	318	4.231	-3.813		-39.745
	328	3.168	-3.144		-40.573
	338	2.704	-2.795		-40.405

the forces responsible for the adsorption process are physical forces, as the increase in temperature leads to breakdown of them. Then, the adsorbed molecules return to the solution, and this statement is firmly supported by the value of ΔH ($-16.452 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

2. Enthalpy change ΔH calculated was of a negative sign that indicates that the adsorption process is heat emitting, while its values indicate that the forces responsible for the adsorption process are van der Waals forces, as the value obtained is less than 40 kJ/mol , which is within the energy range of physical bonds [26].

3. The negative values of ΔS^0 give an indication of the state of order in the studied system, and its values are within the certain range and are close with each other (at all temperatures). This supports that the system is of a physical nature, and that the role of entropy change is limited.

These results are supported by the values of the change in free energy ΔG^0 , as its values indicate a decrease in the spontaneity of adsorption with the increase in temperature.

3.9. Adsorption Isotherms

3.9.1. Freundlich's Isotherm

By applying Eq. (1) for this isotherm to the practical data for adsorption, by drawing the graphical relationship between $\ln q_e$ versus $\ln C_e$, and through it, the values of the Freundlich's constants (K_F , n) were calculated from the slope (n) and the cross-section (K_F) of the straight line, as shown in Fig. 4.

The results listed in Table 9 indicate that the Freundlich's isotherm equation applies to the practical data of the well-studied adsorption system through the values of the correlation coefficient close to one. The values of n within the range between 1–10 also indicate that the adsorption system is of type preferably governed by physical forces [27, 28], and this is consistent with that shown by the values of ΔH , while the values of K_F are related to the adsorption capacity, and its high values indicate the efficiency of adsorption [29].

3.9.2. Langmuir's Isotherm

When applying Eq. (2) to this model by drawing the linear relationship between C_e/q_e versus C_e , it gives a slope equal to $1/Q_{\max}$ and an intercept equal to $b^{-1}Q_{\max}$ [30], as shown in Fig. 5.

Figure 5 shows that excellent linear relationships were obtained through high correlation-coefficient value of 0.9935, and thus, a

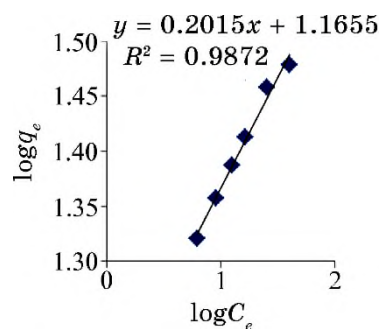


Fig. 4. Application of Freundlich's isotherm to practical data for adsorption of the studied drug.

TABLE 9. Freundlich's constants (K_F , n) and correlation coefficient obtained by applying them to practical adsorption data.

n	K_F	R^2
4.962	14.639	0.9872

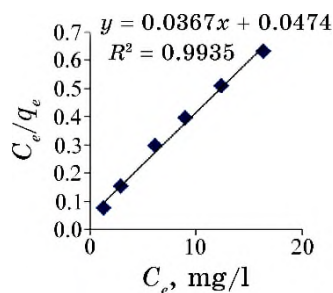


Fig. 5. Application of the Langmuir's isotherm to experimental drug adsorption data.

TABLE 10. Values of the Langmuir's constants ($Q_{\max}$, b) and the correlation coefficient.

$Q_{\max}$, mg/g	b , L/mg	R^2
27.247	1.344	0.9935

conclusion can be made that the practical results of adsorption for the systems under study showed greater agreement with this isotherm in describing the adsorption process than their application to the Freundlich's isotherm.

The value of the Langmuir's constant b , which represents the

bond strength between the molecules of the adsorbed substance on the adsorbent surface, is small. This means that the bond strength is weak that indicates that the adsorption is physical, and this supports the value of ΔH obtained from the thermodynamic study also noticing that the value of the maximum theoretical adsorption capacity ($Q_{\max}$) does not depend on the nature of the adsorbent material alone, but rather on other matters related to the nature of the adsorption system, including the nature of the adsorbed material and the aggregates associated with it, the surface area, the geometric shape, the method of its attachment to the adsorbed surface, as well as the interactions between the adsorbed molecules on the surface and the attacking ones, to compete for the remaining sites and between them on the other hand [31].

4. KINETIC STUDY

4.1. Pseudo-First Order Equation

The pseudo-first order equation model, Eq. (3), was applied by drawing the relationship between $\ln(q_e - q_t)$ versus t —the time per minute to obtain a linear relationship with the magnitude of its slope $-k_1$ and its intercept $\ln q_e$, and, through it, values of q_e and k_1 can be found.

The shape and results obtained are shown in Fig. 6 and listed in Table 11.

Comparing the practical or experimental adsorption capacity with their theoretical values, shown in Table 11, it was noted that these

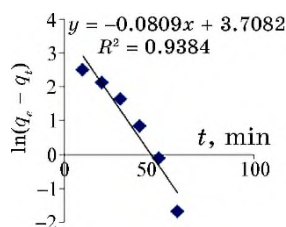


Fig. 6. Application of the pseudo-first order model to experimental drug adsorption data.

TABLE 11. Practical and theoretical pseudo-first-order velocity constants, adsorption capacity and the correlation coefficient.

$q_{e(\text{exp})}$, mg/g	$q_{e(\text{calc})}$, mg/g	k_1 , min ⁻¹	R^2
26.093	28.780	0.0809	0.9384

values are not identical and not close to each other, and the values of the correlation coefficient (R^2) are not good, as it can explain this situation as follow. It is the possibility of a kinetic application of this model at a certain stage of the adsorption process, and Langmuir's Eq. (3) cannot be applied to a large extent with practical values of adsorption because the theoretical basis assumed by this equation deviates from the practical values and the diffusion of drug molecules through the pores of activated charcoal, the initial concentration of the drug cannot be in a linear relationship with the rate of adsorption speed, despite the linear relationship given by the application of that equation.

These results represent the initial stage of the adsorption process and not at all time periods of the adsorption process; the process is fast in its beginning. In general, it can be concluded that the application of practical values for adsorption does not fully agree with the theoretical basis of the Lagergren equation for the adsorption system [32].

4.2. Pseudo-Second Order Equation

Applying pseudo-second order model to practical adsorption data by plotting the relationship between t/q_t versus time, it is also possible to use adsorption rate constant k_2 to find the initial pseudo-second-order adsorption speed (h) through Eq. (5).

The application of the pseudo-second order model gave an excellent linear relationship, which indicates that a high correlation coefficient was obtained, as shown in Fig. 7, where the condition of

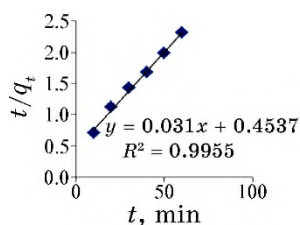


Fig. 7. Application of the pseudo-second order to experimental drug adsorption data.

TABLE 12. Rate constant and the practical and theoretical pseudo-second order adsorption capacity and correlation coefficient.

$Q_{e(\text{exp})}$, mg/g	$q_{e(\text{calc})}$, mg/g	k_2 , $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	h , $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	R^2
26.093	32.258	0.00211	1.436	0.9955

this model matching the adsorption kinetics to the practical results of adsorption was achieved through the convergence of the practical values of the adsorption capacity at equilibrium $q_{e(\text{exp})}$ with the values of $q_{e(\text{calc})}$ calculated theoretically from the intersection of the straight line of the graph. For this reason, it can be said that the practical results of adsorption are subject to the false second-order model. Within the specified time period for the adsorption process, one of the reasons [32] why the practical results of adsorption are not subject to this model may be the presence of influencing forces, which determine the rate of adsorption, such as the concentration of the adsorbent and the nature of the adsorption process, in addition to the path taken by the adsorbed-solution molecules in the process of their transfer from the solution to the surface of the adsorbent and their spread through its internal pores. As for the values of h , which is called the initial rate of adsorption, the results calculated for it and shown in Table 12 indicate that, at the higher adsorption efficiency of the drug, the surface of the adsorbed material will be occupied by the molecules of the adsorbed material faster that leads to a greater slowdown of the speed of the adsorption process. This is consistent with that observed, when studying the effect of time on adsorption efficiency [33].

4.3. Intra-Particle Diffusion Model

The implicit particle-diffusion model is applied to the practical data for adsorption by applying Eq. (6) by drawing the relationship between the values of q_t versus the square root of time. The value of C gives evidence of the thickness of the outer layer of the solution boundaries and its effect, as a high value of C indicates that this class has a greater influence [34].

The mechanics of the adsorption process can occur in three steps: first, the transfer of the adsorbed molecule from its location in the solution to the surface of the adsorbent after overcoming all the interfacial forces, which hinder its movement in the solvent; its association with the active sites on the adsorbent surface; and finally, its spread through the internal pores of the adsorbent surface.

The mechanism of implicit molecular diffusion will be the only mechanism guiding the adsorption process, only when drawing the relationship between q_t versus $t^{1/2}$ gives a straight line passing through the origin. Since this does not happen, this indicates that the process of implicit molecular diffusion plays an important role in the process of removing the drug from its aqueous solutions using activated charcoal. However, the experimental results suggest that it is not the only mechanism controlling the drug adsorption, as shown in the results obtained in Fig. 8 and Table 13.

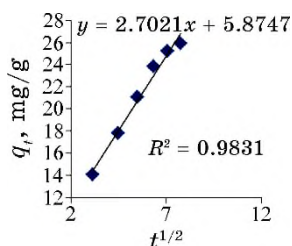


Fig. 8. Application of the implicit molecular-diffusion model to practical drug adsorption data.

TABLE 13. Values of implicit molecular-diffusion constants and correlation coefficient.

C_i , mg/L	K_{diff} , $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$	C , mg/g	R^2
120	2.7021	5.8747	0.9831

5. CONCLUSIONS

Dry or wet sawdust, which is the waste of wood industries, most importantly furniture for homes and government institutions, causes environmental pollution and detracts from the beauty and cleanliness of nature. Therefore, through this study, we tried to convert it into a material that benefits the general economy of any country by producing activated nanocarbon (of 20–100 nm) compounds in the form of industrial activated charcoal. Comparison of the two carbons showed that the nanocarbon prepared in this study was highly efficient in removing pharmaceutical pollutants, especially, expired drugs, which contain the substance (chlorpheniramine), more than the commercial charcoal used in the markets and prepared by traditional methods.

ACKNOWLEDGEMENTS

Authors would like to thank the University of Mosul, College of Science, as well as Mr. Faris M. Alhamadany (MSc. Phys., University of Newcastle (U.K.), ‘Work in Nineveh Medicine College, Iraq’) and Mr. Alaa Mohammed (New York Times, correspondent) for editing and reviser of the language.

REFERENCES

1. V. Pravdić, *Science of the Total Environment Journal*, **171**, No. 3: 265

- (1995); [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(95\)04694-8](https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04694-8)
2. J. P. Sumpter, *Journal of Physical and Engineering Sciences*, **367**, No. 1904: 3877 (2009); <https://doi.org/10.1098/rsta.2009.0106>
 3. M. T. Khan, I. A. Shah, I. Ihsanullah, M. Naushad, S. Ali, S. H. A. Shah, and A. W. Mohammad, *Journal of Water Process Engineering*, **41**, No. 8: 101990 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.101990>
 4. A. S. Khan, A. Anavkar, A. Ali, N. Patel, and H. Alim, *Biosciences Biotechnology Research Asia*, **18**, No. 1: 9 (2021); <http://dx.doi.org/10.13005/bbra/2893>
 5. M. A. Al-Ghouti and D. A. Da'ana, *Journal of Hazardous Materials*, **393**, No. 2: 122383 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>
 6. A. L. Myers and P. A. Monson, *Adsorption Journal*, **20**: 3591 (2014); <https://doi.org/10.1007/s10450-014-9604-1>
 7. C. Moreno-Castilla, *Carbon Journal*, **42**, No. 1: 83 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.09.022>
 8. L. X. Liu and J. D. Litster, *Powder Technology Journal*, **74**, No. 3: 259 (1993); [https://doi.org/10.1016/0032-5910\(93\)85034-7](https://doi.org/10.1016/0032-5910(93)85034-7)
 9. G. G. Granqvist and R. A. Buhrman, *Journal of Applied Physics*, **47**, No. 5: 2200 (1976); <https://doi.org/10.1063/1.322870>
 10. R. L. Tseng, F. C. Wu, and R. S. Juang, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **41**, No. 6: 661 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2010.01.014>
 11. V. K. Gupta, S. Agarwal, A. K. Bharti, and H. Sadegh, *Journal of Molecular Liquids*, **230**: 667 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.01.083>
 12. F. Rassaei, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **54**, No. 15: 2059 (2023); <https://doi.org/10.1080/00103624.2023.2211116>
 13. S. Svilović, D. Rušić, and A. Bašić, *Desalination*, **259**, Nos. 1–3: 71 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.033>
 14. P. S. Pauletto, G. L. Dotto, and N. P. G. Salau, *Chemical Engineering Research and Design*, **157**: 182 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.02.031>
 15. E. Asuquo, A. Martin, P. Nzerem, F. Siperstein, and X. Fan, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **5**, No. 1: 679 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.12.043>
 16. S. De Gisi, G. Lofrano, M. Grassi, and M. Notarnicola, *Sustainable Materials and Technologies*, **9**, No. 5: 10 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2016.06.002>
 17. M. A. Al-Ghouti, J. Li, Y. Salamh, N. Al-Laqtah, G. Walker, and M. N. Ahmad, *Journal of Hazardous Materials*, **176**, No. 1: 10 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.059>
 18. X. Li, L. Zhang, Z. Yang, P. Wang, Y. Yan, and J. Ran, *Separation and Purification Technology*, **235**: 116213 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116213>
 19. Mustafa T. Yagub, Tushar Kanti Sen, and H. M. Ang, *Water, Air & Soil Pollution*, **223**: 5267 (2012); <https://doi.org/10.1007/s11270-012-1277-3>
 20. G. T. Tee, X. Y. Gok, and W. F. Yong, *Environmental Research*, **212**: 113248 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113248>
 21. M. K. Uddin and A. Nasar, *Scientific Reports*, **10**, No. 1: 7983 (2020); <https://doi.org/10.1038/s41598-020-64745-3>

22. V. Fierro, V. Torné-Fernández, D. Montané, and A. Celzard, *Microporous and Mesoporous Materials*, **111**, No. 3: 276 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.08.002>
23. F. Fanari, G. Muntoni, C. Dachena, R. Carta, and F. Desogus, *Energies*, **13**, No. 18: 4861 (2020); <https://doi.org/10.3390/en13184861>
24. É. C. Lima, M. H. Dehghani, A. Guleria, F. Sher, R. R. Karri, G. L. Dotto, and H. N. Tran, *Green Technologies for the Defluoridation of Water* (Elsevier: 2021), pp. 41–88; <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85768-0.00004-X>
25. X. You, R. Zhou, Y. Zhu, D. Bu, and D. Cheng, *Journal of Hazardous Materials*, **430**: 128445 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128445>
26. A. Kokalj, *Corrosion Science*, **196**: 109939 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109939>
27. P. Pourhakkak, A. Taghizadeh, M. Taghizadeh, M. Ghaedi, and S. Haghdoust, *Interface Science and Technology* (Elsevier: 2021), vol. **33**, p. 1; <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818805-7.00001-1>
28. R. S. Liu, X. D. Shi, C. T. Wang, Y. Z. Gao, S. Xu, G. P. Hao, and A. H. Lu, *Chem. Sus. Chem.*, **14**, No. 6: 1428 (2021); <https://doi.org/10.1002/cssc.202002677>
29. M. Y. Choi, C. G. Lee, Y. M. Yoon, and S. J. Park, *Applied Organometallic Chemistry*, **7**, No. 3: 672 (2024); <https://doi.org/10.1002/aoc.7672>
30. S. T. Al-Asadi, F. F. Al-Qaim, H. F. S. Al-Saedi, I. F. Deyab, H. Kamyab, and S. Chelliapan, *Environmental Monitoring and Assessment*, **195**, No. 6: 676 (2023); <https://doi.org/10.1007/s10661-023-11334-2>
31. S. Gao, S. Zhao, X. Tang, Y. Wang, and H. Yi, *Fuel*, **359**: 130394 (2024); <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130394>
32. X. Zhu, Z. Wang, J. Ren, N. AlMasoud, Z. M. S. El-Bahy, T. Alomar, and X. Guo, *Advanced Composites and Hybrid Materials*, **6**, No. 5: 169 (2023); <https://doi.org/10.1007/s42114-023-00731-3>
33. M. S. Kazemi and A. Sobhani, *Arabian Journal of Chemistry*, **16**, No. 6: 104754 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.104754>

PACSnumbers: 61.43.Gt, 62.20.Qp, 62.23.Pq, 81.05.Rm, 81.07.Wx, 81.20.Ev, 81.70.Bt

Study of the Effect of Adding Nanocarbon on the Mechanical Properties of Aluminium Pistons Using the Powder-Metallurgy Method

Shahad Mozar Sameen and Ibrahim Khalaf Salman

*College of Education for Pure Sciences,
Department of Physics,
Tikrit University,
Tikrit, Iraq*

In this work, aluminium is combined with carbon nanomaterials to enhance the mechanical properties of aluminium–carbon alloys, using powder-metallurgy technology. The powders are mixed in specific weight ratios and varying reinforcement concentrations, with aluminium serving as the base material and carbon nanomaterials as the reinforcement. These powders are pressed into moulds with a diameter of 10 mm, producing six samples of aluminium–carbon-alloy compacts. The mechanical properties of the prepared samples, such as hardness, porosity, and density, are studied. The best hardness value achieved is of 32.5 g/mm². As observed, porosity increases with the reinforcement content after the second sample, while reinforcement content inversely affects both bulk and apparent densities, decreasing them as the reinforcement content is increased.

У даній роботі алюміній було поєднано з вуглецевими наноматеріалами для поліпшення механічних властивостей алюмінійово-вуглецевих ступів за допомогою технології порошкової металургії. Порошки змішували у певних вагових співвідношеннях і з різною концентрацією армування, причому алюміній служив основним матеріалом, а вуглецеві наноматеріали — арматурою. Ці порошки пресували у форми діаметром у 10 мм, одержуючи шість зразків компактних заготовок зі стопу алюміній–вуглець. Було досліджено механічні властивості підготовлених зразків, такі як твердість, пористість і густина. Найліпше досягнуте значення твердості становило 32,5 г/мм². Було відзначено, що пористість збільшувалася зі збільшенням вмісту арматури після другого зразка, тоді як вміст арматури впливав обернено як на об'ємну, так і на видиму густину, зменшуючи їх зі збільшенням вмісту арматури.

Key words: aluminium, nanocarbon, density, porosity, hardness, powder metallurgy, sintering.

Ключові слова: алюміній, нановуглець, густина, пористість, твердість, порошкова металургія, спікання.

(Received 17 December, 2024; in revised form, 22 December, 2024)

1. INTRODUCTION

Composite materials are composed of two or more materials combined together. One of these materials is called the matrix, which typically has a lower density, such as aluminium or titanium. The other is the reinforcement, which may consist of particles, filaments, or fibres. Composite materials exhibit superior mechanical properties and higher performance compared to individual materials used alone [1]. This makes them suitable for a wide range of engineering applications, including automotive, machinery, military tools, shipbuilding, aerospace, and more [2, 3]. These materials are characterized by their lightweight, high strength [4, 5], thermal stability, thermal conductivity, hardness, and low thermal-expansion coefficient [6, 7].

Various metals, such as copper, magnesium, aluminium, and titanium, are commonly used as matrix materials in metal-matrix composites (MMCs) [8]. Among these, aluminium-based MMCs are the most widely used [9] due to their high hardness, excellent damping capabilities, outstanding thermal management properties, lightweight nature, and good corrosion resistance [10]. Aluminium-based MMCs find applications in diverse fields such as lightweight designs (*e.g.*, in automotive, aerospace, railways, marine industries, and aircraft), high-temperature components (*e.g.*, pistons, cylinders, bearings, and connecting rods), electronic and thermal management packaging, and electrical and thermal transport systems [11].

Both micro- and nanoscale reinforcement materials are utilized in various applications. Common examples of microscale reinforcements include AlN, Al₂O₃, SiC, ZrO₂, Si₃N₄, TiB₂, and Y₂O₃. Similarly, nanoscale reinforcements include carbon nanomaterials, SiC nanoparticles, ZrO₂ nanoparticles, and fullerenes [12]. Microscale reinforcements in aluminium-based materials improve the mechanical properties of composites. However, further enhancement in strength can be achieved by reducing the reinforcement size to the nanoscale. Nanoscale reinforcements interact more effectively at the interface with the matrix material. When aluminium is reinforced with nanomaterials, it results in significant improvements in properties such as ultimate tensile strength, yield strength, and Young's modulus [13].

Aluminium-matrix composites (AMCs) are produced, using various manufacturing processes such as powder metallurgy, spark

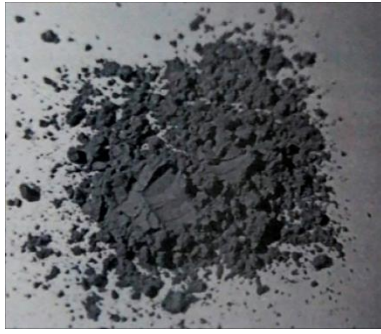


Fig. 1. Aluminium powder.



Fig. 2. Nanocarbon powder.

plasma sintering (SPS), stir casting, friction stir processing, and severe plastic deformation [14].

Powder metallurgy is a simple and cost-effective method that has proven effective in uniformly dispersing reinforcements within the aluminium matrix, as well as enhancing the mechanical properties of the composite [15].

2. PRACTICAL ASPECTS

2.1. Raw Materials

Aluminium powder: a 100-g aluminium powder with a purity of (99.1%), sourced from Thomas Baker (India), as shown in Fig. 1. Carbon nanomaterial: a 50-g carbon nanomaterial with a purity of (99.5%), obtained from (Avonchem UK), as shown in Fig. 2.

2.2. Procedure: Preparation of the Mixture

The mixture proportions were calculated based on the volumetric ratio of each component, considering the density difference between aluminium and carbon nanomaterials. A Sartorius analytical balance (Japan-made) with an accuracy of 0.0001 g was used for weighing, as shown in Fig. 3.

A 2-g sample was prepared for each compact as shown in Fig. 4 and distributed as detailed in Table 1.

2.3. Mixing Process

The measured quantities were placed in an agate mortar as shown in Fig. 5 and thoroughly mixed to achieve a homogeneous blend.



Fig. 3. A sensitive balance for measuring masses of samples.



Fig. 4. Compressed after pressing.

TABLE 1. The compresses and the percentage of each element in them.

Samples	<i>m, g</i>	
	Al	C
1	2	0.0
2	1.9	0.1
3	1.8	0.2
4	1.7	0.3
5	1.6	0.4
6	1.5	0.5

3. COMPACTION

The samples were formed by pressing the mixture, using uniaxial pressing at a force of 8 tons for 5 min. A hardened steel die as shown in Fig. 6 was used for this purpose.

4. TESTING METHODS

4.1. Hardness Testing

The Vickers microhardness test was conducted in a French METKON hardness device located at Tikrit University, College of Engineering, and shown in Fig. 7, which consists of an implantation tool, which is a pointed microscopic head in the shape of a square-base diamond pyramid, the levels of which intersect at the top at an angle of 136° , where the piston is fixed under this tool. A load of 500 g is applied for a time of 5 sec. The Vickers hardness number is calculated by measuring the lengths of the two diameters, d_1 , d_2 , and their average value, d_{av} , and applying the following relationship



Fig. 5. An agate mortar for grinding.



Fig. 6. Solid steel mould.



Fig. 7. Vickers hardness meter.

[16]:

$$HV = \frac{2P \sin(136^\circ/2)}{d_{av}} = 1.854 \frac{P}{d_{av}}, \quad (1)$$

where HV is Vickers hardness, P is applied pressure [N], d_{av} is average diameter of the mark. The hardness was taken at different areas such as the edges and the centre to obtain an approximate value for the hardness rate in units of $[g/mm^2]$.

4.2. Apparent and Bulk Densities

The compacts were immersed in distilled water at room temperature for 24 hours. After immersion, they were removed, and any remaining surface water was wiped off. The saturated weight (W_s) was recorded. The samples were then suspended and submerged in distilled water, using a sensitive suspension balance located in the College of Education, University of Tikrit, to measure the suspended weight (W_i). Using the dry weight (W_d) and suspended weight (W_i), the apparent density (ρ_a) and bulk density (ρ_b) were calculated, using the following formulas [17, 18]:

$$\rho_a = \frac{W_d}{W_d - W_i} \rho_w, \quad (2)$$

$$r_b = \frac{W_d}{W_s - W_i} \rho_w, \quad (3)$$

where ρ_a is apparent density [g/cm^3], ρ_w is water density of $1000 \text{ g}/\text{cm}^3$, W_d is dry weight of the sample [g], W_i is suspended weight of the sample [g], ρ_b is bulk density [g/cm^3], W_s is saturated weight of the sample [g].

4.3. Apparent and True Porosity

Porosity was evaluated using the Archimedes principle. The dry weight (W_d) was recorded, followed by immersion in distilled water for 24 hours to measure the saturated weight (W_s). The samples were then suspended in distilled water to measure the suspended weight (W_i). Apparent porosity (A.P.) and true porosity (T.P.) were calculated as follows [19]:

$$A.P. = \frac{W_s - W_d}{W_s - W_i} \cdot 100\%, \quad (4)$$

$$T.P. = \frac{\rho_a - \rho_b}{\rho_a} \cdot 100\%. \quad (5)$$

5. RESULTS AND DISCUSSION

5.1. Vickers Hardness

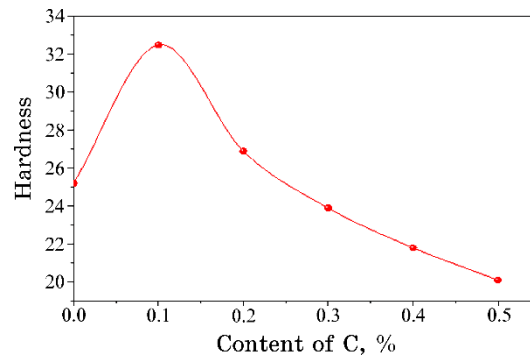
The hardness values for the compacted samples with varying carbon nanomaterial content are shown in Table 2 and Fig. 8. The highest Vickers hardness value of $32.5 \text{ g}/\text{mm}^2$ was achieved by sample 2 with a carbon content of 0.1 g . Hardness decreases as the carbon content increases beyond 0.1 g , with the lowest value of $20.1 \text{ g}/\text{mm}^2$ observed for sample 6 (with 0.5 g carbon content). This decrease in hardness is attributed to the reduced base-material content, the formation of new phases during mixing and compaction, and increased interfacial surface area due to added reinforcement.

5.2. Apparent and True Porosity

Table 3 shows the nanocarbon content and the apparent and true porosity values for the compressed samples. The lowest porosity

TABLE 2. Hardness values and carbon content in the samples.

No. of samples	Content of C, g	Hardness, g/mm ²
1	0	25.2
2	0.1	32.5
3	0.2	26.9
4	0.3	23.9
5	0.4	21.8
6	0.5	20.1

**Fig. 8.** Hardness curve as a function of carbon content in the samples.

value is for the second sample, as the proportion of reinforced nanocarbon constituted 0.1 g of the compressed mass. We also notice an increase in the apparent and true porosity values with the increase in the reinforcement content. The highest porosity value was for the sixth sample.

Figure 9 shows the apparent and true porosity curves as a function of the change in the reinforcement content in the compressed samples. We also notice that the true porosity is slightly higher than the apparent porosity. The clear increase in the ratio of the true and apparent porosities is attributed to the improvement of the adhesion between the base metal and the reinforcement particles.

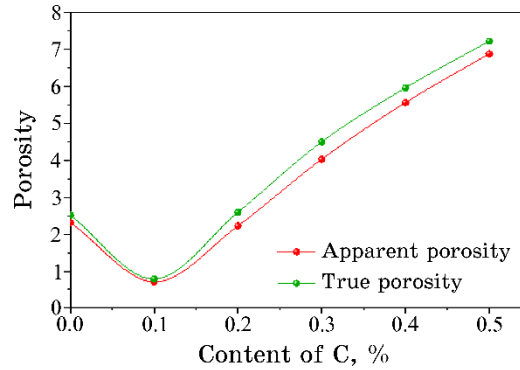
5.3. Apparent and Bulk Density

Table 4 shows the nanocarbon content and the apparent density and bulk density values of the compressed samples. The highest density value is for the second sample. We also notice that the density values decrease with increasing the reinforcement content. The lowest density value was for the sixth sample.

Figure 10 shows the apparent density and bulk density curves as

TABLE 3. Porosity values and carbon content in the samples.

No. of samples	Content of C, %	Apparent porosity	True porosity
1	0	2.31	2.51
2	0.1	0.71	0.79
3	0.2	2.22	2.59
4	0.3	4.02	4.49
5	0.4	5.55	5.95
6	0.5	6.87	7.21

**Fig. 9.** Porosity curves as functions of carbon content in the samples.

functions of the change in reinforcement content in the compressed samples. We also notice that the apparent density is slightly higher than the bulk density, and the density curves change in an opposite manner to the change in the porosity curves.

6. CONCLUSIONS

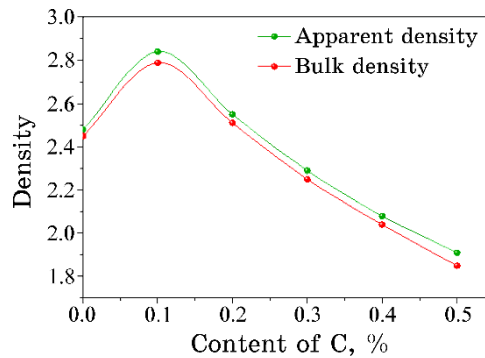
This study showed that the mechanical properties of aluminium can be changed by adding nanocarbon as a reinforcement material at ratios of 0.1 g from the previous ratio to obtain six samples using the powder-metallurgy method.

It was found that the hardness increases, when sample is reinforced with a small percentage of carbon, and then begins to decrease with the increase of the reinforcement material, while the apparent porosity and true porosity increase at the lowest percentage of reinforcement and then begin to increase with the increase of the reinforcement-material content.

It was also found that the apparent density and volume density curves behave in the opposite direction to the porosity curves.

TABLE 4. Density values and carbon content in the samples.

No. of samples	Content of C, %	Apparent density	Bulk density
1	0	2.48	2.45
2	0.1	2.84	2.79
3	0.2	2.55	2.51
4	0.3	2.29	2.25
5	0.4	2.08	2.04
6	0.5	1.91	1.85

**Fig. 10.** Density curves as functions of carbon content in the samples.

REFERENCES

1. K. Velavan and K. Palanikumar, *Applied Mechanics and Materials*, **766**: 293 (2015); <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.766-767.293>
2. A. Jamwal, P. Prakash, D. Kumar, N. Singh, K. Sadasivuni, K. Harshit, and P. Gupta, *Journal of Composite Materials*, **53**, No. 18: 2545 (2019); <https://doi.org/10.1177/0021998319832961>
3. A. Saxena, N. Singh, D. Kumar, and P. Gupta, *Materials Today: Proceedings*, **4**, No. 4: 5561 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.013>
4. D. J. Woo, F. C. Heer, L. N. Brewer, J. P. Hooper, and S. Osswald, *Carbon*, **86**: 15 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.01.010>
5. H. Kwon, G. G. Lee, S. G. Kim, B. W. Lee, W. C. Seo, and M. Leparoux, *Materials Science and Engineering A*, **632**: 72 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.02.057>
6. V. I. Titov, L. V. Tarasenko, A. N. Utkina, and A. B. Shal'kevich, *Inorganic Materials*, **52**: 1461 (2016); <https://doi.org/10.1134/S0020168516150164>
7. Pallav Gupta, Devendra Kumar, Om Parkash, and A. K. Jha, *Bulletin of Materials Science*, **36**: 859 (2013); <https://doi.org/10.1007/s12034-013-0545-1>
8. J. Wang, X. Zhang, N. Zhao, and C. He, *Journal of Materials Science*, **54**, No. 7: 5498 (2019); <https://doi.org/10.1007/s10853-018-03245-2>
9. Mary A. Awotunde, Adewale O. Adegbenjo, Babatunde A. Obadele, Moses

- Okoro, Brendon M. Shongwe, and Peter A. Olubambi, *Journal of Materials Research and Technology*, **8**, No. 2: 2432 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.01.026>
10. Afsaneh Dorri Moghadam, Benjamin F. Schultz, J. B. Ferguson, Emad Omrani, Pradeep K. Rohatgi, and Nikhil Gupta, *JOM*, **66**: 872 (2014); <https://doi.org/10.1007/s11837-014-0948-5>
 11. Karthikeyan Lakshmanan, Pitchipoo Pandian, Rajakarunakaran Sivaprakasam, and Kathiravan Sundaram, *Mechanics of Advanced Composite Structures*, **12**, No. 1: 25 (2025); <https://doi.org/10.22075/mac.2024.32547.1589>
 12. Shakil Hossain, MD Mamunur Rahman, Devesh Chawla, Alip Kumar, Prem Prakash Seth, Pallav Gupta, Devendra Kumar, Rajeev Agrawal, and Anbesh Jamwal, *Materials Today: Proceedings*, **21**: 1458 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.10.089>
 13. Udaya Devadiga, Sunil Kumar Shetty, and Peter Fernandes, *Materials Today: Proceedings*, **22**: 2247 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.345>
 14. V. Chak, H. Chattopadhyay, and T. L. Dora, *Materials and Manufacturing Processes*, **36**, No. 11: 1219 (2021); <https://doi.org/10.1080/10426914.2021.1914845>
 15. Bowen Xiong, Kang Liu, Wei Xiong, Xiang Wu, and Jiayi Sun, *Journal of Alloys and Compounds*, **845**: 156282 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156282>
 16. M. M. Mawat, A. M. Alattar, A. N. Mohamed, and J. F. Odah, *International Scientific Congress of Pure, Applied and Technological Sciences (MINAR Congress)*, **11**: 28 (2024); <http://dx.doi.org/10.47832/MinarCongress11-3>
 17. Sarojrani Pattnaik, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, **93**: 6919 (2017); <https://doi.org/10.1007/s00170-017-0559-8>
 18. R. H. Al-Saqa, I. K. Jassim, and M. M. Uonis, *Ochrona przed Korozjq*, **8**: 243 (2023); [doi:10.15199/40.2023.8.3](https://doi.org/10.15199/40.2023.8.3)
 19. Moustafa M. Mohammed, Elsayed M. Elsayed, Omya A. El-Kady, Naser A. Alsaleh, Ammar H. Elsheikh, Fadl A. Essa, Mahmoud Ahmadein, and Joy Djuansjah, *Coatings*, **12**, No. 3: 409 (2022); <https://doi.org/10.3390/coatings12030409>

PACS numbers: 61.05.cp, 68.43.Mn, 81.05.uj, 82.60.Hc, 82.60.Qr, 82.70.Kj, 83.80.Iz

Thermodynamic Study of the Adsorption of Amaranth Dye on the Surface of a New Activated Nanocarbon Prepared From Petroleum Sources

Muslim Amin Hassan¹, Ahmed Saeed Othman¹,
and Ammar Ahmed Hamdoon²

¹*College of Education for Pure Sciences,
Department of Chemistry,
Tikrit University,
Tikrit, Iraq*

²*College of Education for Pure Sciences,
Department of Chemistry,
Mosul University,
Mosul, Iraq*

In this study, an activated-nanocarbon model is prepared from petroleum-based sources represented by the Qayyarah asphalt. This asphalt is treated with an aliphatic resin symbolized by C_5 in different proportions and in the presence of sulphur. The optimum conditions for the reaction are determined by means of the coefficients using several temperatures, times and sulphur ratios. The study shows that the optimum conditions for the reaction are with the coefficients at 250°C, 2% sulphur, and a time of three hours that is determined by calculating the asphaltenes' ratio. The best model is taken and treated with different distillation processes, both regular and synchronous ones, and then, the distillation-processing waste is taken and treated with potassium hydroxide in proportion of 2.5:1 (raw material:potassium hydroxide) at a temperature of $550 \pm 50^\circ\text{C}$ for three hours. After that, the resulting nanocarbon material is taken and purified from impurities and base by several processes. The resulting nanocarbon material is taken and its effectiveness is determined by measuring its ability to adsorb the iodine from its aqueous solution, *i.e.*, which is known as the iodine number as a rapid measure of the internal surface area. This research includes the process of removing amaranth dye from its aqueous solution, and the research includes determining the optimal conditions for the adsorption process by studying the factors affecting the adsorption efficiency, which shows that the ideal weight of the prepared activated nanocarbon is of 0.3 g at a concentration of $7 \cdot 10^{-5}$ M and that the reaction equilibrium time is of 70 min. The practical data are applied to models of

different isotherms, such as Langmuir's, Freundlich's, and Temkin's isotherms, at different temperatures for the purpose of using them in calculating the thermodynamic functions. The thermodynamic functions show that the adsorption system is of the physical endothermic type, as indicated by the positive ΔH values, and that the adsorption process occurs automatically, as indicated by the negative ΔG^0 values, and the adsorption system become more random; due to the ionization of dyes, which are salts of sodium ions, this is indicated by the positive values of ΔS^0 .

У цьому дослідженні було виготовлено модель активованого нановуглецю з джерел на основі нафти, представлених асфальтом з Кайяри. Асфальт був оброблений аліфатичною смолою, позначеною як C_5 , у різних пропорціях й у присутності сірки. Оптимальні умови для реакції було визначено за допомогою коефіцієнтів для кількох температур, часу та пропорцій сірки. Дослідження показало, що оптимальними умовами для реакції є з коефіцієнтами за 250°C , 2% сірки та три години часу. Це було визначено шляхом розрахунку пропорцій асфальтенів. Найліпший модель було обрано й оброблено різними процесами дистиляції, як звичайними, так і синхронними, а потім відходи процесу дистиляції було взято й оброблено гідроксидом Калію у пропорції 2,5:1 (сировина:гідроксид Калію) за температури у $550 \pm 50^\circ\text{C}$ упродовж трьох годин. Після цього одержаний нановуглецевий матеріал було очищено від домішок та основи за допомогою кількох процесів. Одержаний нановуглецевий матеріал було взято, а його ефективність було визначено шляхом мірвання його здатності адсорбувати йод з його водного розчину, тобто так званого йодного числа, яке є оперативним показником площі внутрішньої поверхні. Це дослідження включало процес видалення амарантового барвника з його водного розчину, а також дослідження включало визначення оптимальних умов для процесу адсорбції шляхом вивчення чинників, які впливають на ефективність адсорбції; це показало, що ідеальна вага підготовленого активованого нановуглецю становить 0,3 г за концентрації у $7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, а рівноважний час реакції становить 70 хв. Практичні дані було застосовано до моделей різних ізо-терм, таких як Ленгмюрові, Фройндлішові та Темкінові ізо-терми, за різних температур з метою використання їх для розрахунку термодинамічних функцій. Термодинамічні функції показали, що адсорбційна система є фізичного ендотермічного типу, на що вказують позитивні значення ΔH , і що процес адсорбції відбувається автоматично, на що вказують негативні значення ΔG^0 , причому адсорбційна система стає більш випадковою; через йонізацію барвників, які є солями йонів Натрію, це було продемонстровано позитивними значеннями ΔS^0 .

Key words: activated nanocarbon, aliphatic resin, Qayyarah asphalt, amaranth pigment, thermodynamic functions.

Ключові слова: активований нановуглець, аліфатична смола, асфальт Кайяри, амарантовий пігмент, термодинамічні функції.

(Received 23 January, 2025)

1. INTRODUCTION

Water pollution has become a global problem now, and there is a constant need for water resources policy assessment to address this problem; water pollution causes the death of 14 000 people every day in the world, and the problem of water pollution faces both developed and developing countries, as water quality is affected by many factors, such as rainfall, climate, soil type, vegetation, geology, soil conditions, groundwater, and human activities [1].

Activated nanocarbon refers to a wide range of nanocarbonized materials with a high degree of porosity and high surface area. Activated nanocarbon has many applications in the environment and industry in the field of removing, recovering, separating, and modifying various compounds in the liquid and gaseous phases. Activated nanocarbon prepared using potassium hydroxide has a high surface area and better efficiency than sodium hydroxide in various applications [2].

The use of nanocarbon dates back to 3750 B.C. to reduce copper (Cu), zinc (Zn), and tin (Sn) ores in the manufacture of bronze by the Egyptians and Sumerians. In 157 A.D., plant and animal-based nanocarbons were used to treat a wide range of diseases [3].

Liang and his colleagues a series of activated nanocarbon models from asphalt for adsorption of ethane and ethylene. The results showed that the models prepared at 800°C and KOH:asphalt ratio = 4 showed a high surface area through BET measurements. It amounted to 3111 m²/g and its pore volume was of 1.92 cm³/g. The prepared activated nanocarbon showed higher adsorption of C₂H₆ over C₂H₄ [4].

Javed and his group were able to synthesize a porous activated nanocarbon with a high surface area derived from low-cost asphalt (AS) and study its efficiency in adsorption of bisphenol A (BPA), a common endocrine disrupting chemical (EDC) in wastewater and natural water. The results generally showed that AS is a highly efficient adsorbent for removing EDC for water purification and can be adopted in drinking water treatment and wastewater polishing [5].

Han *et al.* prepared an effective nanocarbon-based adsorbent using asphaltenes from asphalt rocks. They took asphaltenes from natural asphalt rocks in Indonesia as raw materials to prepare a microporous nanocarbon material through pyrolysis < 500°C and potassium-hydroxide activation processes. The optimum activation conditions were obtained at a potassium hydroxide:charcoal ratio of 3:1 and 800°C for 30 min. Additional adsorption tests indicated that the adsorption of methylene blue on the porous nanocarbon material is monolayer adsorption. The maximum adsorption capaci-

ty was determined at 556 mg/g, which is much higher than some commercial activated nanocarbons. It is also noted that the adsorption kinetics follow the pseudo-second-order model. These results indicate that asphaltenes-derived nanocarbons will be promising and effective adsorbents [6].

Wang *et al.* prepared magnetic asphalt-based activated nanocarbon in one-step with high specific surface area and adsorption performance of methylene blue. The results showed that the nanocarbon had a micromedium porous structure, the adsorption reaction results were endothermic and spontaneous, the Langmuir's isotherm model was applied to it, and the reaction order was pseudo-second order [7].

Gorbunova *et al.* chose a simple method to predict and guide the porous structure of activated nanocarbon derived from petroleum asphalt.

In the present work, the correlation between the structural and adsorption properties of asphalt-based porous nanocarbon and the nanocarbonization temperature was found. In addition, the optimum nanocarbonization temperature was determined, and the reasons for the effect of nanocarbonization temperature on the main structural properties of activated nanocarbon were investigated. Nanocarbonization temperature of 500–600°C for petroleum asphalt was found to be optimal for further activation. Potassium-hydroxide activation of nanocarbonized petroleum asphalt at 500–600°C provides small porous nanocarbon with high surface area [8].

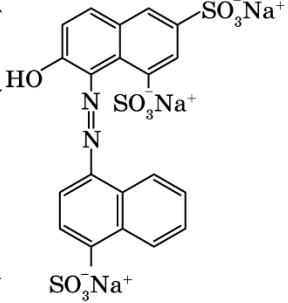
The presence of dyes in water has unusual effects on human life, given the large global consumption of dyes from the food, cosmetics, textile and pharmaceutical sectors, which reaches 1.000.000 tons worldwide. The complex structures of dyes consisting of aromatic rings linked to different functional groups with a π -electron can absorb light in the spectral range of 380–700 nm [9].

Toxic wastes containing azo dyes are discharged from various industries, negatively affecting water resources, soil fertility, aquatic organisms and the health of the ecosystem. It has toxic and lethal effects, causes mutations and cancer in aquatic organisms and animals, is not easily biodegradable under natural conditions and is not usually removed from wastewater by conventional wastewater treatment systems. Benzidine-based dyes have long been recognized as carcinogenic to the human bladder and tumorigenic [10].

Amaranth Dye. Amaranth dye has been evaluated several times by the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives in 1972, 1975, 1978 and 1984 and by the Scientific Committee on Food of the European Union (SCF) in 1976, 1979 and 1983.

Studies in rodents indicate that amaranth is poorly absorbed (2.8% in rats) after oral administration; therefore, the majority

TABLE 1. Amaranth and its chemical composition.

Name	Structure	M , g·mol ⁻¹	Melting point, °C	$\lambda_{\max}$, nm	Colour
Sodium 7-hydroxy-8-((4-sulfonatophthalen-1-yl)diazenyl)naphthalene-1,3-disulfonate (E 123)		604.47	120	524	red

remains in the intestinal content [11, 12].

2. PRACTICAL PART

First: Treatment of Qayyarah Asphalt with Additives. A known weight of Qayyarah asphalt was taken and treated with different proportions of C_5 resin in the presence of sulphur at a temperature range between 200–300°C, as the optimal conditions for the treatment process were determined.

Second: Separation of Asphaltenes. One gram of the original asphalt, modified asphalt and the treated asphalt was taken and dissolved in 40 ml of petroleum ether at 60–80°C and the mixture was shaken for three hours in an ice bath; then, the sample was filtered and washed with distilled water several times until the result of the washing process became colourless. The asphaltenes were dried and weighed, and then, their percentage was calculated.

Third: Preparation of the Raw Material for the Preparation of Activated Nanocarbon. A very good sample obtained in terms of asphaltenes' content was taken, and regular and vacuum distillation processes were carried out on it in order to increase the nanocarbon mass of the raw material.

Fourth: Preparation of Activated Nanocarbon. The material resulting from step (second) was taken and treated with potassium hydroxide at a ratio of 1:2.5 (waste:potassium hydroxide) at a temperature degree of 550–600°C for three hours.

The nanocarbon material was then cooled and washed with distilled water several times until neutralization, then treated with a 5% hydrochloric acid solution by thermal sublimation for two

hours. The nanocarbon material was cooled, then filtered and washed with distilled water several times until neutralization, then dried and stored with a particle size of 150 μm , thus, making it ready to measure its effectiveness.

Fifth: Determining the Effectiveness of Activated Nanocarbon. A: Iodine Adsorption from Its Aqueous Solution. One gram of the prepared activated nanocarbon was taken and placed in a conical flask with a capacity of 250 ml, and 100 ml of iodine solution with a concentration of 0.1 N was added. The mixture was shaken for half an hour, and then, the dye solution was separated by filtration, taking care to neglect 20 ml of the solution at the beginning of the filtration to avoid the effect of the adsorption of the filter paper on the dye solution as well as the calibration process.

To complete the measurement, 50 ml of iodine solution was taken and titrated with sodium thiosulphate aqueous at a concentration of 0.1 N, using starch as a reagent medium, where the volume of thiosulphate used was calculated for the purpose of calculating the iodide adsorbed by the prepared activated nanocarbon, according to the relationships:

$$X = A - 2.2B \text{ [ml of thiosulphate used]}, \quad (1)$$

$$A = 12693N_1, \quad (2)$$

$$B = 126.93N_2; \quad (3)$$

X is weight of iodine adsorbed [in mg] by the activated nanocarbon, N_1 and N_2 are standard of iodine solution and standard of sodium thiosulphate, respectively (0.1 N).

The iodine number [13] is calculated through the equation

$$I.N. = X/MD, \quad (4)$$

where X is weight of nanocarbon used, D is correction factor.

Making a Calibration Curve and Finding the Wavelength of Maximum Absorption. B: Amaranth Dye Adsorption. For determining the wavelength of maximum absorption of the dye, multiple concentrations ($1 \cdot 10^{-5}$ – $9 \cdot 10^{-9}$ M) of amaranth solution were prepared to be used, when measuring concentrations before and after the adsorption process.

A relationship was drawn between absorption and concentration to obtain a main equation, through which the unknowns were calculated and based on the Beer–Lambert law:

$$A = \varepsilon LC; \quad (5)$$

A represents the dye absorption, ε is the molar absorption coefficient.

cient ($\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), L is the optical-path length of visible rays ($L = 1$ cm), and C the molar concentration ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) [13].

Effect of the Amount of Adsorbent. The effect of the amount of adsorbent on the adsorption efficiency was studied, using the dye solution at a concentration of $7\cdot 10^{-5}$ M with changing the amount of adsorbent in a range between 0.05–0.3 g, at a temperature of 25°C, and a volume of 10 ml.

Determining the Equilibrium Time. In order to monitor the adsorption of the dye under study, a kinetic study was conducted to determine the time required for the adsorption system to reach equilibrium, by measuring the absorbance at a time of 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 minutes.

Calculating Thermodynamic Functions. The enthalpy values of adsorption ΔH can be calculated by calculating the value of the equilibrium constant at different temperatures [14]:

$$\ln K = \text{const} - \Delta H/(RT). \quad (6)$$

The value of the equilibrium constant can be calculated through the equation

$$K = C_{ad}/C_e. \quad (7)$$

The value of ΔH was calculated by drawing a relationship between $\ln K$ versus $1/T$ to give a straight line with a slope equal to $-\Delta H/R$ [15] (here, R represents the gas constant of $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), while the values of ΔG^0 and ΔS^0 were calculated based on the following equations:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K, \quad (8)$$

$$\Delta S^0 = (\Delta H^0 - \Delta G^0)/T. \quad (9)$$

3. APPLICATION OF ADSORPTION ISOTHERMS

First: Langmuir's Isotherm. When drawing a relationship between C_e/q_e versus C_e , that gives a slope of $1/q_{\max}$ and a section of $1/(bq_{\max})$ [16], at different temperatures:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}}. \quad (10)$$

Second: Freundlich's Isotherm. The Freundlich's isotherm equation was applied at temperatures ranging between 328–288 K, and the values of Freundlich's constants (K, n) were calculated from the slope ($1/n$) [17], and the straight-line segment ($\log K$) resulting from

drawing the relationship between $\log q_e$ versus $\log C_e$:

$$\log q_e = \log K + n^{-1} \log C_e. \quad (11)$$

Third: Temkin's Isotherm. Drawing the relationship between q_e versus $\ln C_e$, at different temperatures, that gives the slope value of the straight line that equals to B_T [18], and a segment equal to K_T :

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e. \quad (12)$$

4. RESULTS AND DISCUSSION

Asphalt Treatment with Additives. Qayyarah asphalt was treated with the additives used in this study, as shown in the first paragraph of the Practical Part and Tables 2–4; it is shown the percentages of asphaltenes separated from the original asphalt and the

TABLE 2. Percentages of asphaltenes separated at 250°C and at different times and with 2% by weight of sulphur.

Samples	Time, hr	Asphaltenes, %
AS ₀	—	43
AS ₁	2	52
AS ₂	3	72
AS ₃	4	60
AS ₄	5	54

TABLE 3. Percentages of asphaltenes separated, using different sulphur ratios at 250°C.

Samples	S, %	Asphaltenes, %
AS ₅	1	50
AS ₆	2	72
AS ₇	3	66

TABLE 4. Percentages of asphaltenes separated, using 2% sulphur, at different temperatures and time of 3 hours.

Sample	T, °C	Asphaltenes, %
AS ₈	200	39
AS ₉	250	72
AS ₁₀	300	51

treatment at different reaction conditions for determining the optimum conditions for this treatment.

AS₀: Original Model. The results in Tables 2–4 showed that the best model for preparing activated nanocarbon is to use 2% sulphur, 10% C₅, with a heating time of 3 hours at a temperature of 250°C. This was clear from the asphaltenes' ratio that was obtained, which reached 72%, and then preparing activated nanocarbon by choosing the best model.

Activated nanocarbon was prepared from the best model in terms of asphaltenes' content that was obtained through the aforementioned processing, as explained in fourth paragraph of the Practical Part. The properties of the prepared activated nanocarbon were determined, as its effectiveness was determined by the adsorption of iodine dye from its aqueous solution, as the model gave an excellent iodine-number value of 1129.677 mg/g.

Iodine number is considered as a measure of the internal surface area of activated nanocarbon [19]. In order to determine the effectiveness of activated nanocarbon in the adsorption of dyes with a large structural formula, the effectiveness of nanocarbon was measured through the adsorption of amaranth dye, as shown in the fifth paragraph and its branches. In order to cover all matters related to the prepared activated nanocarbon, the infrared spectrum, scanning electron microscopy (SEM) [20], energy dispersion of x-rays (EDX) and x-ray diffraction (XRD) were measured.

The EDX results gave the following Fig. 1. The values obtained through measuring EDX (energy dispersion of x-rays) [21] indicated that the nanocarbon ratio is very high compared to other elements that may have appeared as a result of measurement or work conditions.

XRD measurements indicated that the prepared sample is non-crystalline [22], and this was clearly shown through the wide band

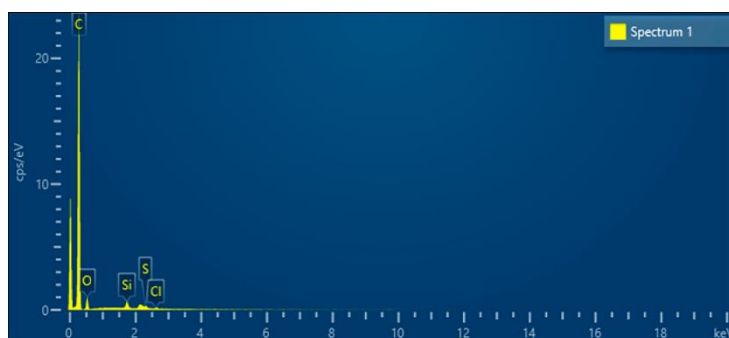


Fig. 1. Elemental ratios in activated nanocarbon.

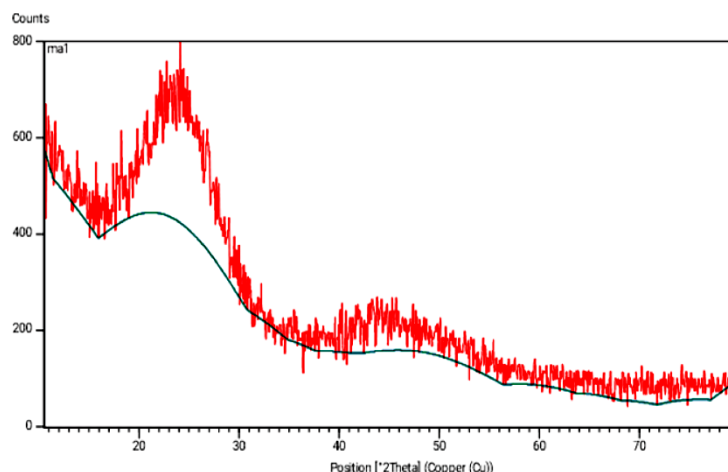


Fig. 2. X-ray diffraction of activated nanocarbon.

TABLE 5. Results of adsorption measurements using the BET method.

Measurement	Analysis data
Surface area	764.62 m ² /g
Pore volume	0.4277 cm ³ /g
Average pore diameter	2.2372 nm

2-Theta that is ranged between 20 and 30.

The results of the adsorption measurements using the BET method showed that the prepared activated nanocarbon has a large surface area, small grain size, and small average pore size [23], as shown in Table 5.

The process of preparing activated nanocarbon using hydroxides is one of the most important preparation methods, as it is a nanocarbonization and activation process at the same time, as the hydroxide ions present in potassium hydroxide work to withdraw hydrogen from the raw material in the form of H₂O, leaving the positive ion to control the size and type of pores formed in the activated nanocarbon, as it was found that the radius of the positive ion is the controller of the size, type and efficiency of the pores formed in the activated nanocarbon [24].

5. STUDIES' RESULTS

Making a Calibration Curve and Finding the Wavelength of Maximum Absorption. After measuring the absorbance of the dye at concentrations of $1 \cdot 10^{-5}$ – $9 \cdot 10^{-9}$ M, it was found that the dye was

subject to the Beer–Lambert law and obtained a high correlation coefficient.

Effect of the Amount of Adsorbent. After studying the effect of the amount of adsorbent, the following results were obtained.

The adsorption-efficiency values showed that the preferred weight for adsorption of activated nanocarbon is of 0.3 g, which

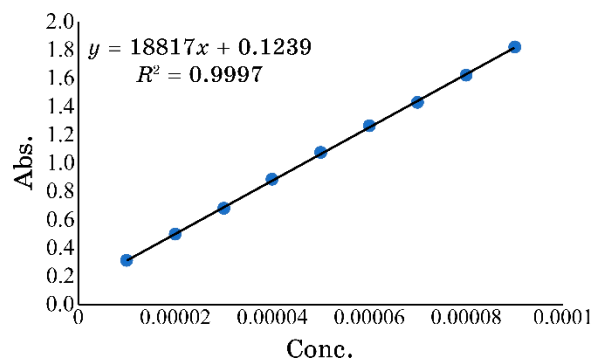


Fig. 3. Calibration curve for amaranth dye.

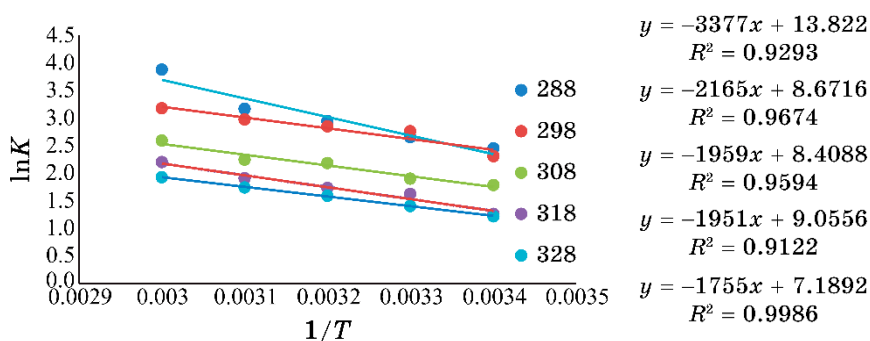


Fig. 4. The relationship between $\ln K$ vs. $1/T$ to calculate the values of adsorption enthalpy.

TABLE 6. Effect of the amount of activated nanocarbon on the adsorption efficiency at a temperature of 25°C and a concentration of $7 \cdot 10^{-5}$ M.

Weight, g	C_e , mg/l	q_e , mg/g	Efficiency, %
0.05	22.297	4.003	47.31
0.1	6.332	3.598	85.03
0.15	4.436	2.525	89.52
0.2	2.091	2.011	95.06
0.3	0.421	1.396	98.96

TABLE 7. Effect of reaction time on adsorption efficiency.

Time, min	C_e , mg/l	q_e , mg/g	Efficiency, %
10	6.813	2.357	83.90
20	6.139	2.412	85.49
30	5.914	2.427	86.02
40	5.496	2.454	87.01
50	4.886	2.495	88.45
60	4.565	2.517	89.21
70	3.826	2.566	90.95
80	7.938	2.292	81.24
90	9.962	2.157	76.46

means that increasing the amount of the adsorbent leads to an increase in the number of sites eligible for adsorption, and this increase raises the efficiency of the adsorbent in removing the dye from the aqueous solution. 0.15 g of activated nanocarbon was chosen for conducting subsequent studies within this study. Because this represents a middle ground and because large amounts lead to complete removal of the adsorbent, it is difficult to study it [25].

Determining the Equilibrium Time. By measuring the absorbance at different times, using 10 ml of the dye solution and a concentration of $7 \cdot 10^{-5}$ M at a temperature of 25°C, the results were obtained, as shown in Table 7.

During the reaction, we noticed that adsorption occurred at a high rate in the first ten minutes of the reaction, after which the adsorption process began to slow down gradually until it reached equilibrium at 70 min, according to the availability of a large number of empty active sites on the surface of the adsorbent, which are qualified to bind to the dye that decreases gradually with time [26].

6. CALCULATING THE THERMODYNAMIC FUNCTIONS

ΔH was calculated by drawing a relationship between $\ln K$ versus $1/T$ to give a straight line with a slope equal to $-\Delta H/R$ (here, R represents the gas constant of $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) as in Eq. (6), while the values of ΔG^0 and ΔS^0 were calculated based on Eq. (8), (9).

It was noted from the results listed in Table 8 that the values of the equilibrium constant K increase with increasing temperature at a constant concentration, as well as increasing the adsorption capacity with increasing temperature.

The positive sign of the adsorption-heat values (ΔH) indicates that the nature of the association is endothermic [27] between the

TABLE 8. Values of equilibrium constants and thermodynamic functions at different concentrations and different temperatures.

Concentration, M	<i>T</i> , K	<i>K</i>	ΔH , kJ·mol ⁻¹	ΔS^0 , J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	ΔG^0 , kJ·mol ⁻¹
5·10 ⁻⁵	288	11.531	28.076	117.813	-5.854
	298	14.150		116.248	-6.566
	308	18.976		115.623	-7.536
	318	23.693		114.604	-8.368
	328	48.225		117.823	-10.570
6·10 ⁻⁵	288	10.057	16.221	75.510	-5.526
	298	15.822		77.389	-6.841
	308	17.179		76.312	-7.283
	318	19.490		75.701	-7.852
	328	24.030		75.887	-8.670
7·10 ⁻⁵	288	5.929	16.287	71.351	-4.262
	298	6.699		70.466	-4.712
	308	8.895		71.045	-5.595
	318	9.445		69.881	-5.935
	328	13.300		71.171	-7.057
8·10 ⁻⁵	288	3.519	18.000	72.958	-3.012
	298	5.068		73.896	-4.021
	308	5.658		72.851	-4.438
	318	6.716		72.434	-5.034
	328	9.029		73.168	-5.999
9·10 ⁻⁵	288	3.375	14.591	60.774	-2.912
	298	4.069		60.628	-3.476
	308	4.878		60.552	-4.059
	318	5.665		60.299	-4.584
	328	6.873		60.515	-5.258

dye molecules and the surface of the activated nanocarbon. The results show that the values of ΔH are less than 40 kJ·mol⁻¹ that proves that the adsorption is of a physical nature [28].

The positive values of ΔS^0 showed an increase in the randomness of the studied system [29], and this may be due to the nature of the dye used, which is sodium salt that is ionized in the aqueous solution, releasing sodium ions that causes an increase in the randomness of the system.

Negative values of ΔG^0 indicate that the adsorption process is spontaneous, and that the spontaneity of the reaction increases with increasing temperature, due to the reaction being endothermic inside the solution [30].

7. APPLICATION OF ADSORPTION ISOTHERMS

First: Langmuir's Isotherm. When drawing the relationship between C_e/q_e versus C_e , which gives a slope of $1/q_{\max}$ and a section of $1/(bq_{\max})$, at different temperatures [31], the results obtained are listed in Table 9.

The results of the Langmuir's isotherm showed a good direct relationship with the increase in temperature. This indicates the applicability of this model to the adsorption process. We also note the increase in the constant b [32]. The values of $q_{\max}$ and b of the Langmuir's isotherm at different concentrations and different temperatures are listed in Table 9.

Second: Freundlich's Isotherm. The values of Freundlich's constants (K, n) were calculated from the slope $1/n$ and the straight-line segment $\log K$, resulting from drawing the relationship between $\log q_e$ versus $\log C_e$, and these values are listed in Table 10.

The values of Freundlich's constants gave good linear relation-

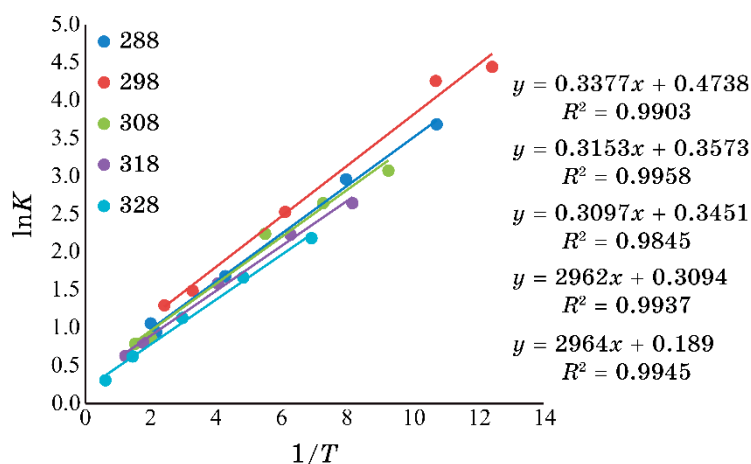


Fig. 5. The relationship between C_e/q_e vs. C_e for the Langmuir's isotherm.

TABLE 9. Values of the Langmuir's constants and correlation coefficients (R) obtained from the Langmuir's isotherm.

T , K	b , l/mg	$q_{\max}$, mg/g	R
288	0.704	2.997	0.9951
298	0.882	3.172	0.9979
308	0.897	3.229	0.9922
318	0.957	3.376	0.9968
328	1.568	3.374	0.9972

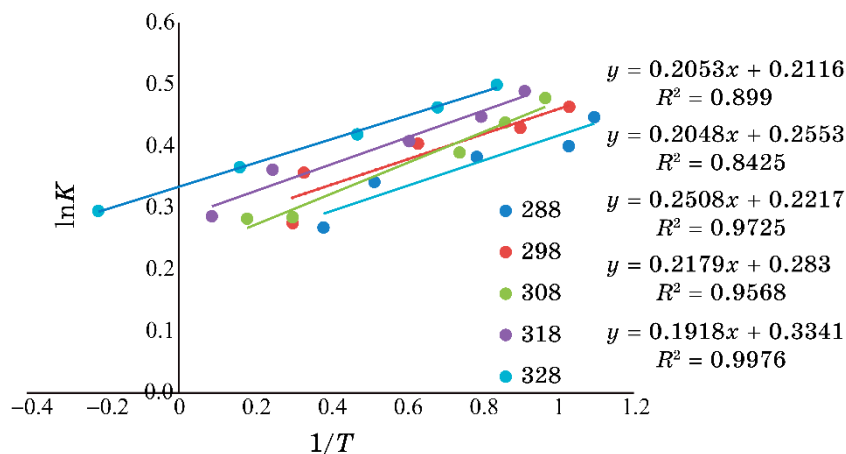


Fig. 6. The relationship between $\log C_e$ vs. $\log q_e$ for the Freundlich's isotherm.

TABLE 10. Values of Freundlich's constants and correlation coefficients (R) obtained when applying the Freundlich's isotherm.

T, K	n	K	R
288	4.871	1.628	0.9486
298	4.883	1.800	0.9179
308	3.987	1.667	0.9862
318	4.589	1.919	0.9782
328	5.214	2.158	0.9988

ships at different temperatures [33], and the values of n indicated that the adsorption is of the preferred type.

Thirdly: Temkin's Isotherm. When drawing the relationship between q_e versus $\ln C_e$ at different temperatures, from the value of the slope of the straight line that is equal to B_T and with an intercept equal to K_T , the curves in Fig. 7 and the values fixed in Table 11 were obtained. The values of the correlation coefficient R indicate good linear relationships at different temperatures, which indicate the possibility of applying this isotherm to such types of systems. In addition, the increase in the values of the constant K_T with increasing temperature is consistent with the positive sign of the enthalpy.

8. CONCLUSIONS

The process of extracting amaranth dye from its aqueous solution

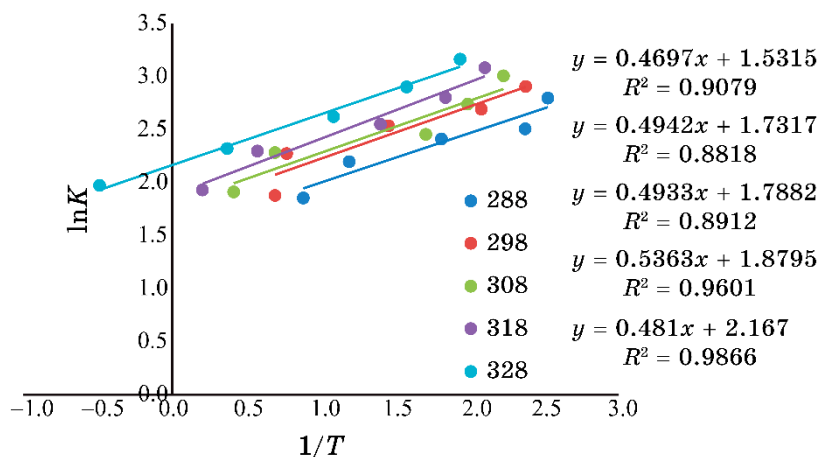


Fig. 7. The relationship between q_e vs. $\ln C_e$ for the Temkin's isotherm.

TABLE 11. Values of the Temkin's constants and the correlation coefficients (R) obtained when applying the Temkin's isotherm.

T , K	B_T	K_T , l/mg	R
288	0.4697	1.5315	0.9528
298	0.4942	1.7317	0.9390
308	0.4933	1.7882	0.9440
318	0.5363	1.8795	0.9798
328	0.481	2.167	0.9933

was part of this study, which also looked at the factors, which affect adsorption efficiency.

The results show that the ideal weight of the prepared activated nanocarbon is of 0.3 g at a concentration of $7 \cdot 10^{-5}$ M; the equilibrium reaction time is of 70 min. The practical data are applied to models of different isotherms, such as Langmuir's, Freundlich's, and Temkin's isotherms, at different temperatures for using them in calculating the thermodynamic functions. Thermodynamic functions show that the adsorption system is of the physical endothermic type, as indicated by the positive ΔH values; the adsorption process occurs automatically. The adsorption system grew more random, as shown by the negative ΔG^0 values; the positive ΔS^0 data show that dyes, which are salts of Na ions, are ionized.

REFERENCES

1. F. N. Chaudhry and Mohammad Fawad Malik, *J. Ecosyst. Ecography*, **7**,

- No. 1: 225 (2017); doi:10.4172/2157-7625.1000225
2. P. González-García, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **82**: 1393 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.117>
3. T. Gupta and T. Gupta, *Carbon: the Black, the Gray and the Transparent*, **47**: 70 (2018); https://doi.org/10.1007/978-3-319-66405-7_2
4. W. Liang, Y. Zhang, X. Wang, Y. Wu, X. Zhou, J. Xiao, and Z. Li, *Chemical Engineering Science*, **162**: 192 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.01.003>
5. H. Javed, D. X. Luong, C. G. Lee, D. Zhang, J. M. Tour, and P. J. Alvarez, *Carbon*, **140**: 441 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.08.038>
6. Zhenwei Han, Shunli Kong, Jing Cheng, Hong Sui, Xingang Li, Zisheng Zhang, and Lin He, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **58**, Iss. 32: 14785 (2019); <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.iecr.9b02143>
7. Qianyu Wang, Emmanuel Oluwaseyi Fagbohun, Houkun Zhu, Abid Hussain, Fang Wang, and Yanbin Cui, *Separation and Purification Technology*, **321**: 124205 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124205>
8. Oxana V. Gorbunova, Olga N. Baklanova, Tatiana I. Gulyaeva, Anastasia V. Vasilevich, Alexey B. Arbuzov, Mikhail V. Trenikhin, and Alexander V. Lavrenov, *Adsorption*, **30**: 663 (2024); <https://doi.org/10.1007/s10450-024-00467-6>
9. K. Maheshwari, M. Agrawal, and A. B. Gupta, *Novel Materials for Dye-Containing Wastewater Treatment*, **1**: 25 (2021); https://doi.org/10.1007/978-981-16-2892-4_1
10. N. Puvaneswari, J. Muthukrishnan, and P. Gunasekaran, *Toxicity Assessment and Microbial Degradation of Azo Dyes* (2006), p. 618–626; <http://nopr.niscares.in/handle/123456789/6554>
11. Mahmood M. Saleh, Hamadi Khemakhem, Ismel K. Jassim, and Raed Hashim Al-Saqa, *Ochrona przed Korozją*, **23**, No. 5: 543 (2024); doi:10.15199/40.2024.1.2
12. Abdullah M. Ali, Raed Alsaqa, and Nashwa Salhuddin Sultan, *International Journal of Thermodynamics*, **25**, Iss. 2: 33 (2022); <https://doi.org/10.5541/ijot.1003950>
13. Ilze Oshina and Janis Spigulis, *Journal of Biomedical Optics*, **26**, Iss. 10: 100901 (2021); <https://doi.org/10.1117/1.JBO.26.10.100901>
14. Veselinka Grudic, Ivana Boskovic, Dragan Radonjic, Zeljko Jacimovic, and Bojana Knezevic, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, **38**, Iss. 2: 127 (2019); doi:10.30492/ijcce.2019.30659
15. Tao Chen, Tianxing Da, and Yan Ma, *Journal of Molecular Liquids*, **322**: 114980 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114980>
16. Xueyong Zhou and Xin Zhou, *Chemical Engineering Communications*, **201**, Iss. 11: 1459 (2014); <https://doi.org/10.1080/00986445.2013.818541>
17. Muhammad N. Al-Fiydh, Hawraa F. Najm, Faiq F. Karam, and Sadiq J. Baqir, *Results in Chemistry*, **10**: 101680 (2024); <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2024.101680>
18. T. G. Korotkova, A. M. Zakolyukina, and S. A. Bushumov, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, **98**, Iss. 8: 1838 (2024); <https://doi.org/10.1134/S0036024424700924>
19. Ayhan Abdullah Ceyhan, Ömer Şahin, Orhan Baytar, and Cafer Saka, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **104**: 378 (2013);

- <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.06.009>
20. Zhongbei Li, Ting Ren, Xiangchun Li, Ming Qiao, Xiaohan Yang, Lihai Tan, and Baisheng Nie, *International Journal of Mining Science and Technology*, **33**, Iss. 4: 389 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2022.12.006>
 21. Jizhen Zhang, Ken Aldren S. Usman, Mia Angela N. Judicpa, Dylan Hegh, Peter A. Lynch, and Joselito M. Razal, *Small Methods*, **7**, Iss. 8: 2201527 (2023); <https://doi.org/10.1002/smtd.202201527>
 22. Marilyn E. Jacox and Dolphus E. Milligan, *The Journal of Chemical Physics*, **53**, Iss. 7: 2688 (1970); <https://doi.org/10.1063/1.1674392>
 23. S. Alfadhli, A. A. A. Darwish, S. Soliman, E. F. M. El-Zaidia, I. S. Yahia, Farah Laariedh, Ahmed Alatawi, A. Bahamran, Nada M. Alatawi, and Taymour A. Hamdalla, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **601**: 122044 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.122044>
 24. Orlando F. Cruz Jr., Jarosław Serafin, Fatima-Zahra Azar, Mirian E. Casco, Joaquín Silvestre-Albero, Dachamir Hotza, and Carlos R. Rambo, *Fuel*, **358**, Pt. B: 130329 (2024); <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130329>
 25. Jeffrey C. Nankervis and Robert B. Furlong, *Fuel*, **59**, Iss. 6: 425 (1980); [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(80\)90196-9](https://doi.org/10.1016/0016-2361(80)90196-9)
 26. Eszter Rápy and Szende Tonk, *Molecules*, **26**, No. 17: 5419 (2021); <https://doi.org/10.3390/molecules26175419>
 27. Małgorzata Wasilewska, Adam Wojciech Marczewski, Anna Deryło-Marczewska, and Dariusz Sternik, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **9**, Iss. 4: 105459 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105459>
 28. Imelda Guerrero-Coronilla, Liliana Morales-Barrera, and Eliseo Cristiani-Urbina, *Journal of Environmental Management*, **152**: 99 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.01.026>
 29. Ana Carolina Ferreira Piazzzi Fuhr, Cristiane Ferraz de Azevedo, Naushad Ahmad, Sonaimuthu Mohandoss, Guilherme Luiz Dotto, and Fernando Machado Machado, *Journal of Molecular Liquids*, **407**: 125191 (2024); <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.125191>
 30. Qingli Chen, Jie Liao, Sihua Zeng, and Li Zhou, *Materials*, **17**, Iss. 10: 2391 (2024); <https://doi.org/10.3390/ma17102391>
 31. Nur Aimi Jani, Larbi Haddad, Ahmed Saud Abdulhameed, Ali H. Jawad, Zeid A. AlOthman, and Zaher Mundher Yaseen, *Biomass Conversion and Biorefinery*, **14**: 12441 (2024); <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03319-x>
 32. Robert A. Latour, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, **103**, Iss. 3: 949 (2015); <https://doi.org/10.1002/jbm.a.35235>
 33. Mohini Singh, Mohd. Rayaz, and R. Arti, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, **43**, Iss. 1: e14259 (2024); <https://doi.org/10.1002/ep.14259>

PACS numbers: 61.46.Bc, 68.43.Bc, 68.43.Fg, 71.15.Mb, 73.20.Hb, 78.30.-j, 82.60.Qr

Adsorption of Toxic Gases CH₄, CO₂ and NH₃ on Copper Nanoclusters

Lekshmi R Ganesh¹, V Baiju^{2,6}, Dedhila Devadathan^{3,6},
Abhilash S^{4,6}, and Y Sheena Mary^{4,6}

¹*SN College,
Department of Physics,
Varkala, India*

²*SN College,
Department of Physics,
Punalur, India*

³*SN College,
Department of Physics,
Kollam, India*

⁴*SN College,
Department of Chemistry,
Kollam, India*

⁵*FMN College,
Department of Physics,
Kollam, India*

⁶*University of Kerala,
IN-695034 Thiruvananthapuram, India*

Designing a drug for the removal of a poisonous material is a great challenge. In order to design an efficient material, we have to optimise its molecular structure and study its various properties. Different methods are used to analyse the adsorption of analytes on molecules. It includes computational chemistry and related methods. In order to balance accuracy and computational expense, hybrid approaches like DFT are also used. This paper discusses the extensive details of the DFT application to the adsorption of Cu–Cu clusters. It is used to calculate the geometrical structures of Cu₃–X (X = CH₄, CO₂, NH₃), which are based on Cu clusters, as well as their interactions and adsorption. This allows for the discussion, determination, and some calculations of their associated binding energies, adsorption energies, and other thermodynamic and electronic properties. The HOMO–LUMO (highest occupied molecular orbital (HOMO)–lowest unoccupied molecular orbital (LUMO)) and MEP (molecular electrostatic potential) evaluations of molecular-orbital electronic configurations are

also displayed. The positive and negative regions of the Cu clusters are designated by these structures. Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) provides peak frequencies and intensities for the analytes/adsorbate and Cu-analytes (CH_4 , CO_2 , NH_3) clusters.

Розробка препарату для видалення отруйної речовини є великим викликом. Для розробки ефективного матеріалу ми маємо оптимізувати його молекулярну структуру та вивчити його різні властивості. Для аналізу адсорбції аналітів на молекулах використовуються різні методи. Це включає обчислювальну хемію та пов'язані з нею методи. Для балансування точності та обчислювальних витрат також використовуються гібридні підходи, такі як теорія функціонала густини (DFT). У цій статті обговорюються всебічно деталі застосування DFT щодо адсорбції кластерів Cu–Cu. DFT використовується для розрахунку геометричних структур $\text{Cu}_3\text{--}X$ ($X = \text{CH}_4$, CO_2 , NH_3), які базуються на кластерах Cu, а також їхніх взаємодій та адсорбції. Це дає змогу обговорити, визначити та провести деякі розрахунки пов'язаних з ними енергій зв'язку, енергій адсорбції й інших термодинамічних та електронних властивостей. Також показано електронні конфігурації молекулярних орбіталей, оцінені через HOMO–LUMO (найвищу зайняту молекулярну орбіталь (HOMO)–найнижчу незайняту молекулярну орбіталь (LUMO)) та MEP (молекулярний електростатичний потенціал). Позитивні та негативні області кластерів Cu позначено цими структурами. Підсилена поверхнею Раманова спектроскопія (SERS) забезпечує частоти й інтенсивності піків для кластерів аналітів/адсорбатів та Cu–аналітів (CH_4 , CO_2 , NH_3).

Key words: adsorption clusters, adsorbate, density functional theory, nanoclusters.

Ключові слова: адсорбційні кластери, адсорбат, теорія функціоналу густини, нанокластери.

(Received 21 December, 2024; in revised form, 28 August, 2025)

1. INTRODUCTION

Reducing particle size, particularly, down to the atomic scale, can dramatically increase the specific active surface area, leading to enhanced performance in catalysis, electronic devices, sensors, and other applications [1–3].

The increased activity and effectiveness of downsized particles can be attributed to their high surface-to-volume ratio, surface geometric effects, unique electronic properties, and the influence of quantum size effects [4].

Gold, traditionally recognized as a noble metal due to its inertness in bulk form, exhibits remarkable catalytic properties, when reduced to nanoscale dimensions, particularly, at low temperatures.

Present work is focusing on copper and its clusters. When copper molecules combine with toxic gas molecules like CH₄, CO₂ and NH₃, they form adsorbate–metal complexes like Cu₃CH₄, Cu₃CO₂ and Cu₃NH₃ clusters. In this study, we discussed about the adsorption energies, chemical energies, changes in thermodynamic parameters, molecular electrostatic potential and Raman spectrum of copper and copper–toxic gas molecular complexes.

2. METHODS USED

Computational calculations are done using Gaussian 16 software package with density functional theory (DFT). DFT used a basis set of LANL2DZ for calculation. Raman spectrum of toxic gases and copper–toxic gas complexes were analyzed based on surface enhanced Raman scattering.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Optimized Geometry

The interactions and adsorption properties of all specified geometries and Cu–X (X = CO₂, CH₄, and NH₃) were calculated using DFT. The Gaussian 16 programme suite [5], which uses DFT and the CAMB3LYP/LANL2DZ functional, was used to compute structures in a vacuum. Figure 1 shows the optimized structures of Cu₃–CH₄, Cu₃–CO₂, and Cu₃–NH₃.

3.2. HOMO and LUMO

The distribution of HOMO and LUMO over atoms shows that π -bonds have been delocalized. The positive and negative hemispheres are represented in HOMO–LUMO by the red and green colours, respectively. In Cu₃, both the HOMO and LUMO are over the entire Cu₃. In the case of Cu₃CH₄, both HOMO and LUMO are over Cu₃; for

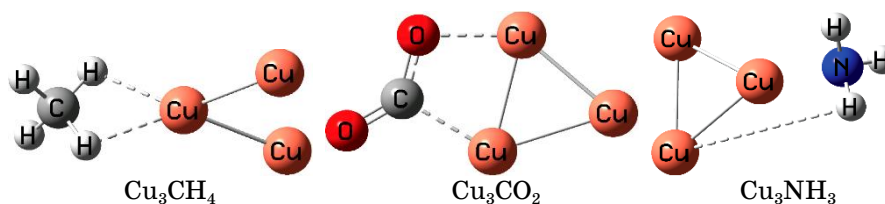


Fig. 1. The optimized structures of adsorbate–metal complexes.

Cu_3CO_2 , both HOMO and LUMO are over the entire Cu_3CO_2 , and for Cu_3NH_3 , both HOMO and LUMO are over Cu_3 .

3.3. Nonlinear Optical Properties

For the treatment of poisonous gases and vapours, which pass through porous substances like polymers and molecules, adsorption is a distinct and frequently employed approach [6]. Molecular-analyte complexes like $\text{Cu}_3\text{-CH}_4$, $\text{Cu}_3\text{-CO}_2$ and $\text{Cu}_3\text{-NH}_3$ are created, when copper atoms mix with molecules like CH_4 , CO_2 , and NH_3 . In this section, the adsorption of copper metal clusters from the aforementioned copper complexes is assessed, using DFT method. The LANL2DZ functional is based on previous research with a similar structure, making it well suited for metal atoms [7]. The molecules CH_4 , CO_2 and NH_3 are positioned close to metal clusters for optimisation, since they are in the most reactive positions. The adsorption energy is calculated by the equation $E_a = E_{\text{Cu}+X} - E_{\text{Cu}} - E_X$, where $E_{\text{Cu}+X}$ —energies of the copper cluster with X ($X = \text{CH}_4$, CO_2 or NH_3), E_{Cu} —energies of the copper cluster, E_X —energies of respective adsorbate (CH_4 , CO_2 or NH_3).

Using Gaussian 16, we constructed the molecular structures of Cu_3CH_4 , Cu_3CO_2 and Cu_3NH_3 . In the ground state, Cu_3 clusters have a constant triangle shape [8]. The most stable form of Cu_3 is made up of four triangles with nine Cu–Cu bonds. The drug molecule is nearly planar, with the exception of the H atoms in NH_3 . The H atom in CH_4 , the O and C atoms in CO_2 , and the N and H atoms in NH_3 are all potential sites for interaction with the Cu_3 cluster. The lone pairs in the CH_4 , CO_2 , and NH_3 unoccupied antibonding orbitals can accept electron density (ED) from the valence orbitals of metal atoms and supply the metal with electrons. The lone pair of electrons in Cu_3 clusters, which functions as proton acceptor, transmits charge to the H atom in CH_4 , the O and C atoms in CO_2 , and the N and H atoms in NH_3 [9]. In Cu_3CH_4 , the distances are Cu–Cu = 2.32 Å, and Cu_3 is interacting with the H and C atoms of CH_4 with distances Cu–H = 2.07 Å and Cu–C = 2.45 Å. In Cu_3CO_2 , the distances are Cu–Cu = 2.35 Å, and Cu_3 is interacting with the O and C atoms of CO_2 with distances Cu–C = 2.03 Å and Cu–O = 1.98 Å. In Cu_3NH_3 , the distances are Cu–Cu = 2.35 Å, and Cu_3 is interacting with the H and N atoms of NH_3 with distances Cu–N = 2.00 Å and Cu–H = 2.52 Å. All the distances indicate an interaction between the toxic-gas molecules and Cu_3 -nanocluster suggesting that the adsorption is chemisorptions.

The nonlinear optical (NLO) properties (Table 1) also exhibit changes in molecular systems: whereas the dipole moments of CH_4 and CO_2 are zero in complexes, the non-uniform charge density dis-

TABLE 1. Energy values, dipole moment, polarizability and adsorption energies of the molecules.

System	Energy, Hartree	Dipole moment, D	Polarizability	Adsorption energy, kcal/mol
CH ₄	-40.514	0.00	11.70	—
CO ₂	-188.54	0.0013	12.97	—
NH ₃	-56.55	1.22	7.08	—
Cu ₃	-592.07	0.57	125.25	—
Cu ₃ CH ₄	-632.59	2.85	139.6	-3.77
Cu ₃ CO ₂	-780.64	5.24	105	-18.83
Cu ₃ NH ₃	-648.66	6.4	143.6	-25.10

tribution, as demonstrated by the frontier molecular orbital (FMO) and molecular electrostatic potential (MEP) plots, causes an amplification of the dipole moment in complexes (Table 1). The NH₃ gas molecules' dipole moment varies as well. The polarizability of gas molecules increases after adsorption with Cu₃. The polarizabilities are of 11.70, 12.97 and 7.08 (a.u.) for CH₄, CO₂ and NH₃, while, after adsorption with Cu₃, the values are of 139.6, 105 and 143.6 (a.u.), respectively; this shows that the polarizability of the cluster often increases upon absorption by Cu₃ and proves that systems with higher polarizability are more reactive because their electron cloud is more flexible, which can enhance adsorption and make the adsorbate more chemically active on the surface. Higher polarizability of the adsorbent or adsorbate can lead to stronger dispersion. In this case, Cu₃ shows higher activity towards NH₃ adsorbate.

A large change in the dipole moment suggests strong charge transfer or polarization effects between adsorbent and adsorbate often indicating chemisorption. From Table 1, the strong bonding occurs in Cu₃NH₃. The adsorption energies provide a direct measure of how strongly the adsorbate is bound to the adsorbent. As all energies are of above 0.5 eV, it shows a strong adsorption involving covalent bond between the adsorbate and adsorbent.

3.4. Calculation of Energy Gap, Hardness, Chemical Potential, and Electrophilicity Index

After adsorption the energy gaps are of 1.87, 2.9 and 1.80 eV for CH₄, CO₂ and NH₃ complexes with Cu₃, while, for pure CH₄, CO₂ and NH₃, the corresponding values are of 6.51, 9.10 and 3.54 eV (Table 2). The energy gaps in the complexes are substantially lower than that of pure molecules value.

Cu₃-CH₄, Cu₃-CO₂, and Cu₃-NH₃ complexes' thermodynamic sta-

TABLE 2. Chemical descriptors of adsorbate and adsorbate–metal complexes.

System	E_H , eV	E_L , eV	Energy gap, eV	Hardness, eV	Chemical potential, eV	Electrophilicity index, eV	ΔE_g
CH ₄	−10.60	−4.09	6.51	3.26	−7.35	8.29	
CO ₂	−9.51	−0.41	9.10	4.55	−4.96	2.70	
NH ₃	−6.20	−2.66	3.54	1.77	−4.43	5.54	
Cu ₃	−4.25	−2.90	1.35	0.68	−3.58	9.42	
Cu ₃ CH ₄	−4.0	−2.13	1.87	0.94	−3.07	5.01	32.5%
Cu ₃ CO ₂	−5.8	−2.9	2.90	1.45	−4.35	6.53	11.5%
Cu ₃ NH ₃	−3.45	−1.65	1.80	0.90	−2.55	3.61	33.3%

TABLE 3. Thermodynamic parameters of adsorbate and adsorbate–metal complexes.

System	E , Hartree	H , Hartree	G , Hartree	S , cal/(mol·K)
CH ₄	−40.46	−40.46	−40.49	44.48
CO ₂	−188.53	−188.53	−188.55	42.74
NH ₃	−56.51	−56.51	−56.53	46.76
Cu ₃	−592.06	−592.06	−592.09	77.98
Cu ₃ CH ₄	−632.54	−632.53	−632.58	101.86
Cu ₃ CO ₂	−780.62	−780.61	−780.66	95.30
Cu ₃ NH ₃	−648.62	−648.61	−648.66	90.326

bility is predicted, using binding energies and fluctuations in Gibbs energy (Tables 1–3).

The energy gap (E_g) is calculated by taking difference of HOMO and LUMO energies as $E_g = E_H - E_L$, where E_H and E_L are the HOMO and LUMO energies, respectively. The hardness (η) is calculated by dividing energy gap by 2: $\eta = E_g/2$, where E_g is the energy gap. Similarly, the chemical potential (μ) is calculated by taking mean of HOMO and LUMO energies, $\mu = (E_H + E_L)/2$, where E_H and E_L are the HOMO and LUMO energies, respectively. The electrophilicity index (ω) is given as $\omega = \mu^2/(2\eta)$, where μ is the chemical potential and η is the hardness.

When the energy values are negative, the adsorption process is

exothermic [10]. As a result, in these conditions, CH₄, CO₂ and NH₃ function as a nucleophilic reagent with the goal of binding to positively charged sites [11].

3.5. Thermodynamic Parameters

The entropy changes for all systems under considerations are negative, and the changes in the thermodynamic properties of the molecules also show that the adsorption process is spontaneous (Table 3). To evaluate the binding activity, we analysed the energies of the frontier orbitals in the drug, metal, and the resulting complexes. One of the most crucial factors in determining the electronic structure and chemical reactivity are the frontier orbital energies. For instance, it is possible to access qualitatively the kinetic stability, chemical stability, and electrical conductivity of metal clusters [12].

The change in enthalpy (ΔH), entropy (ΔS), Gibbs energy (ΔG) and energy (ΔE) (Table 4) can be calculated, using the equations

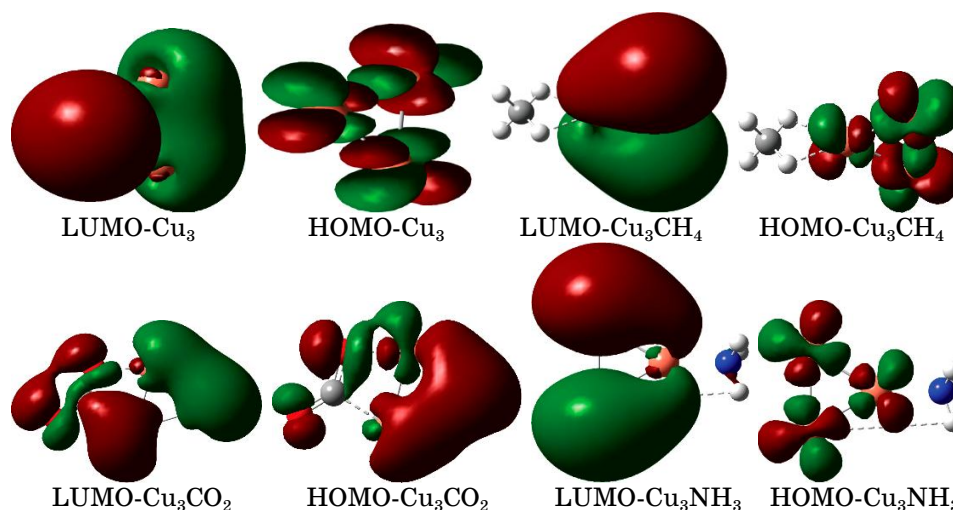


Fig. 2. HOMO–LUMO plots of adsorbate–metal complexes.

TABLE 4. Changes in thermodynamic parameters of adsorbate–metal complexes.

System	ΔE , kcal/mol	ΔH , kcal/mol	ΔG , kcal/mol	ΔS , cal/(mol·K)
Cu ₃ CH ₄	−3.26	−3.01	−3.13	−20.592
Cu ₃ CO ₂	−17.44	−17.81	−10.23	−25.414
Cu ₃ NH ₃	−28.74	−29.94	−19.68	−34.401

given below. The change in energy, ΔE , is given as follows: $\Delta E = E_3 - E_2 - E_1$, where E_3 , E_2 and E_1 are the energies of $\text{Cu}_3\text{-X}$ ($\text{X} = \text{CH}_4$, CO_2 and NH_3), Cu_3 and X ($\text{X} = \text{CH}_4$, CO_2 and NH_3), respectively, in [kcal/mol]. Similarly, we can write the equations for change in entropy, enthalpy and Gibbs free energy as $\Delta H = H_3 - H_2 - H_1$, $\Delta G = G_3 - G_2 - G_1$, and $\Delta S = S_3 - S_2 - S_1$, where the terms have similar meanings.

The enthalpy change (ΔH) gives direct insight into the strength of the interaction between the adsorbent and adsorbate. A negative ΔH value indicates that the complex formation is energetically favourable, meaning strong interactions between the adsorbent and adsorbate. All complexes with Cu_3 show negative values that proves Cu_3 as a very good adsorbent. Since all complexes have negative ΔG values, it indicates that the adsorption process is thermodynamically spontaneous.

3.6. Molecular Electrostatic Potential

The MEPs of both the cage and the gas molecules of adsorbed systems were also determined and interpreted. The blue area displays nucleophilic behaviour with insufficient electrons, while the red area illustrates electrophilic behaviour with sufficient electrons. Because of this, the blue region has a positive potential, whereas the red region has a negative potential, indicating that there will be a lot of positive charge binding in the blue region. $\text{C}\equiv\text{N}$, which is electrophilic, and hydrogen, which is nucleophilic, are the most active sites in all complexes. As a result, metal and gas molecules interact heavily.

In pure Cu_3 , the third copper atom and two other copper atoms both exhibit a blue colour. Cu_3CH_4 has two Cu atoms, which are slightly yellow in colour, and one Cu atom that is blue. CH_4 also exhibits a blue colour. The three Cu atoms in Cu_3CO_2 are blue, while, in CO_2 , the C and O atoms are somewhat blue and reddish

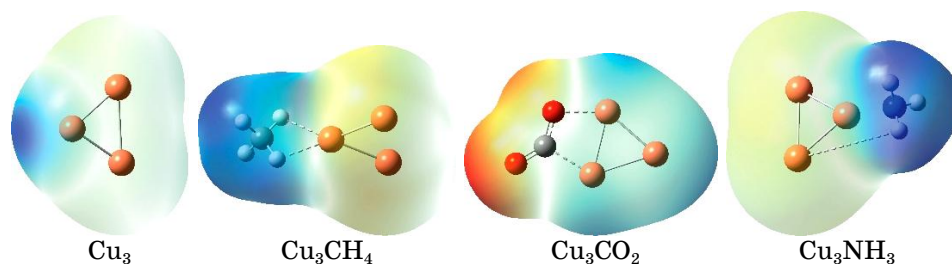


Fig. 3. Molecular electrostatic potential (MEP) maps for the adsorbate-metal complexes.

yellow, respectively. In Cu₃NH₃, the NH₃ group is positive and the one Cu atom close to it is somewhat blue. The other two Cu atoms apart from it are slightly yellow as seen in Fig. 3.

3.7. Intensity and Frequency of Analytes with Using Raman Spectrum

Figures 4, 5 and 6 show the Raman spectra of the analytes (CH₄, CO₂ and NH₃) and complexes. The frequency and intensity of these analytes and molecules were calculated, and the same were furnished in Table 5.

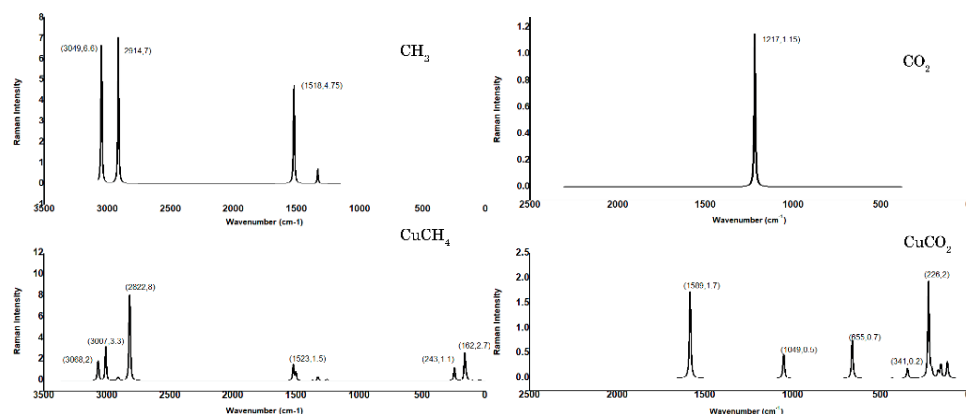


Fig. 4. Raman spectra of CH₄ molecule and the CH₄-nanocluster complexes.

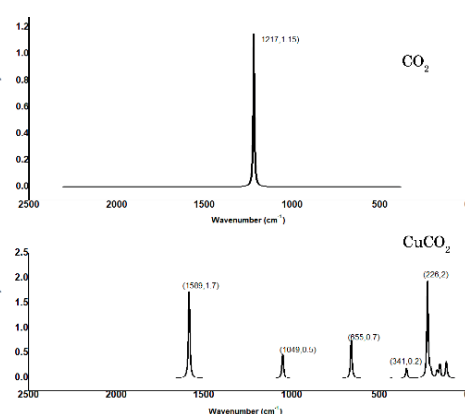


Fig. 5. Raman spectra of CO₂ molecule and the CO₂-nanocluster complexes.

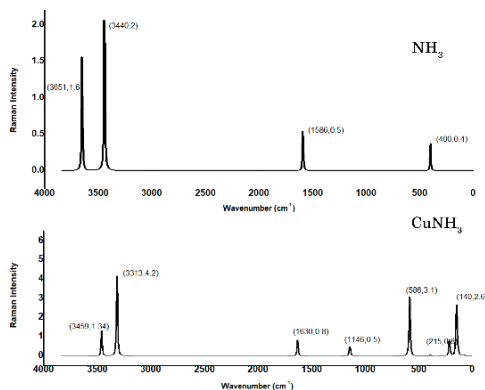


Fig. 6. Raman spectra of NH₃ molecule and the NH₃-nanocluster complexes.

TABLE 5. The frequency and intensity of the CH₄, CO₂ and NH₃ analytes and Cu-analyte molecules obtained with using Raman spectrum.

System	Frequency	Intensity	Adsorption shift	Enhancement factor
CH ₄	2914	7		
CO ₂	1217	1.15		
NH ₃	3440	2		
Cu ₃ CH ₄	2822	8	3.16%	14.3%
Cu ₃ CO ₂	1589	1.7	30.57%	47.83%
Cu ₃ NH ₃	3313	4.2	3.7%	110%

Figure 4 shows the Raman spectra of CH₄ molecule and the CH₄-nanocluster complexes. In the CH₄ spectrum, stretching vibrations can be seen at wave number of 3000 cm⁻¹ and have an intensity of about 7. It has several peaks. Cu₃CH₄ has a peak at 3000 cm⁻¹ with an intensity of about 8. As shown in Fig. 5, CO₂ only has one band. The CO₂ spectrum can be seen at wave number of 1500 cm⁻¹ with higher peak intensity. Cu₃CO₂ demonstrates more than two bands. At wave number of 1500 cm⁻¹, a band with intensity of 1.5 was present. Stretching vibrations of the NH₃ molecule can be seen at wave numbers of 3500 cm⁻¹ and above with an intensity of 1.5, according to Fig. 6. Cu₃NH₃ exhibits a peak at wave number of 3500 cm⁻¹ with an intensity of about 4.

4. CONCLUSIONS

In this study, the application of DFT to the adsorption of Cu-Cu clusters provided a comprehensive analysis of the geometrical structures of Cu₃-X clusters, where X represents CH₄, CO₂, and NH₃. DFT calculations enabled the determination of the interactions and adsorption characteristics of these clusters, including their binding and adsorption energies, as well as other thermodynamic and electronic properties. From dipole-moment, polarizability and adsorption-energy studies, it is clearly shown that the interaction of Cu₃ with CH₄, CO₂, NH₃ are very strong, and it is chemisorption. From these studies, it also proves that Cu₃ shows higher activity towards NH₃ compared to CO₂ and CH₄. The study also presented the HOMO-LUMO analyses and MEP plots, which illustrated the positive and negative regions of the Cu clusters. The high negative HOMO energies of the CH₄, CO₂, and NH₃ adsorbate indicate poor nucleophilic behaviour. However, when these adsorbate form clusters with Cu₃, the resulting lower energy gap highlights the copper potential as an effective material for removing these toxic gases. The reactivity and stability of the cluster were studied, using

chemical potential, hardness and electrophilicity index; it was calculated by DFT. The calculation of entropy, enthalpy and free energy changes, using DFT, is crucial for understanding the thermodynamics of adsorbent and adsorbate interactions and predicting the feasibility of adsorbate-complex formation. Adsorbent materials for gas capture are evaluated based on how ΔH , ΔS , and ΔG change during adsorption. Lower ΔG values signify more effective adsorbents for capturing and storing gases; similarly, a negative ΔH value indicates that the complex formation is energetically favourable. Additionally, surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) data revealed the peak frequencies and intensities for both the analytes and Cu-analyte (CH₄, CO₂, NH₃) clusters. Raman studies (scattering phenomenon) of Cu₃-X clusters are found to be a powerful tool for probing the adsorption mechanism behind the complexes.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors express profound gratitude to Dr. Jamelah S. Al-Otaibi for her assistance in the computational studies.

REFERENCES

1. Yuhang Li, Aoni Xu, Yanwei Lum, Xue Wang, Sung-Fu Hung, Bin Chen, Ziyun Wang, Yi Xu, Fengwang Li, Jehad Abed, Jianan Erick Huang, Armin Sedighian Rasouli, Joshua Wicks, Laxmi Kishore Sagar, Tao Peng, Alexander H. Ip, David Sinton, Hao Jiang, Chunzhong Li, and Edward H. Sargent, *Nat. Commun.*, **11**: Article No. 6190 (2020); <https://doi.org/10.1038/s41467-020-20004-7>
2. Takane Imaoka, Hirokazu Kitazawa, Wang-Jae Chun, and Kimihisa Yamamoto, *Angewandte Chemie Int. Ed.*, **54**, Iss. 34: 9810 (2015); <https://doi.org/10.1002/anie.201504473>
3. Tetsuya Kambe, Aiko Watanabe, Meijia Li, Takamasa Tsukamoto, Takane Imaoka, and Kimihisa Yamamoto, *Adv. Mater.*, **32**: 10 (2020), <https://doi.org/10.1002/adma.201907167>
4. Stephen U. S. Choi and Jeffrey A. Eastman, *Enhancing Thermal Conductivity of Fluids with Nanoparticles* (San Francisco, CA, United States: 1995).
5. Zakir Ullah, Aicha Kraimi, Hyun Jee Kim, Sooin Jang, Y. Sheena Mary, and Hyung Wook Kwon, *J. Molecular Liquids*, **359**: 119329 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119329>
6. Deepu J. Babu, Divya Puthusseri, Frank G. Kühn, Sherif Okeil, Michael Bruns, Manfred Hampe, and Jörg J. Schneider, *J. Nanotechnol.*, **9**: 1782 (2018); <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.169>
7. Sherin Joy, Vommima V Sureshababu, and Ganga Periyasamy, *J. Phys. Chem. B*, **120**, Iss. 27: 6469 (2016); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b02210>
8. Divya Maldepalli Govindachar and Ganga Periyasamy, *Chem. Phys. Lett.*, **753**: 137612 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137612>

9. Pham Vu Nhat, Nguyen Thanh Si, Jerzy Leszczynski, and Minh Tho Nguyen, *Chem. Phys.*, **493**: 140 (2017);
<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2017.06.009>
10. A. H. Pakiari and Z. Jamshidi, *J. Phys. Chem. A*, **111**, Iss. 20: 4391 (2007);
<https://doi.org/10.1021/jp070306t>
11. Rahman Padash, Milad Rabbani Esfahani, and Ali Shokuhi Rad, *J. Biomol. Struct. Dyn.*, **39**, Iss. 15: 5427 (2021);
<https://doi.org/10.1080/07391102.2020.1792991>
12. Jamelah S. Al-Otaibi, Y. Sheena Mary, Y. Shyma Mary, and Renjith Thomas, *Spectrochim. Acta*, **264**: 120233 (2022);
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120233>
13. Ljubisa R. Radovic and Bradley Bockrath, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, Iss. 16: 5917 (2005); <https://doi.org/10.1021/ja050124h>

PACS numbers: 61.05.cf, 61.25.hp, 62.23.Pq, 81.40.Jj, 82.35.Np, 83.80.Hj, 87.85.Rs

Структура та властивості полімерних кріогелевих матеріалів на основі полівінілового спирту та наночастинок Ag_2O

В. Л. Демченко¹, Н. П. Рибальченко², М. В. Юрженко¹,
Д. В. Куницький¹, А. І. Маринін³, В. Б. Долгошей⁴,
В. О. Овсянкіна⁴, Т. В. Рибальченко⁵, О. А. Бур'янов⁶

¹Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України,
вул. Казимира Малевича, 11,
03150 Київ, Україна

²Інститут мікробіології і вірусології ім. Д. К. Заболотного НАН України,
вул. Академіка Заболотного, 154,
03143 Київ, Україна

³Національний університет харчових технологій,
вул. Володимирська, 68,
01601 Київ, Україна

⁴Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
проспект Берестейський, 37,
03056 Київ, Україна

⁵Навчально-науковий центр «Інститут біології та медицини»
Київського національного університету імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 60,
01601 Київ, Україна

⁶Національний медичний університет ім. О. О. Богомольця,
вул. Бульварно-Кудрявська, 27,
01601 Київ, Україна

Сформовано полімерні кріогелеві матеріали на основі полівінілового спирту, поліглутамінової чи гіялуринової кислоти (ГК) та наночастинок Ag_2O . Дослідження кріогелевих нанокомпозитних матеріалів методом ширококутного розсіювання Рентгенових променів показали, що в процесі формування зразків відбувається відновлення йонів Аргентуму в полімерних системах ПВС– Ag^+ –ГК з утворенням наночастинок Ag_2O . Виявлено, що зразки ПВС–3% мас. ГК мають найбільші значення водовібрання. Показано, що розривна міцність і відносна деформація зразків на основі полівінілового спирту та гіялуринової кислоти поліпшуються зі збільшенням концентрації наночастинок Ag_2O до 0,5% мас. Сформовані полімерні кріогелі проявляють антимікробну дію щодо

умовно-патогенних мікроорганізмів: *S. aureus*, *S. epidermidis*, *E. coli*, *P. aeruginosa*.

Polymeric cryogel materials based on polyvinyl alcohol, polyglutamic or hyaluronic acid (HA) and Ag₂O nanoparticles are formed. Studies of cryogel nanocomposite materials by the method of wide-angle x-ray scattering show that during the formation of samples, silver ions are reduced in the polymer systems PVA–Ag⁺–HA with the formation of Ag₂O nanoparticles. As found, PVA–3 wt.% HA samples have the highest water-absorption values. As shown, the tensile strength and relative deformation of samples based on polyvinyl alcohol and hyaluronic acid improve with an increase in the concentration of Ag₂O nanoparticles to 0.5 wt.%. The formed polymer cryogels exhibit antimicrobial activity against opportunistic pathogenic microorganisms: *S. aureus*, *S. epidermidis*, *E. coli*, *P. aeruginosa*.

Ключові слова: полівініловий спирт, гіялууронова кислота, кріогелеві матеріали, наночастинки Ag₂O, структура, морфологія, механічна міцність, антимікробна активність.

Key words: hyaluronic acid, polyvinyl alcohol, cryogel materials, Ag₂O nanoparticles, structure, morphology, mechanical strength, antimicrobial activity.

(Отримано 23 січня 2026 р.; після доопрацювання — 22 травня 2026 р.)

1. ВСТУП

Останнім часом зростає інтерес до вивчення структури та властивостей полімерних нанокомпозитів, що містять наночастинки різних металів чи оксидів металів, через їхні унікальну структуру, морфологію, фізико-хімічні та біологічні властивості [1–4]. Створення металонаповнених нанокомпозитів з використанням біополімерів [5] є актуальним напрямом наукових досліджень, що зумовлено широкими можливостями практичного застосування їх.

Полімерні гідрогелі характеризуються рядом переваг і належать до найбільш перспективних матеріалів для використання в біомедичній сфері, зокрема як ранові покриття, контактні лінзи, системи контрольованої доставки лікарських препаратів тощо [6]. Для біомедичного застосування гідрогелі мають відповідати низці вимог, серед яких — відсутність токсичності, висока біосумісність, здатність до біодеструкції та зручність технологічного оброблення.

Полівініловий спирт (ПВС) нині є одним із найбільш використовуваних синтетичних полімерів для створення гідрогелевих матеріалів. Він відзначається доброю плівкотвірною здатністю, сумісністю з полімерними компонентами різної природи, водороз-

чинністю, неканцерогенними властивостями та високою біосумісністю [7]. Разом з тим, використання ПВС-гідрогелів у медицині та біомедичних дослідженнях обмежується недостатньою механічною міцністю їх, особливо у гідратованому стані [8].

У зв'язку з цим актуальним завданням є розробка гідрогелевих композитів шляхом поєднання полівінілового спирту з природними полімерними сполуками, зокрема полісахаридами [9], у різних масових співвідношеннях з метою формування матеріалів з поліпшеною структурою та регульованими фізико-механічними й біологічними характеристиками [10].

Для підвищення фізико-механічних властивостей гідрогелевих композитних матеріалів застосовують різні методи зшивання полімерних ланцюгів. Найбільш поширеними є фізичні методи [11, 12] і хемічні методи [13], що передбачають використання зшивальних агентів (борної кислоти, епіхлоргідрину, глутаральдегіду), а також методи радіаційного опромінення [14]. Особливе місце серед методів структурування полімерних систем посідає метод кріотропного гелеутворення (заморожування–розморожування). Цей підхід базується на формуванні фізично зшитої тривимірної сітки полімеру в процесі кристалізації розчинника та подальшої агрегації макромолекул у міжкристалітних ділянках. Формування кріогелів таким методом уможливлює уникати використання токсичних хемічних зшивальних агентів, що є критично важливим для матеріалів біомедичного призначення. Одержані кріогелі характеризуються унікальною пористою морфологією, високою проникністю та здатністю до значного водоувібрання. Такі властивості є особливо важливими для створення ранових покриттів і біомедичних імплантатів, де необхідне ефективне видалення ексудату та забезпечення газообміну.

Метою даної роботи було дослідження водоувібрання, структури, морфології, механічних та антимікробних властивостей кріогелевих матеріалів на основі полівінілового спирту та наночастинок Ag_2O , одержаних методом заморожування–розморожування. Вибір оксиду Аргентуму (Ag_2O) як функціонального наповнювача зумовлений його специфічною реакційною здатністю та пролонгованим вивільненням йонів Аргентуму у водному середовищі, що забезпечує стабільний антибактеріальний ефект за мінімальної цитотоксичності, порівняно з чисто металевими наночастинами. Водночас систематичні дослідження впливу Ag_2O на структуру, фізико-механічні й антимікробні властивості кріогелів на основі ПВС і біополімерів залишаються обмеженими.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для формування кріогелевих полімерних матеріалів використо-

ували такі реагенти виробництва Sigma-Aldrich: гранули полівінілового спирту марки 17-99 ($M \approx 74,800$ г/моль), високомолекулярну гіялуранову кислоту (ГК) ($M \approx 2$ МДа), високомолекулярну γ -поліглутамінову кислоту (ПГК) (молекулярна маса знаходиться у діапазоні 1,5–2,5 МДа), нітрат Аргентуму (169,87 г/моль), очищену дистильовану воду.

При формуванні зразків спочатку полівініловий спирт розчиняли у воді за температури у 95°C , а гіялуранову чи поліглутамінову кислоту — за температури у 20°C , перемішуючи водні розчини впродовж 30 хвилин. Далі розчин гіялуранової чи поліглутамінової кислоти додавали до розчину ПВС в різних співвідношеннях і перемішували впродовж 30 хвилин за температури у 85°C . Вміст гіялуранової чи поліглутамінової кислоти в криогелевому композиті варіювався від 3 до 9% мас. Потім готували 0,2 М-водні розчини нітрату Аргентуму та додавали до суміші композитів ПВС–ГК або ПВС–ПГК за температури у 85°C та перемішували впродовж 60 хвилин. Вміст наночастинок Ag_2O , сформованих *in situ* в криогелевих композитах становив 0,05, 0,1, 0,5, 1% мас. рН розчинів становив приблизно 6,8. На наступному етапі розчини охолоджували до 60°C , розливали в поліетиленові зір-пакети розміром 10×12 см та охолоджували до температури у 20°C . Далі проводили зшивання гелевих розчинів шляхом циклічного заморожування їх за температури $T = -20^\circ\text{C}$ (витримка впродовж 5 год. за $T = -20^\circ\text{C}$, 5 год. за $T = +20^\circ\text{C}$, 5 год. за $T = -20^\circ\text{C}$ ($5^{\text{год}^-} - 5^{\text{год}^+} - 5^{\text{год}^-}$). Одержані криогелі зберігали за кімнатної температури. Товщина зразків становила 5 мм.

Водоувібрання (ВУ) криогелевих матеріалів визначали за формулою: $\text{ВУ} [\%] = (m - m_0)/m_0 \cdot 100$, де m — маса зразка в певний момент його перебування у воді [г], m_0 — маса зразка до поміщення його у воду [г].

Зразки розміром 30×30 мм і товщиною у 5 мм зважували з точністю до 0,001 г і поміщали у посудини з дистильованою водою для набухання. Зразки зважували через певні проміжки часу: 0, 5, 15, 30 хв. та 1, 2, 3, 4, 5, 6, 12 годин.

Структуру досліджуваних матеріалів вивчали методом широкутнього рентгенівського розсіяння на дифрактометрі XRD-7000 (Shimadzu, Японія), рентгенооптичну схему якого було налаштовано за методом Дебая–Шеррера на проходження первинного променя через досліджуваний зразок, з використанням CuK_α -випромінювання ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) і графітового монохроматора. Дослідження проводили методом автоматичного покрокового сканування в режимі $U = 30$ кВ, $I = 30$ мА в діапазоні кутів розсіяння (2θ) від $3,0$ до 50 градусів; час експозиції становив 5 с. Температура під час досліджень становила $T = 293 \pm 2 \text{ K}$ [15].

Розмір наночастинок Ag_2O та статистичний розподіл їх у полі-

мерній матриці досліджували за допомогою просвітлювального електронного мікроскопа JEM-1230 (JEOL, Японія) з роздільною здатністю у 0,2 нм.

Механічну міцність матеріалів досліджували за допомогою випробувальної машини AGS-10kNX (Shimadzu, Японія) в режимі одновісного розтягування за $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Антимікробну активність кріогелевих матеріалів вивчали щодо референсних штамів умовно-патогенних мікроорганізмів *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) ATCC 25923 та *Staphylococcus epidermidis* (*S. epidermidis*) ATCC 12228 як модельних грам-позитивних бактерій, а також *Escherichia coli* (*E. coli*) ATCC 25922 та *Pseudomonas aeruginosa* (*P. aeruginosa*) ATCC 27853 як модельних грам-негативних бактерій. Бактеріяльні штами було одержано з Української колекції мікроорганізмів Інституту мікробіології та вірусології ім. Д. К. Заболотного НАН України. Антимікробну активність оцінювали за допомогою модифікованого методу диско-дифузії на агарі Мюллера–Хінтона. Зразки діаметром у 10 мм поміщали на поверхню агару. Пластини інкубували за 37°C впродовж 24 годин. Наявність зони, вільної від мікроорганізмів, навколо зразків свідчила про антимікробну активність. Було поміряно діаметри зон інгібування [мм].

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Аналіза досліджуваних кріогелевих матеріалів показала, що водоувібрання зразків на основі ПВС із вмістом 3% мас. гіялуринової кислоти зі збільшенням часу витримування їх у дистильованій воді послідовно зростає та впродовж 12 год. становить 17% (рис. 1, а, крива 1). Збільшення вмісту гіялуринової кислоти у складі ПВС приводить до зменшення водоувібрання зразків. Для зразків на основі ПВС, що містить 5 і 9% мас. гіялуринової кислоти величина водоувібрання зразків упродовж 12 год. становить 12 і 7% відповідно (рис. 1, а, криві 2, 3).

Для зразків на основі ПВС і ГК із вмістом 1% мас. наночастинок Ag_2O зі збільшенням концентрації гіялуринової кислоти водоувібрання зразків зростає. Для зразків ПВС–3% мас. ГК–1% мас. Ag_2O , ПВС–5% мас. ГК–1% мас. Ag_2O та ПВС–9% мас. ГК–1% мас. Ag_2O водоувібрання впродовж 12 год. становить 6, 14 і 19% відповідно (рис. 1, б, криві 1–3).

Аналіза ширококутніх рентгенівських дифрактограм досліджуваних зразків показала, що гіялуринова кислота, сформована у вигляді плівки, має аморфну структуру, яку становлять як основні макроланцюги, так і їхні бічні відгалуження (з функціональними групами COONa , COOH). На це вказує прояв на рентгенівській дифрактограмі цього поліелектроліту (рис. 2, а, крива 1)

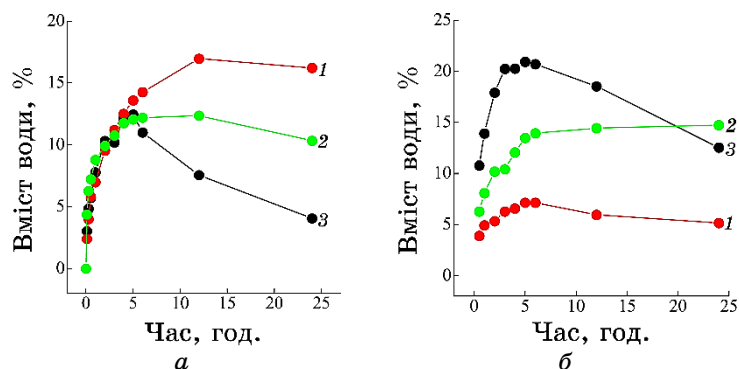


Рис. 1. Криві водоувібрання кріогелів на основі полівінілового спирту та гіялуранової кислоти: (а) 1 — ПВС–3% мас. ГК, 2 — ПВС–5% мас. ГК, 3 — ПВС–9% мас. ГК; (б) 1 — ПВС–3% мас. ГК–1% мас. Ag_2O , 2 — ПВС–5% мас. ГК–1% мас. Ag_2O , 3 — ПВС–9% мас. ГК–1% мас. Ag_2O , одержаних методом циклічного заморожування–розморожування впродовж часу $5^{\text{год-}}-5^{\text{год+}}-5^{\text{год-}}$.

двох асиметричних дифракційних максимумів дифузного типу (аморфних гало) різної інтенсивності. Водночас кутове положення ($2\theta_{\text{max}}$) основного за інтенсивністю максимуму становить $20,4^\circ$, а вторинного — $9,6^\circ$ (крива 1). Судячи з кількості атомів (електронів) у основному ланцюзі (глюкопіранозній ланці) та бічному відгалуженні, більш інтенсивне аморфне гало ($2\theta_{\text{max}} \approx 20,4^\circ$) характеризує близький порядок за трансляції у просторі (об'ємі зразка ГК) фрагментів основних макроланцюгів, а менш інтенсивне ($2\theta_{\text{max}} \approx 9,6^\circ$) — близький порядок за розміщення у просторі фрагментів бічних відгалужень.

Зразки полівінілового спирту із різним вмістом гіялуранової кислоти характеризуються напівкристалічною структурою. Це підтверджується дифракційними максимумами при $2\theta_{\text{max}} \approx 11,2^\circ$, $19,5^\circ$, $23,0^\circ$, $40,8^\circ$, які відповідають кристалографічним площинам із Міллеровими індексами (100), (101), (200), (201) (рис. 2, а, криві 2–4) [16].

Проведена оцінка відносного рівня кристалічності ($X_{\text{кр}}$) зразка ПВС–3% мас. ГК згідно з рівнянням [17]: $X_{\text{кр}} = Q_{\text{кр}}(Q_{\text{кр}} + Q_{\text{ам}})^{-1} \cdot 100$, де $Q_{\text{кр}}$ — площа дифракційних максимумів, які характеризують кристалічну структуру полімеру, а $Q_{\text{кр}} + Q_{\text{ам}}$ — площа всієї дифрактограми в інтервалі кутів розсіяння ($2\theta_1-2\theta_2$), в якому має прояв аморфно-кристалічна структура полімеру, показала, що він становить близько 48%.

Аналіза ширококутніх рентгенівських дифрактограм зразків на основі полівінілового спирту із різним вмістом гіялуранової кислоти та наночастинок оксиду Аргентуму у 1% мас. показала

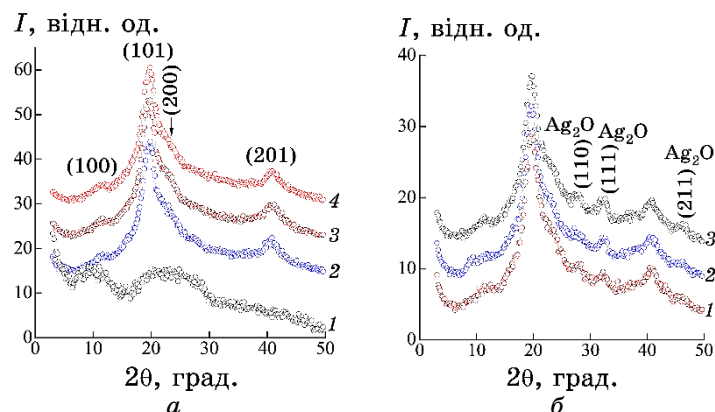


Рис. 2. Ширококутні рентгенівські дифрактограми: (а) 1 — гіялуранової кислоти, 2 — ПВС–3% мас. ГК, 3 — ПВС–5% мас. ГК, 4 — ПВС–9% мас. ГК; (б) 1 — ПВС–3% мас. ГК–1% мас. Ag_2O , 2 — ПВС–5% мас. ГК–1% мас. Ag_2O , 3 — ПВС–9% мас. ГК–1% мас. Ag_2O , одержаних методом циклічного заморожування–розморожування впродовж часу $5^{\text{год}^-}$ – $5^{\text{год}^+}$ – $5^{\text{год}^-}$.

присутність дифракційних максимумів при $2\theta_{\text{max}} \cong 28,0^\circ$, $32,2^\circ$, $46,2^\circ$, що відповідають площинам (110), (111) і (211) відповідно (рис. 2, б, криві 1–3). Вони відповідають гранецентрованій кубічній структурі й узгоджуються з попередніми дослідженнями частинок Ag_2O [18].

Дослідження морфології зразків на основі полівінілового спирту та гіялуранової кислоти показали, що під час формування криогелевих матеріалів утворюються наночастинки оксиду Аргентуму із середнім розміром, меншим за 10 нм, які статистично розподілені у полімерній матриці (рис. 3).

Аналіза графіка залежності напруження–деформація криогелевих матеріалів на основі полівінілового спирту та гіялуранової кислоти з різним вмістом наночастинок Ag_2O , одержаних упродовж часу $5^{\text{год}^-}$ – $5^{\text{год}^+}$ – $5^{\text{год}^-}$, показала, що зі збільшенням концентрації наночастинок Аргентуму від 0,05 до 0,5% мас. механічна міцність і деформація зразків закономірно зростають (рис. 4, криві 1–4). Величини розривної міцності та деформації для зразка ПВС–3% мас. ГК–0,5% мас. Ag_2O є найбільшими й становлять 233,07 кПа і 157,03% відповідно. Слід зазначити, що за максимальної концентрації наночастинок Ag_2O (1% мас.) у полімерній матриці механічні характеристики зразків різко погіршуються та стають подібними до вихідної полімерної матриці ПВС–ГК. Поліпшення механічних властивостей композитів із втіленням наночастинок Ag_2O до 0,5% мас. можна пояснити утворенням додаткових гідрогенових зв'язків між наночастинка-

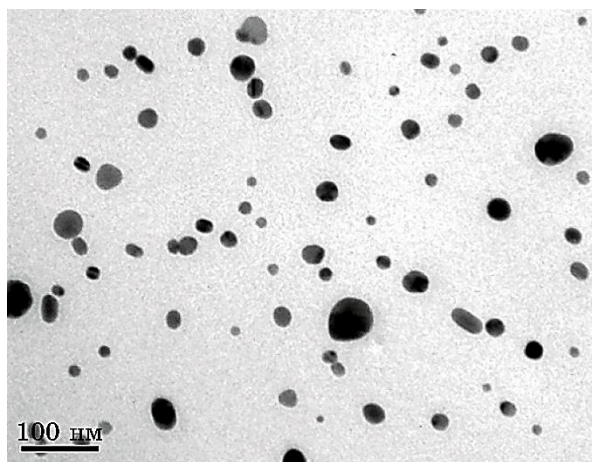


Рис. 3. Зображення у трансмісійному електронному мікроскопі нанокмполиту на основі ПВС, гіялуринової кислоти та наночастинок оксиду Аргентуму.³

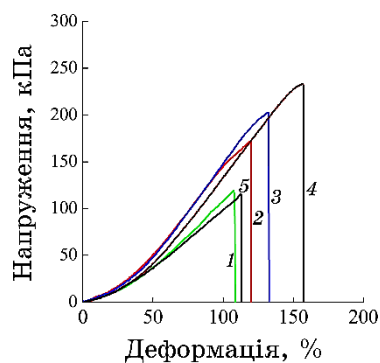


Рис. 4. Механічна міцність зразків на основі полівінілового спирту та гіялуринової кислоти з різним вмістом наночастинок Ag_2O : 1 — 0% мас., 2 — 0,05% мас., 3 — 0,1% мас., 4 — 0,5% мас., 5 — 1% мас., одержаних методом циклічного заморожування-розморожування впродовж часу $5^{\text{год-}}-5^{\text{год+}}-5^{\text{год-}}$.⁴

ми та полімерною матрицею, що сприяє підвищенню цупкості та еластичності. Водночас пониження механічних показників із досягненням концентрації нанонаповнювача у 1% мас. може бути пов'язане з ефектом агрегації наночастинок, що призводить до формування дефектів у структурі кріогелю та виникнення локальних центрів напруження, які пришвидшують руйнування матеріалу.

Наступним етапом дослідження було вивчення антимікробної

активності кріогелевих матеріалів із наночастинками оксиду Аргентуму щодо умовно-патогенних мікроорганізмів.

Результати досліджень антимікробної активності зразків ПВС–3% мас. ГК з наночастинками Ag_2O наведено в таблиці. Контрольні зразки (без наночастинок срібла) не продемонстрували антимікробного ефекту щодо жодного з протестованих мікроорганізмів (*S. aureus*, *S. epidermidis*, *E. coli*, *P. aeruginosa*) (табл., зразки №1, №2). Це вказує на те, що полімерна матриця ПВС–ГК не проявляє антимікробної активності.

Кріогелеві матеріали з низьким вмістом наночастинок Ag_2O (0,05% мас.) мали помірну антимікробну активність. Діаметри зон затримки росту зразків щодо *S. epidermidis* і *E. coli* становлять $10,48 \pm 0,26$ мм і $10,57 \pm 0,26$ мм відповідно (табл., зразок №3). Зразки із вмістом 0,1 та 0,5% мас. Ag_2O показали значне підвищення антимікробної активності (табл., зразки №4 і №5). Діаметри зон затримки росту зразків щодо грам-позитивної бактерії *S. aureus* становлять $12,32 \pm 0,28$ мм (0,1% мас. Ag_2O) та

ТАБЛИЦЯ. Антимікробна активність кріогелевих матеріалів із різними концентраціями наночастинок Ag_2O .⁵

№	Зразок	<i>S. aureus</i>	<i>S. epidermidis</i>	<i>E. coli</i>	<i>P. aeruginosa</i>
1	ПВС ($5^{\text{год}^-}$ – $5^{\text{год}^+}$ – $5^{\text{год}^-}$)	0	0	0	0
2	ПВС–3% мас. ГК ($5^{\text{год}^-}$ – $5^{\text{год}^+}$ – $5^{\text{год}^-}$)	0	0	0	0
3	ПВС–3% мас.–ГК–0,05% мас. Ag_2O ($5^{\text{год}^-}$ – $5^{\text{год}^+}$ – $5^{\text{год}^-}$)	0	$10,48 \pm 0,26$	$10,57 \pm 0,26$	0
4	ПВС–3% мас.–ГК–0,1% мас. Ag_2O ($5^{\text{год}^-}$ – $5^{\text{год}^+}$ – $5^{\text{год}^-}$)	$12,32 \pm 0,28$	$11,56 \pm 0,27$	$11,91 \pm 0,27$	0
5	ПВС–3% мас. ГК–0,5% мас. Ag_2O ($5^{\text{год}^-}$ – $5^{\text{год}^+}$ – $5^{\text{год}^-}$)	$12,52 \pm 0,28$	$12,89 \pm 0,25$	$13,89 \pm 0,28$	0
6	ПВС–3% мас. ГК–1% мас. Ag_2O ($5^{\text{год}^-}$ – $5^{\text{год}^+}$ – $5^{\text{год}^-}$)	$14,91 \pm 0,33$	$14,07 \pm 0,32$	$14,77 \pm 0,33$	$14,82 \pm 0,33$
7	ПВС–3% мас. ПГК–0,1% мас. Ag_2O (150^{min^-})	$13,45 \pm 0,29$	$16,14 \pm 0,41$	$15,81 \pm 0,41$	$18,03 \pm 0,42$

12,52 ± 0,28 мм (0,5% мас. Ag₂O). Діаметри зон затримки росту зразків щодо *S. epidermidis* становлять 11,56 ± 0,27 мм (0,1% мас. Ag₂O) та 12,89 ± 0,25 мм (0,5% мас. Ag₂O). Антимікробний ефект зразків щодо грам-негативних бактерій *E. coli* відмічали за концентрацій у 0,1 та 0,5% мас. Ag₂O. Діаметри зон затримки росту становили 11,91 ± 0,27 мм і 13,89 ± 0,58 мм відповідно. Антимікробного ефекту для зразків із концентраціями у 0,1 та 0,5% мас. щодо *P. aeruginosa* не спостерігали.

Найвищу антимікробну активність щодо всіх протестованих мікроорганізмів проявляли криогелеві матеріали з високими концентраціями наночастинок Ag₂O (1% мас.). Діаметри зон затримки росту відповідно становили для *S. aureus* 14,91 ± 0,33 мм, *S. epidermidis* — 14,07 ± 0,32 мм, *E. coli* — 14,77 ± 0,33 мм, *P. aeruginosa* — 14,82 ± 0,33 мм (табл., зразок №6).

Проведена порівняльна аналіза зразків на основі ПВС із різними кислотами, — гіялуроною чи поліглутаміною, — з наночастинами Ag₂O показала, що зразки ПВС-3% мас. ПГК-0,1% мас. Ag₂O проявляють вищу антимікробну активність щодо досліджуваних мікроорганізмів (табл., зразки №4 та №7).

4. ВИСНОВКИ

В результаті проведених досліджень було сформовано полімерні криогелеві матеріали на основі полівінілового спирту з різним вмістом гіялуронової кислоти та наночастинок Ag₂O за допомогою методу заморожування-розморожування. За допомогою рентгеноструктурної аналізи було підтверджено, що в процесі формування гідроґелів через відновлення солей Аргентуму за допомогою гіялуронової кислоти утворюються наночастинки Ag₂O. Було встановлено, що зразки на основі ПВС з меншим вмістом гіялуронової кислоти (3% мас.) проявляли ліпшу здатність до водоувібання, ніж зразки із більшим вмістом ГК (5 і 9% мас.). Встановлено, що механічні властивості досліджуваних зразків поліпшуються зі збільшенням концентрації наночастинок Ag₂O до 0,5% мас. Було встановлено, що створені полімерні криогелі проявляють антимікробну дію щодо умовно-патогенних мікроорганізмів, включаючи грам-позитивних (*S. aureus*, *S. epidermidis*) і грам-негативних (*E. coli*, *P. aeruginosa*) бактерій.

Таким чином, одержані результати підтверджують можливість створення багатофункціональних криогелевих матеріалів із регульованими фізико-хімічними та біологічними властивостями. Вони можуть бути використані як перев'язувальні засоби для лікування інфікованих ран.

Роботу виконано за фінансової підтримки гранту Національно-

го фонду досліджень України «Розробка біополімерних наноконструктивних матеріалів для стимуляції регенерації живих тканин та загоєння ран» (ідентифікатор заявки 2023.05/0009).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. V. L. Demchenko, S. M. Kobylinskyi, S.V. Riabov, V. I. Shtompel, M. V. Iurzhenko, and N. P. Rybalchenko, *Applied Nanoscience*, **10**, No. 12: 5409 (2020); <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01368-0>
2. V. L. Demchenko, V. I. Shtompel', and S. V. Riabov, *Polymer Science*, **A57**: 635 (2015); <https://doi.org/10.1134/S0965545X15050065>
3. Valeriy Demchenko, Sergii Riabov and Volodymyr Shtompel', *Nanoscale Research Letters*, **12**: Article No. 235 (2017); <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1967-2>
4. V. Demchenko, V. Shtompel', S. Riabov, and E. Lysenkov, *Nanoscale Research Letters*, **10**: 479 (2015); <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1181-z>
5. W. Sikorska, M. Zięba, M. Musioł, M. Kowalczyk, H. Janeczka, P. Chaber, O. Masiuchok, V. Demchenko, V. Talanyuk, M. Iurzhenko, J. E. Puskas, and G. Adamus, *Polymers*, **12**, Iss. 5: 1167 (2020); <https://doi.org/10.3390/polym12051167>
6. Kathrina Lois M. Taaca, Eloise I. Prieto, and Magdaleno R. Vasquez, Jr., *Polymers*, **14**: 2560 (2022); <https://doi.org/10.3390/polym14132560>
7. Valeriy Demchenko, Yevgen Mamunya, Illia Sytnyk, Maksym Iurzhenko, Nataliia Rybalchenko, Svitlana Zahorodnia, Olena Demchenko, Stanislav Rushkovsky, Dmytro Kunytskyi, Donghu Zeng, Viktoriia Talaniuk, and Marta Musioł, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **17**, Iss. 38: 53312 (2025); <https://doi.org/10.1021/acsami.5c14960>
8. G. Singh, A. Lohani, and S. Bhattacharya, *Journal of Fundamental Pharmaceutical Research*, **2**: 35 (2024).
9. Valeriy Demchenko, Polina Zaremba, Nataliia Rybalchenko, Svitlana Zahorodnia, Liubov Artiukh, Taras Rybalchenko, Olena Demchenko, Illia Sytnyk, Donghu Zeng, Serhii Kobylinskyi, Lyudmila Goncharenko, and Maksym Iurzhenko, *Scientific Reports*, **15**: Article No. 35087 (2025); <https://doi.org/10.1038/s41598-025-18932-9>
10. Mohammad Taghi Khorasani, Alireza Joorabloo, Hassan Adeli, Zohreh Mansoori-Moghadam, and Armaghan Moghaddam, *Carbohydrate Polymers*, **207**: 542 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.12.021>
11. A. S. Montaser, Mohamed Rehan, Mehrez E. El-Naggar, *International Journal of Biological Macromolecules*, **124**: 1016 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.252>
12. Amin Zeinali, Mohammad Sirousazar, Zeinab Hosseini Dastgerdi, and Farshad Kheiri, *Journal of Macromolecular Science*, **B59**: 263 (2020); <https://doi.org/10.1080/00222348.2019.1709714>
13. Yang Liu, Ying Lv, Meiwen An, Fen Li, Ying Lu, and Jianbo Song, *Journal of Macromolecular Science*, **B58**: 634 (2019); <https://doi.org/10.1080/00222348.2019.1615688>
14. Mohammad Taghi Khorasani, Alireza Joorabloo, Armaghan Moghaddam, Hamidreza Shamsi, and Zohreh Mansoori Moghadam, *International Journal*

- of *Biological Macromolecules*, **114**: 1203 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.04.010>
15. Liubov Matkovska, Maksym Iurzhenko, Yevgen Mamunya, Olga Matkovska, Valeriy Demchenko, Eugene Lebedev, Gisele Boiteux, and Anatoli Serghei, *Nanoscale Research Letters*, **9**: Article No. 674 (2014); <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-674>
 16. Ping Liu, Wenhua Chen, Cuihua Liu, Ming Tian, and Pengju Liu, *Scientific Reports*, **9**: Article No. 9534 (2019); <https://doi.org/10.1038/s41598-019-46061-7>
 17. Anatoliy Galchun, Nikolay Korab, Volodymyr Kondratenko, Valeriy Demchenko, Andriy Shadrin, Vitaliy Anistratenko, and Maksym Iurzhenko, *Nanoscale Research Letters*, **10**: Article No. 138 (2015); <https://doi.org/10.1186/s11671-015-0832-4>
 18. Divya Dharmaraj, Madhuri Krishnamoorthy, Kumar Rajendran, Kannan Karuppiah, Jeyameenakshi Annamalai, Karthick Rajan Durairaj, Prakash Santhiyagu, and Kannapiran Ethiraj, *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, **61**: 102111 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2020.102111>

¹E. O. Paton Institute of Electric Welding, N.A.S. of Ukraine,
11, Kazymyr Malevych Str.,
UA-03150 Kyiv, Ukraine

²D. K. Zabolotny Institute of Microbiology and Virology, N.A.S. of Ukraine,
154, Academician Zabolotny Str.,
UA-03143 Kyiv, Ukraine

³National University of Food Technologies,
68, Volodymyrs'ka, Str.,
UA-01601 Kyiv, Ukraine

⁴National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',
37, Beresteiskyi Ave.,
UA-03056 Kyiv, Ukraine

⁵Educational and Scientific Centre 'Institute of Biology and Medicine',
Taras Shevchenko National University of Kyiv,
2, Academician Glushkov Ave.,
UA-03022 Kyiv, Ukraine

⁶Bogomolets National Medical University,
27, Bulvarno-Kudryavs'ka Str.,
UA-01601 Kyiv, Ukraine

¹ Fig. 1. Water absorption curves of cryogels based on polyvinyl alcohol and hyaluronic acid (HA): (a) 1—PVA-3 wt.% HA, 2—PVA-5 wt.% HA, 3—PVA-9 wt.% HA, (б) 1—PVA-3 wt.% HA-1 wt.% Ag₂O, 2—PVA-5 wt.% HA-1 wt.% Ag₂O, 3—PVA-9 wt.% HA-1 wt.% Ag₂O, which are obtained by the method of cyclic freezing-defrosting over time 5^h–5^h–5^h.

² Fig. 2. Wide-angle x-ray diffraction patterns of: (a) 1—hyaluronic acid, 2—PVA-3 wt.% HA, 3—PVA-5 wt.% HA, 4—PVA-9 wt.% HA; (б) 1—PVA-3 wt.% HA-1 wt.% Ag₂O, 2—PVA-5 wt.% HA-1 wt.% Ag₂O, 3—PVA-9 wt.% HA-1 wt.% Ag₂O, which are obtained by the method of cyclic freezing-defrosting over time 5^h–5^h–5^h.

³ Fig. 3. Transmission electron microscopy image of a nanocomposite based on PVA, hyaluronic acid, and silver oxide nanoparticles.

⁴ Fig. 4. Mechanical strength of samples based on polyvinyl alcohol and hyaluronic acid with different contents of Ag₂O nanoparticles: 1—0 wt.%, 2—0.05 wt.%, 3—0.1 wt.%, 4—0.5 wt.%, 5—1 wt.%, which are obtained by the method of cyclic freezing-defrosting over time 5^h–5^h–5^h.

⁵ TABLE. Antimicrobial activity of cryogel materials with different concentrations of Ag₂O nanoparticles.

PACS numbers: 07.60.Pb, 07.79.Fc, 07.85.Qe, 61.05.cf, 61.05.cp, 81.07.Pr, 81.70.Fy

Characterizing Crystallinity and Phase Compounds in Polyvinyl Alcohol–Montmorillonite Nanocomposites Through X-Ray Diffraction and Optical Microscopy

Blerina Papajani¹, Elvin Como², Albana Hasimi², and Alfred Lako³

¹*Department of Physics,
University of Elbasan ‘Aleksandr Xhuvani’,
Ismail Zyra Str.,
3003 Elbasan, Albania*

²*Department of Meteorology,
Institute of GeoSciences,
60 Don Bosko Str.,
1024 Tirana, Albania*

³*Department of Environmental Engineering,
Polytechnic University of Tirana,
4 Deshmoret e Kombit Blvd.,
1000 Tirana, Albania*

The aim of this study is to analyse modern advancements in x-ray diffraction and optical microscopy to enhance the characterization of polyvinyl alcohol–montmorillonite nanocomposites. The development of advanced nanocomposites has garnered significant attention due to their potential applications in various fields. Among these, polyvinyl alcohol reinforced with montmorillonite has emerged as a promising material, owing to its enhanced mechanical and thermal properties. However, a thorough understanding of the crystallinity and phase compounds in these nanocomposites is essential for optimizing their performance and quality. To achieve this goal, recent studies on these techniques are reviewed, and their effectiveness, advantages, and limitations are evaluated. The results demonstrate that digital holography, fluorescence microscopy, and confocal microscopy improve significantly the visualization of microstructural features and provide detailed 3D images and quantitative phase contrast. *In situ* x-ray diffraction allows real-time monitoring of structural changes, while small-angle x-ray scattering provides detailed information about the size, shape, and distribution of nanostructured features. Synchrotron x-ray diffraction offers very high resolution and sensitivity, facilitating precise characterization of the nanocomposites' properties. By integrating these advanced techniques, the study establishes a comprehensive framework for understanding the crystallinity and phase composition of polyvi-

nyl alcohol–montmorillonite nanocomposites, paving the way for optimized material development.

Метою даного дослідження було проаналізувати сучасні досягнення в рентгенівській дифрактометрії й оптичній мікроскопії для поліпшення характеристики нанокompозитів полівініловий спирт–монтморилоніт. Розробка передових нанокompозитів привертає значну увагу завдяки їхньому потенційному застосуванню в різних галузях. Серед них полівініловий спирт, армований монтморилонітом, став перспективним матеріалом завдяки своїм поліпшеним механічним і термічним властивостям. Однак глибоке розуміння кристалічності та фазових сполук у цих нанокompозитах є важливим для оптимізації їхньої продуктивності й якості. Для досягнення цієї мети нещодавні дослідження по цих методиках було розглянуто, а також оцінено їхні ефективність, переваги й обмеження. Результати показують, що цифрова голографія, флюоресцентна мікроскопія та конфокальна мікроскопія значно поліпшують візуалізацію мікроструктурних особливостей і забезпечують детальні 3D-зображення та кількісний фазовий контраст. Рентгенівська дифракція *in situ* дає змогу моніторити структурні зміни в режимі реального часу, тоді як розсіяння Рентгенових променів під малими кутами надає детальну інформацію про розмір, форму та розподіл наноструктурованих особливостей. Синхротронна рентгенівська дифракція забезпечує дуже високу роздільчу здатність і чутливість, що сприяє точній характеристиці властивостей нанокompозиту. Завдяки інтеграції цих передових методів дослідження створює комплексну основу для розуміння кристалічності та фазового складу нанокompозитів полівініловий спирт–монтморилоніт, прокладаючи шлях для оптимізованої розробки матеріалів.

Key words: phase composition, x-ray diffraction, optical microscopy, crystallinity, montmorillonite, polyvinyl alcohol.

Ключові слова: фазовий склад, рентгенівська дифракція, оптична мікроскопія, кристалічність, монтморилоніт, полівініловий спирт.

(Received 17 October, 2024; in revised form, 1 November, 2024)

1. INTRODUCTION

Polyvinyl alcohol (PVA) is a versatile synthetic polymer renowned for its remarkable properties, including excellent film-forming ability, chemical resistance, and biocompatibility [1–3]. PVA is widely used in various applications such as packaging, textiles, pharmaceuticals, and biomedical fields. Its solubility in water and biodegradability also makes it an environmentally friendly material [4]. The molecular structure of PVA, characterized by hydroxyl groups along its polymer chain, imparts unique physicochemical properties, which are crucial for numerous industrial applications. A critical

aspect of PVA performance is its crystallinity, which influences significantly its mechanical strength, thermal stability, and barrier properties [5–7]. Crystallinity in polymers refers to the degree of structural order within the material, where regions of highly ordered, tightly packed polymer chains (crystalline regions) coexist with disordered, amorphous regions. The extent of crystallinity can affect the polymers' properties, with higher crystallinity generally leading to enhanced strength and stability. In addition to crystallinity, the presence of phase compounds within the PVA can further modify its characteristics. Phase compounds refer to distinct regions or domains within the polymer matrix, which have different compositions or structures. In the context of nanocomposites, the incorporation of nanomaterials such as montmorillonite (MMT) can lead to the formation of new phase compounds, which can enhance the overall performance of the polymer [8]. These phase compounds can influence the mechanical, thermal, and barrier properties of the nanocomposite, making their characterization essential for optimizing material properties.

Understanding the crystallinity and phase compounds in PVA, especially, in nanocomposites like PVA–MMT, is vital for developing materials with tailored properties for specific applications. Among other methods, the most widely used ones for studying these properties are optical microscopy (OM) and x-ray diffraction (XRD). OM provides several advantages for the study of crystallinity and phase compounds in PVA–MMT nanocomposites. It allows for direct visualization of the microstructure, making it easy to identify and analyse the spatial distribution of crystalline regions and phase compounds [9–11]. As a non-destructive technique, OM preserves the samples' intrinsic properties, enabling further analyses with other methods. Additionally, OM allows for real-time observation of dynamic processes such as crystallization or phase transitions under various environmental conditions, offering insights into the behaviour of the nanocomposites during processing or in-service use [12]. Furthermore, the relatively low cost and widespread availability of optical microscopes make OM a practical choice for preliminary studies and routine analyses in most research and industrial laboratories.

Despite its advantages, optical microscopy has several limitations. It is limited by its resolution, constrained by the wavelength of visible light, which restricts the ability to resolve fine details at the nanoscale, essential for studying PVA–MMT nanocomposites. Additionally, it often suffers from a shallow depth of field, making it challenging to obtain clear images of thick or layered samples. Traditional OM primarily provides intensity-based images, lacking phase-contrast information necessary to differentiate between mate-

rials with similar optical densities, hindering clear identification of different phases within the nanocomposite. Extensive sample preparation, including staining or embedding, can introduce artefacts and potentially alter the samples' native structure, complicating image interpretation and leading to inaccurate conclusions. Moreover, conventional OM lacks the capability to capture dynamic processes in real time, a significant limitation for studying time-dependent phenomena such as crystallization, phase transitions, or mechanical deformation in PVA–MMT nanocomposites [13].

XRD offers several significant advantages for studying the crystallinity and phase compounds in PVA–MMT nanocomposites [14, 15]. One of its primary strengths is its high precision in identifying and quantifying crystalline phases, making it an essential tool for determining the degree of crystallinity within the sample. XRD provides detailed information about the crystal structure, lattice parameters, and phase composition, allowing for a thorough analysis of the materials' properties. Additionally, XRD is a non-destructive technique, preserving the sample for further analysis. Its ability to analyse bulk materials, combined with its quantitative nature, makes XRD a robust method for comprehensive crystallinity characterization [16]. However, conventional XRD struggles with the resolution required to distinguish closely-spaced diffraction peaks in complex materials like PVA–MMT nanocomposites, obscuring detailed crystalline-phase information and hindering accurate crystallinity determination. It can be insensitive to weak diffraction signals, critical for identifying minor phases or poorly ordered regions, leading to incomplete or misleading characterizations. While providing atomic-scale structural information, conventional XRD is less effective at characterizing larger nanostructures such as the size, shape, and distribution of MMT platelets within the PVA matrix, limiting the understanding of their influence on composite properties. Traditional XRD provides static snapshots, failing to capture dynamic processes like real-time structural changes due to temperature variations or mechanical stress. Proper sample preparation and alignment are crucial; misalignment or improper preparation can introduce artefacts or errors in diffraction patterns, resulting in inaccurate structural interpretations.

As discussed earlier, conventional XRD and OM are valuable tools for analysing the crystallinity and phase composition of materials. However, these methods have inherent limitations that can restrict their effectiveness, particularly, when dealing with complex nanocomposites. To address these challenges, this work focuses on analysing recent advancements in the XRD and OM techniques. The goal is to expand the capabilities of these conventional methods, enabling more accurate and detailed characterization of the crystallin-

ity and phase compounds in PVA-based nanocomposites. By integrating modern approaches and technologies, such as enhanced imaging methods and advanced diffraction techniques, it is possible to overcome the limitations of conventional methods and achieve a more comprehensive understanding of the materials' structure and properties.

2. MATERIALS AND METHODS

This review focuses on two primary techniques for studying the crystallinity and phase compounds in polyvinyl alcohol-montmorillonite nanocomposites: OM and XRD. These methods were selected for their complementary capabilities in providing both qualitative and quantitative insights into the microstructural characteristics of the nanocomposites. The selection of literature for this review was guided by specific inclusion and exclusion criteria to ensure a comprehensive and up-to-date understanding of these methods. For optical microscopy, the inclusion criteria focused on articles published within the last five years, which presented significant advancements and innovative approaches in imaging techniques. Priority was given to studies, which explored new imaging modalities, enhanced resolution, and improved measurement accuracy. Works, which introduced or reviewed techniques, such as confocal microscopy, fluorescence microscopy, and digital holography, were particularly valued. These articles were selected based on their rigorous experimental design, reproducibility of results, and thorough data analysis, ensuring that only high-quality scientifically robust studies were included. Additionally, review and tutorial articles, which provided a comprehensive overview of current techniques and offered practical guidance for their implementation, were also considered.

The selected works on optical microscopy highlight key advancements and comprehensive reviews of modern techniques. These studies demonstrate innovations in enhancing resolution, improving measurement accuracy, and increasing the non-destructive analysis capabilities of OM. By focusing on recent developments in imaging modalities, including confocal microscopy, super-resolution fluorescence microscopy, and digital holography, these works contribute significantly to the field by expanding the capabilities of conventional OM methods. In the realm of x-ray diffraction, the selection criteria emphasized articles, which focused on non-destructive analysis techniques and detailed structural analysis without damaging the sample. Preference was given to recent publications from the last five years, which introduced cutting-edge technologies or significant improvements in existing methods. This included high-

resolution XRD, synchrotron-radiation studies, and other advanced techniques, which enhance the precision and depth of crystallographic analysis. The selected articles were required to present high-quality data, with clear visualizations such as detailed diffraction patterns and comprehensive analyses of crystallographic information.

The selected works on x-ray diffraction showcase advanced methodologies and innovations in materials' characterization. These studies emphasize the non-destructive nature of XRD techniques and highlight significant improvements in the resolution and accuracy of XRD methods such as high-resolution and synchrotron x-ray diffraction. They explore complex structural analyses and *in situ* studies, which provide valuable insights into the properties and behaviour of PVA–MMT nanocomposites under various conditions. This review, by adhering to stringent inclusion criteria and focusing on the most recent and relevant literature, ensures a thorough exploration of modern advancements in the OM and XRD techniques.

3. RESULTS

This section presents the comprehensive findings from review of advanced characterization techniques for studying the crystallinity and phase composition of PVA–MMT. The analysis focuses on two primary methodologies: optical microscopy and x-ray diffraction, with particular attention to advanced approaches within each method. To overcome limitations of convenient methods, advanced OM techniques such as digital holography, fluorescence microscopy, and confocal microscopy provide higher resolution, enhanced phase contrast, and 3D-imaging capabilities. These techniques facilitate detailed and accurate visualization of the PVA–MMT-nanocomposite structure. Similarly, advanced XRD techniques like small-angle x-ray scattering (SAXS), *in situ* XRD, synchrotron XRD offer enhanced resolution, sensitivity to weak signals, and the ability to monitor dynamic processes. These methods provide comprehensive insights into the crystallinity and phase composition of PVA–MMT nanocomposites, enabling the development of materials with optimized properties for specific applications.

3.1. Digital Holography

Digital holography (DH) is an advanced optical-microscopy technique that captures the entire optical field, including both amplitude and phase information, in a single exposure [17]. This method

can significantly enhance the study of crystallinity and phase composition in polyvinyl alcohol (PVA) reinforced with montmorillonite (MMT) nanocomposites by providing detailed three-dimensional (3D) imaging and quantitative phase contrast [18]. Digital holography involves recording a hologram of the sample, using a digital sensor and then reconstructing the image computationally [17]. One of the key advantages of DH is its ability to provide quantitative phase contrast. The phase information is directly related to the optical-path length changes caused by variations in the refractive index and thickness of the sample. The basic setup includes a coherent light source, typically, a laser, which is split into two beams: the reference beam and the object beam (Fig. 1). The object beam interacts with the sample, while the reference beam bypasses it. Both beams are then recombined to create an interference pattern (hologram) on the digital sensor. The hologram contains all the information needed to reconstruct the 3D image of the sample, including phase and amplitude variations.

Digital holography can capture the 3D structure of PVA–MMT nanocomposites with high precision. This capability allows for detailed visualization of the distribution and morphology of crystalline regions and phase compounds. Crystalline regions and phase compounds typically have different refractive indices compared to the amorphous matrix, resulting in distinct phase contrasts. By analysing the phase-contrast images, the distribution and number of crystalline regions can be quantitatively assessed. This quantitative data is crucial for understanding the degree of crystallinity in the nanocomposite. The 3D-reconstruction capabilities of DH can reveal

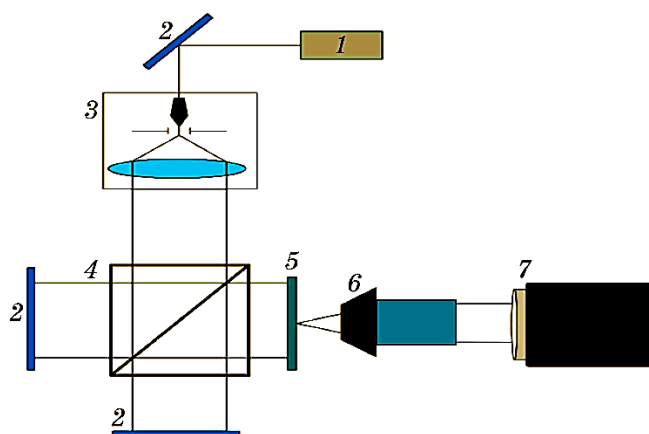


Fig. 1. Digital holographic microscope: 1—laser, 2—mirrors, 3—beam expander, 4—beam splitter cube, 5—object under study, 6—microobjective, 7—CCD camera.

the spatial arrangement of MMT platelets within the PVA matrix, providing insights into the degree of dispersion and exfoliation of the clay nanoparticles. As a non-destructive technique, it is well suited for real-time observations of dynamic processes in PVA–MMT nanocomposites. For instance, the crystallization process can be monitored *in situ* by observing the changes in phase contrast as the sample is heated or cooled. This real-time capability provides valuable information on the kinetics of crystallization and phase transitions, which are essential for tailoring the material properties. Digital holography offers enhanced resolution and depth of field compared to conventional optical microscopy. The ability to focus through the entire thickness of the sample without mechanical sectioning allows for comprehensive analysis of the internal structure. This is particularly beneficial for studying thick or opaque samples, where traditional optical-microscopy techniques might be limited.

3.2. Fluorescence Microscopy

Fluorescence microscopy is an advanced imaging technique that leverages the fluorescence properties of certain materials or dyes to provide high-contrast images. This method can be particularly useful for presented problem, offering detailed insights into the distribution and interaction of different phases within the material [19]. Fluorescence microscopy involves exciting a sample with a specific wavelength of light, causing fluorescent molecules within the sample to emit light at a longer wavelength. These fluorescent molecules can either be inherent to the sample or be introduced *via* fluorescent dyes or markers. The emitted light is then captured to create high-contrast images, which highlight the regions of interest within the sample [19, 20]. This technique provides high-contrast images by highlighting only the fluorescently labelled regions. This selective imaging is particularly useful for studying the phase composition, as it allows for the clear identification of different phases within the nanocomposite. Crystalline regions and phase compounds can be visualized with high specificity, providing detailed insights into their morphology and spatial distribution.

To apply fluorescence microscopy to PVA–MMT nanocomposites, specific components of the nanocomposite can be tagged with fluorescent dyes [19]. For example, fluorescent dyes can be attached to MMT platelets or to specific crystalline regions of PVA. This labelling allows for the selective visualization of these components, making it easier to distinguish between crystalline and amorphous regions and to observe the dispersion and distribution of MMT within the PVA matrix. Fluorescence intensity can be quantitatively ana-

lysed to estimate the concentration and distribution of fluorescently labelled components. This quantitative capability is valuable for assessing the degree of crystallinity and the extent of MMT dispersion within the PVA matrix. By analysing fluorescence intensity, researchers can obtain quantitative data on the amount and distribution of crystalline regions, enhancing the understanding of the materials' microstructure. It also is well suited for dynamic studies, allowing real-time observation of processes, such as crystallization, phase transitions, and the interaction between different components within the nanocomposite. By monitoring changes in fluorescence intensity and distribution, researchers can gain insights into the kinetics of these processes, which are critical for optimizing the materials' properties.

Advanced fluorescence-microscopy techniques, such as confocal fluorescence microscopy and super-resolution fluorescence microscopy (*e.g.*, stimulated emission depletion microscopy, photoactivated localization microscopy, stochastic optical reconstruction microscopy), can provide even higher resolution and depth selectivity [21, 22]. Confocal fluorescence microscopy uses spatial pinholes to eliminate out-of-focus light, resulting in sharper images and 3D-reconstruction capabilities. Super-resolution techniques surpass the diffraction limit of light, offering nanometre-scale resolution for detailed structural analysis.

3.3. Confocal Microscopy

Confocal microscopy is an advanced optical-imaging technique that provides high-resolution and depth-selective images, making it particularly effective for studying the PVA reinforced with montmorillonite nanocomposites. This method utilizes spatial pinholes to eliminate out-of-focus light, producing sharp and detailed images, which can be reconstructed into three-dimensional structures [23]. Confocal microscopy operates by scanning a focused laser beam across the sample and collecting emitted or reflected light through a pinhole aperture that is conjugate to the focal point of the objective lens. This setup ensures that only light from the focal plane is detected, significantly enhancing the resolution and contrast of the images. The confocal microscope typically uses point-scanning or spinning disk techniques to achieve rapid imaging. One of its key advantages is its ability to obtain optical sections at different depths within the sample. It allows for quantitative analysis of the structural features within the nanocomposite [24]. Image-analysis software can be used to measure the size, shape, and distribution of crystalline regions and MMT platelets. By quantifying these parameters, researchers can gain insights into the degree of crystallinity and the effective-

ness of MMT dispersion within the PVA matrix. By acquiring a series of optical sections, it is possible to reconstruct three-dimensional images of the nanocomposite, providing a comprehensive view of its internal structure. This depth selectivity is particularly useful for studying thick or layered samples, where traditional microscopy techniques might be limited.

This technique provides high-resolution images, which can reveal fine details of the crystalline and amorphous regions within the PVA–MMT nanocomposites and can be used for real-time observations of dynamic processes, such as crystallization, phase transitions, and mechanical deformations. By using a heating or cooling stage, the effects of temperature on the crystallinity and phase composition can be monitored *in situ* [25]. This capability provides valuable information on the kinetics and mechanisms of these processes, aiding in the optimization of the materials' properties. The improved resolution, often down to submicrometre levels, allows for the precise characterization of the morphology and distribution of MMT platelets and crystalline domains within the PVA matrix.

3.4. *In situ* X-Ray Diffraction

In situ XRD is an advanced technique that allows for the real-time monitoring of structural changes in materials under varying conditions, such as temperature, pressure, or mechanical stress [26, 27]. This method is particularly useful for studying the crystallinity and phase composition, providing insights into the dynamic processes and transformations occurring within the material. *In situ* XRD involves performing XRD measurements, while the sample is subjected to controlled environmental changes [26–28]. This setup typically includes a sample holder that can be heated, cooled, or mechanically manipulated, along with a detector that continuously collects diffraction data. The resulting diffraction patterns reflect the structural changes occurring in the sample in real time, allowing for the analysis of phase transitions, crystallization, and other dynamic processes [29].

One of the key applications of *in situ* XRD in the study of PVA–MMT nanocomposites is monitoring the crystallization process and phase transitions. By heating or cooling the sample, researchers can observe the formation or dissolution of crystalline regions within the PVA matrix. This real-time monitoring provides valuable information on the kinetics of crystallization, including the nucleation and growth rates of crystalline domains. This allows for the study of the effects of temperature and mechanical stress on the crystallinity and phase composition of studied nanocomposites. For example, by applying a mechanical load to the sample, while per-

forming XRD measurements, researchers can investigate how stress influences the alignment and orientation of MMT platelets and the development of crystalline regions. Similarly, temperature variations can reveal the stability of different phases and the conditions, under which phase transitions occur. Understanding these processes is crucial for optimizing the thermal and mechanical properties of the nanocomposite. The real-time data collection capability of *in situ* XRD provides continuous information on structural changes, enabling the detailed analysis of transient phenomena that would be difficult to capture with *ex situ* methods. This continuous monitoring allows for the identification of intermediate phases and transient states, providing a more comprehensive understanding of the materials' behaviour under different conditions.

By correlating the structural changes observed during experiment with macroscopic properties, such as mechanical strength, thermal stability, and barrier properties, researchers can establish relationships between the microstructure and the overall performance of the PVA–MMT nanocomposite. This correlation is essential for designing materials with tailored properties for specific applications, such as packaging, coatings, and biomedical devices [30]. *In situ* XRD can be combined with other analytical techniques, such as differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA), to provide a more comprehensive understanding of the thermal behaviour of PVA–MMT nanocomposites [31]. These complementary techniques can help elucidate the relationship between thermal transitions and structural changes, enhancing the interpretation of the XRD data.

3.5. Small-Angle X-Ray Scattering

Small-angle x-ray scattering (SAXS) is a powerful technique for analysing the nanoscale structure of materials [32]. SAXS provides detailed information about structures at the nanoscale, which complements the data obtained from other XRD methods. It measures the scattering of x-ray at small angles (typically less than 10°). The scattering intensity as a function of angle provides information about the size, shape, and distribution of nanostructures within the material [33]. Unlike wide-angle XRD, which focuses on atomic-scale structures and crystalline phases, SAXS is sensitive to larger structures in the range of 1-to-100 nm, making it ideal for studying the distribution of nanoparticles and other nanostructured features.

One of the primary applications of SAXS in the study of PVA–MMT nanocomposites is analysing the dispersion of MMT platelets within the PVA matrix. SAXS can reveal whether the MMT platelets are well dispersed, intercalated, or exfoliated. This information

is critical for understanding the mechanical, thermal, and barrier properties of the nanocomposite, as the degree of dispersion directly influences these properties. It also can be used to characterize nanostructured phases within the PVA matrix. For example, SAXS can detect the presence of nanocrystalline regions and provide information about their size and distribution [32]. This is particularly useful for studying the formation of crystalline phases during processing and how they are affected by the presence of MMT. The nanostructural information obtained from SAXS can be correlated with the mechanical properties of the nanocomposite. For example, the degree of dispersion and the size of MMT aggregates can influence the tensile strength and modulus of the material. By combining SAXS data with mechanical-testing results, researchers can develop models to predict the mechanical behaviour of the nanocomposite based on its nanostructure.

SAXS is well suited for *in situ* studies, allowing researchers to monitor structural changes in real time as the nanocomposite is subjected to various conditions, such as temperature changes or mechanical deformation [33]. This capability is valuable for studying processes like crystallization, phase separation, and the response of the nanocomposite to external stresses. *In situ* SAXS can provide insights into the kinetics of these processes and the mechanisms driving structural changes. While wide-angle XRD provides information about the atomic-scale crystalline structure, SAXS complements this by providing data on larger-scale structures. The combination of SAXS and wide-angle XRD offers a comprehensive understanding of the materials' microstructure, spanning both the nanoscale and atomic scale. This dual approach is essential for fully characterizing the hierarchical structure of PVA–MMT nanocomposites.

3.6. Synchrotron X-Ray Diffraction

Synchrotron XRD is an advanced technique that utilizes highly intense and tuneable x-rays produced by synchrotron radiation [34]. This method offers several advantages over conventional XRD. Synchrotron XRD provides exceptional resolution and sensitivity, enabling detailed structural analysis of complex materials [35]. Synchrotron radiation is produced by accelerating electrons to near the speed of light and deflecting them through magnetic fields [36]. The resulting x-rays are highly intense and can be finely tuned across a wide range of wavelengths. This sensitivity is beneficial for studying the dispersion and interaction of MMT platelets with the PVA matrix, as well as for identifying any new phases formed during processing or thermal treatment. It allows for the collection of

high-resolution diffraction data with greater accuracy and speed compared to conventional XRD. The intensity and tunability of synchrotron x-rays enable the detection of weak diffraction signals and subtle structural features. The high intensity and brightness of synchrotron x-rays enable the collection of high-resolution diffraction data. This allows for the detailed analysis of the crystalline structure of PVA–MMT nanocomposites, including the identification of minor crystalline phases and the resolution of closely spaced diffraction peaks. High-resolution data are crucial for understanding the degree of crystallinity and the distribution of different crystalline phases within the nanocomposite.

This method is well suited for *in situ* and time-resolved studies, allowing researchers to monitor structural changes in real time under various conditions, such as heating, cooling, or mechanical deformation [35]. This capability is valuable for studying dynamic processes such as crystallization, phase transitions, and stress-induced structural changes. Time-resolved synchrotron XRD can provide detailed information on the kinetics and mechanisms of these processes, facilitating the optimization of processing conditions and material properties. The high brightness and focused beam of synchrotron x-rays make it possible to analyse thin films and small sample volumes with high precision [37]. This is particularly useful for studying the structural properties of thin PVA–MMT-nanocomposite films used in applications, such as coatings and membranes. The ability to analyse small samples also enables the study of localized regions within the larger specimens, providing a more comprehensive understanding of the materials' heterogeneity.

4. DISCUSSION

The review of improved methods shows that advancements in XRD and OM techniques can significantly enhance the ability to characterize accurately crystallinity and phase composition in nanocomposites. These improvements are important because they allow for more precise analysis of materials' properties, leading to better understanding and optimization of nanocomposites for various applications. Digital holography, fluorescence microscopy, and confocal microscopy are powerful and versatile techniques, which enhance significantly the study of crystallinity and phase composition in PVA–MMT nanocomposites. Digital holography offers high resolution and 3D-imaging capabilities, enabling detailed visualization of microstructural features and phase compounds in polyvinyl alcohol–montmorillonite nanocomposites. Fluorescence microscopy provides high contrast and specificity by using fluorescent labels that is ex-

cellent for identifying different phases and components, though it requires careful preparation to avoid photobleaching. Confocal microscopy combines high resolution and 3D imaging with the ability to investigate optically section samples, providing detailed spatial information about the distribution of crystalline regions. Each method offers non-destructive analysis and real-time observation of dynamic processes, although sample preparation is critical to avoid artefacts and ensure accurate results. The cost and complexity of these methods vary, with digital holography and confocal microscopy typically requiring equipment that is more specialized and expertise compared to fluorescence microscopy. Together, these advanced optical-microscopy techniques enhance the characterization of crystallinity and phase compounds, overcoming the limitations of conventional methods.

The combined use of advanced optical methods can be performed to increase the capabilities of optical study even more. The combination of DH with advanced optical-microscopy techniques, such as fluorescence microscopy and confocal microscopy, can significantly enhance the study of PVA–MMT nanocomposites. DH captures the entire optical field, providing detailed 3D images and quantitative phase contrast. When integrated with fluorescence microscopy, it leverages high specificity fluorescence labelling to enhance contrast and selectively visualize different phases within the nanocomposite. Fluorescently labelled montmorillonite platelets and crystalline regions within the PVA matrix can be distinctly imaged, clearly differentiating various components. The quantitative phase data from digital holography can be correlated with fluorescence-intensity measurements for a comprehensive understanding of the materials' structures, revealing morphology and distribution of crystalline regions alongside concentration and spatial distribution of labelled components. Both techniques allow real-time observations of dynamic processes, enabling simultaneous monitoring of phase changes and fluorescence signals to understand crystallization and phase transitions. Confocal microscopy adds high-resolution, depth-selective imaging, enhancing the detailed visualization of the internal structure of PVA–MMT nanocomposites, including the morphology and spatial distribution of crystalline regions and montmorillonite platelets. This combined approach offers a multifaceted and comprehensive analysis of the crystallinity and phase composition in these materials.

The work by Y. Lin *et al.* [38] reviews various microscopy and spectroscopy techniques used for the characterization of polymeric membranes. The study focuses on the application of these techniques to analyse the structural, morphological, and chemical properties of membranes, with an emphasis on their performance in fil-

tration and separation processes. In contrast, this review focuses on the characterization of polyvinyl alcohol–montmorillonite nanocomposites, specifically using x-ray diffraction and optical microscopy to examine crystallinity and phase composition. The key difference lies in the material of Y. Alqaheem *et al.* [39], where the authors focused on polymer membranes, while the current work is centred on polymer-clay nanocomposites. Additionally, the present review emphasizes the integration of XRD with microscopy techniques, which is less emphasized in the membrane-focused study.

In situ XRD, SAXS, and synchrotron x-ray diffraction are powerful techniques for studying the crystallinity and phase composition of PVA–MMT nanocomposites. *In situ* XRD enables real-time monitoring of structural changes under controlled environmental conditions, providing valuable insights into dynamic processes, such as crystallization and phase transitions. *In situ* XRD offers high resolution suitable for identifying crystalline phases and excellent real-time monitoring of structural changes, while SAXS provides high resolution for nanoscale structures and is effective for time-resolved dynamic processes. Synchrotron XRD excels with very high resolution, detailed structural analysis, and sensitivity to minor phases, making it ideal for both bulk materials and thin films. All methods provide high penetration depths and are generally non-destructive. Proper sample preparation and alignment are crucial, with minimal artefacts, if done correctly. However, the cost and accessibility vary, with synchrotron XRD being the most expensive and requiring specialized facilities, whereas *in situ* XRD and SAXS are more accessible, but still require specialized equipment. Overall, these methods complement each other, providing a comprehensive framework for characterizing the crystallinity and phase composition in polyvinyl alcohol–montmorillonite nanocomposites.

Work by A. Ali *et al.* [40] provides a comprehensive review of XRD techniques specifically for mineral characterization, focusing on the fundamentals, practical applications, and future research directions. The review is tailored for engineers, emphasizing how XRD can be applied to analyse various minerals, their crystalline structures, and phase compositions. On the contrary, this work focuses on the characterization of PVA–MMT nanocomposites, particularly, through the combined use of XRD and optical microscopy. While both reviews discuss XRD, this work is more specialized in the context of polymer nanocomposites and explores the synergy between XRD and microscopy techniques, which are less emphasized in the mineral-focused study by A. Ali *et al.*

A. Ali *et al.* [40] also conduct a comparative study on the crystallinity of polyetheretherketone (PEEK), using various techniques, including density measurements, DSC, XRD, and Raman spectroscopy.

copy. The study aims to provide a comprehensive understanding of the crystallinity of PEEK by evaluating and comparing the results from these different analytical methods. Conversely, the present review focuses on the characterization of polyvinyl alcohol–montmorillonite nanocomposites, specifically utilizing XRD and optical microscopy to assess crystallinity and phase composition. The primary difference lies in the work of M. Doumeng *et al.* [41], where PEEK, a high-performance polymer, is investigated, while the current review centres on PVA–MMT nanocomposites. Additionally, the present work emphasizes the combined use of XRD and microscopy techniques, whereas M. Doumeng *et al.* incorporate a broader range of characterization methods. Overall, the combined use of these advanced optical-microscopy and x-ray diffraction techniques provides a more comprehensive understanding of the crystallinity and phase composition in PVA–MMT nanocomposites, paving the way for the development of materials with optimized properties for specific applications. Future research could focus on further refining these techniques and exploring their application in new types of nanocomposites, as well as integrating them with other analytical methods to provide a more comprehensive understanding of materials' properties [42].

5. CONCLUSIONS

This review analysed advanced optical-microscopy and x-ray diffraction techniques to enhance the characterization capabilities of conventional methods and overcome their limitations in studying the crystallinity and phase composition of PVA–MMT nanocomposites. By evaluating the unique strengths and limitations of digital holography, fluorescence microscopy, confocal microscopy, *in situ* XRD, SAXS, and synchrotron XRD, a comprehensive framework for material characterization was established. Digital holography provides detailed 3D images and quantitative phase contrast, making it an excellent tool for visualizing microstructural features and dynamic processes in real time. *In situ* XRD enables real-time monitoring of structural changes under controlled environmental conditions, providing valuable insights into dynamic processes, such as crystallization and phase transitions. SAXS complements other XRD methods by offering detailed information about the size, shape, and distribution of montmorillonite platelets and other nanostructured features.

Synchrotron XRD, with its very high resolution and sensitivity, is ideal for detailed structural analysis and detecting minor phases, facilitating a precise characterization of the nanocomposites' properties. While this study provides a robust framework for character-

izing PVA–MMT nanocomposites, there are certain limitations to consider. The resolution and sensitivity of the techniques used may vary, depending on the specific experimental setup and the properties of the material being analysed. Furthermore, the accuracy of the results could be influenced by factors, such as sample preparation, environmental conditions during *in situ* measurements, and the inherent complexity of the nanocomposite structure.

Future studies should aim to address these limitations by refining the methodologies and exploring alternative approaches for improved characterization. Future research could focus on optimizing the conditions for using the discussed methods, such as digital holography and other microscopy and x-ray diffraction techniques, to enhance accuracy and efficiency in studying PVA–MMT nanocomposites. Particular attention should be given to the integration of multiple techniques simultaneously to achieve a more comprehensive and multifaceted analysis of the materials' properties.

REFERENCES

1. Albana Hasimi, Kyriaki G. Papadokostaki, and Merope Sanopoulou, *Mater. Sci. Eng. C*, **34**: 369 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.09.027>
2. R. Nagarkar and J. Patel, *Acta Sci. Phar. Sci.*, **3**, Iss. 4: 34 (2019); <https://actascientific.com/ASPS/pdf/ASPS-03-0230.pdf>
3. Izzat Zulkiflee and Mh Busra Fauzi, *Biomedicines*, **9**, Iss. 8: 979 (2021); <https://doi.org/10.3390/biomedicines9080979>
4. Leela Gautam, Sudhir G. Warkar, Syed Ishraque Ahmad, Ravi Kant, and Manish Jain, *Polym. Eng. Sci.*, **62**, Iss. 2: 225 (2021); <https://doi.org/10.1002/pen.25849>
5. C. W. Bunn, *Nature*, **161**: 929 (1948); <https://doi.org/10.1038/161929a0>
6. Yixuan Li, Siheng Li, and Junqi Sun, *Adv. Mater.*, **33**, Iss. 13: 2007371 (2021); <https://doi.org/10.1002/adma.202007371>
7. Ying Pan, Li Fu, Qingwei Zhou, Zhenan Wen, Cheng-Te Lin, Jinhong Yu, Weiming Wang, and Hongting Zhao, *Polym. Compos.*, **41**, Iss. 1: 210 (2019); <https://doi.org/10.1002/pc.25361>
8. Zhenghui Shen, Araz Rajabi-Abhari, Kyudeok Oh, Guihua Yang, Hye Jung Youn, and Hak Lae Lee, *Polymers*, **13**, Iss. 8: 1334 (2021); <https://doi.org/10.3390/polym13081334>
9. A. Fahmy, T. A. Mohamed, M. Abu-Saied, H. Helaly, and F. El-Dossoki, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **228**: 117810 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117810>
10. B. H. Musa and N. J. Hameed, *Mater. Today Proc.*, **20**, Iss. 4: 439 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.09.161>
11. A. Kayış, M. Kavgacı, H. Yaykaşlı, S. Kerli, and H. Eskalen, *Glass Phys. Chem.*, **47**, Iss. 5: 451 (2021); <https://doi.org/10.1134/S1087659621050084>
12. T. S. Soliman, M. F. Zaki, M. M. Hessien, and S. I. Elkalashy, *Opt. Mater.*, **111**: 110648 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110648>
13. C. Zheng, D. Jin, Y. He, H. Lin, J. Hu, Z. Yaqoob, P. T. C. So, and

- R. Zhou, *Adv. Photon.*, **2**, Iss. 6: 0650022020;
<https://doi.org/10.1117/1.AP.2.6.065002>
14. V. Siva, D. Vanitha, A. Murugan, A. Shameem, and S. A. Bahadur, *Compos. Commun.*, **23**: 100597 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.coco.2020.100597>
15. S. B. Aziz, A. S. Marf, E. M. A. Dannoun, M. A. Brza, and R. M. Abdullah, *Polymers*, **12**, Iss. 10: 2184 (2020); <https://doi.org/10.3390/polym12102184>
16. N. M. Deghiedy and S. M. El-Sayed, *Opt. Mater.*, **100**: 109667 (2020);
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109667>
17. Y. Z. N. Htwe and M. Mariatti, *AIP Conf. Proc.*, **2267**, Iss. 1: 020046 (2020); <https://doi.org/10.1063/5.0016135>
18. U. Schnars, C. Falldorf, J. Watson, and W. Jüptner, *Digital Holography and Wavefront Sensing: Principles, Techniques and Applications* (Berlin–Heidelberg: Springer: 2015), p. 226; https://doi.org/10.1007/978-3-662-44693-5_3
19. M. Fratz, T. Seyler, A. Bertz, and D. Carl, *Light Adv. Manuf.*, **2**, Iss. 3: 283 (2021); <https://doi.org/10.37188/lam.2021.015>
20. Z. Qiang and M. Wang, *ACS Macro Lett.*, **9**, Iss. 9: 1342 (2020);
<https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.0c00506>
21. M. S. Panagopoulou, A. W. Wark, D. J. S. Birch, and C. D. Gregory, *J. Extracell. Vesicles*, **9**, Iss. 1: 1710020 (2020);
<https://doi.org/10.1080/20013078.2019.1710020>
22. E. H. K. Stelzer, F. Strobl, B.-J. Chang, F. Preusser, S. Preibisch, K. McDole, and R. Fiolka, *Nat. Rev. Methods Primers*, **1**: 73 (2021);
<https://doi.org/10.1038/s43586-021-00069-4>
23. X. Chen, Y. Wang, X. Zhang, and C. Liu, *Biomater. Sci.*, **9**, Iss. 16: 5484 (2021); <https://doi.org/10.1039/D1BM00676B>
24. X. Teng, F. Li, and C. Lu, *Chem. Soc. Rev.*, **49**, Iss. 8: 2408 (2020);
<https://doi.org/10.1039/C8CS00061A>
25. J. Jonkman, C. M. Brown, G. D. Wright, K. I. Anderson, and A. J. North, *Nat. Protoc.*, **15**: 1585 (2020); <https://doi.org/10.1038/s41596-020-0313-9>
26. H. Sai, G. C. Lau, A. J. Dannenhoffer, S. M. Chin, L. Dordević, and S. I. Stupp, *Nano Lett.*, **20**, Iss. 6: 4234 (2020);
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c00662>
27. J. Goergens, T. Manninger, and F. Goetz-Neunhoeffler, *Cem. Concr. Res.*, **136**: 106160 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106160>
28. C.-J. Chang, Y. Zhu, J. Wang, H.-C. Chen, C.-W. Tung, Y.-C. Chu, and H. M. Chen, *J. Mater. Chem. A*, **8**, Iss. 37: 19079 (2020);
<https://doi.org/10.1039/D0TA06656G>
29. D. Luo, M. Li, Q. Ma, G. Wen, H. Dou, B. Ren, Y. Liu, X. Wang, L. Shui, and Z. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, **51**, Iss. 8: 2917 (2022);
<https://doi.org/10.1039/D1CS01014J>
30. Y. Zhu, T.-R. Kuo, Y.-H. Li, M.-Y. Qi, G. Chen, J. Wang, Y.-J. Xu, and H. M. Chen, *Energy Environ. Sci.*, **14**, Iss. 4: 1928 (2021);
<https://doi.org/10.1039/D0EE03903A>
31. S. P. Green, K. M. Wheelhouse, A. D. Payne, J. P. Hallett, P. W. Miller, and J. A. Bull, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, Iss. 37: 15798 (2020);
<https://doi.org/10.1002/anie.202007028>
32. N. Saadatkah, A. Carillo Garcia, S. Ackermann, P. Leclerc, M. Latifi, S. Samih, G. S. Patience, and J. Chaouki, *Can. J. Chem. Eng.*, **98**, Iss. 1: 34

- (2020); <https://doi.org/10.1002/cjce.23673>
33. T. W. Gräwert and D. I. Svergun, *J. Mol. Biol.*, **432**, Iss. 9: 3078 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jmb.2020.01.030>
34. H.-G. Haubold, T. Vad, H. Jungbluth, and P. Hiller, *Electrochim. Acta*, **46**, Iss. 10–11: 1559 (2001); [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00753-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00753-2)
35. R. Ishige, *Polym. J.*, **52**, Iss. 9: 1013 (2020); <https://doi.org/10.1038/s41428-020-0357-2>
36. T. Rathmann, H. Petersen, S. Reichle, W. Schmidt, A. P. Amrute, M. Etter, and C. Weidenthaler, *Rev. Sci. Instrum.*, **92**, Iss. 11: 114102 (2021); <https://doi.org/10.1063/5.0068627>
37. H. Wiedemann, *Particle Accelerator Physics* (Berlin–Heidelberg: Springer: 2003), p. 1021; https://doi.org/10.1007/978-3-662-05034-7_20
38. Y. Lin, W. Chen, L. Meng, D. Wang, and L. Li, *Soft Matter*, **16**, Iss. 11: 3599 (2020); <https://doi.org/10.1039/C9SM02554E>
39. Y. Alqaheem and A. A. Alomair, *Membranes*, **10**, Iss. 2: 33 (2020); <https://doi.org/10.3390/membranes10020033>
40. A. Ali, Y. W. Chiang, and R. M. Santos, *Minerals*, **12**, Iss. 2: 205 (2022); <https://doi.org/10.3390/min12020205>
41. M. Doumeng, L. Makhlouf, F. Berthet, O. Marsan, K. Delbé, J. Denape, and F. Chabert, *Polym. Test.*, **93**: 106878 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106878>
42. A. Hasimi, K. G. Papadokostaki, and M. Sanopoulou, *Mater. Sci. Eng. C*, **34**: 369 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.09.027>

PACS numbers: 68.37.Hk, 81.07.Pr, 81.16.Dn, 83.80.Mc, 87.85.jf, 87.85.Rs

Synthesis and Characterization of Nanoparticles by Using Mulberry (*Morus alba* L.), Figs (*Ficus carica* L.) and Eucalyptus (*Camaldulensis* L.) Leaves' Extracts in Aqueous Medium

Mariam Abdul Razak Drakli and Manar Abdullah Abou Hassan

*Department of Chemistry,
Faculty of Medicine,
Syrian Private University,
Damascus, Syria*

Plants are rich in phytoconstituent biomolecules, which served as a good source of medicine and for many applications. More recently, they have been employed in synthesizing metal/metal oxide nanoparticles (NPs) due to their capping and reducing properties. The most commonly used metals are silver (Ag) and copper (Cu). This green-synthesis approach is environmentally friendly and allows the production of the desired NPs in different sizes and shapes by manipulating parameters, during the synthesis process. In the present work, we report the green synthesis of copper nanoparticles (Cu-NPs) and silver nanoparticles (Ag-NPs), using by mulberry (*Morus alba* L.), figs (*Ficus carica* L.) and eucalyptus (*Camaldulensis* L.) leaves' extracts without using any toxic chemicals, where the extracts of the studied plants' leaves contributed as factors reducing agent as well as a stabilizing agent in green-nanotechnology process. The synthesized nanoparticles are characterized by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive x-ray (EDX) spectroscopy techniques. The SEM depicts the morphology and size of the synthesized nanoparticles, while the elemental analysis and the relative abundance of each element in the nanoparticles are revealed through the EDX spectra, since EDX spectra confirm the formation of Ag-NPs and Cu-NPs. The results show that the size of Cu-NPs is smaller than that of Ag-NPs for all studied samples. This research gives a clear efficacy and reality of the use of low-cost and environmentally benign plant extracts as a main precursor in the synthesis of NPs.

Рослини багаті на фітокомпонентні біомолекули, які слугують гарним джерелом ліків і для багатьох застосувань. Зовсім недавно їх почали використовувати для синтезу наночастинок (НЧ) металів/оксидів металів завдяки їхнім властивостям кеппування та відновлення. Найпоширенішими металами є срібло (Ag) і мідь (Cu). Цей підхід «зеленої» син-

тези є екологічно чистим і дає змогу виробляти бажані НЧ різних розмірів і форм шляхом маніпулювання параметрами під час процесу синтезу. У цій роботі ми повідомляємо про «зелену» синтезу наночастинок міді (Cu-НЧ) та наночастинок срібла (Ag-НЧ) з використанням екстрактів листя шовковиці (*Morus alba* L.), інжиру (*Ficus carica* L.) та евкаліпта (*Camaldulensis* L.) без використання будь-яких токсичних хемікатів. Водночас екстракти листя досліджуваних рослин виконують роль відновлювального агента, а також стабілізуючого агента в процесі «зеленої» нанотехнології. Синтезовані наночастинки було охарактеризовано за допомогою методів сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) та енергодисперсійної рентгенівської (EDX) спектроскопії. СЕМ відображає морфологію та розмір синтезованих наночастинок, тоді як елементну аналізу та відносну кількість кожного елемента в наночастинках було виявлено за допомогою EDX-спектрів, оскільки EDX-спектри підтверджують утворення Ag-НЧ і Cu-НЧ. Результати показують, що розмір Cu-НЧ є меншим, аніж Ag-НЧ для всіх досліджуваних зразків. Це дослідження чітко підтверджує ефективність і реальність використання недорогих та екологічно безпечних рослинних екстрактів як основного попередника в синтезі НЧ.

Key words: Cu nanoparticles, Ag nanoparticles, plant extracts, scanning electron microscopy, EDX spectra.

Ключові слова: Cu-наночастинки, Ag-наночастинки, рослинні екстракти, сканувальна електронна мікроскопія, EDX-спектри.

(Received 30 December, 2024; in revised form, 22 January, 2025)

1. INTRODUCTION

Nanotechnology is one of the fastest growing areas of science and technology. The synthesis of metal nanoparticles (NPs) is an active area of research in the field of nanotechnology with an exponential progress in biomedical applications [1]. So far, NPs have been produced through various approaches involving a variety of physical, chemical and biological processes. Generally, most of the physical, chemical and hybrid approaches are expensive and hazardous in nature due to the involvement of sophisticated instruments and toxic materials including solvents, reducing agents and precursors, *etc.* [2].

In recent years, the development of an efficient ‘green’ chemistry method for synthesizing metal NPs has become a major focus of researchers [3]. Plant extracts are widely used in different NPs’ synthesis processes [4], since plant extract-based approaches are inexpensive, efficient, and does not involve a cumbersome process of the isolation of the biomolecules and storing the microbial cultures, *etc.* Moreover, plants’-based synthesis of nanomaterials does not require

expensive reagents, high temperatures and pressure, *etc.* [2]. NPs synthesized *via* plant extracts may be used for various biological purposes. Plant extracts can serve as reductive as well as stabilizing agents in synthesis of NPs. Several plant-leaves' extracts have been successfully used for NPs preparation due to their excellent properties for biomedical applications like mulberry, figs and eucalyptus.

Mulberry (*Morus alba* L.), an ecologically and economically important plant species of the Moraceae family, is widely cultivated across many countries of the globe [5]. Mulberry plant is one of the conventional herbs used in medicine since time immemorial due to its chemical composition and pharmacological function [6] and is a rich source of phenolic compounds with antioxidant properties, such as flavonoids, anthocyanins, macronutrients, vitamins, minerals, and volatile aromatic compounds [7, 8]. That aside, *M. alba* as a whole also has a high nutraceutical value due to its low lipid value and high levels of protein, carbohydrates, fibre, organic acids, vitamins, and minerals, which are comparable to other berries [7].

Figs (*Ficus carica* L.) are a sort of deciduous tree, which belongs to the Moraceae family. Its fruit is generally referred as figs, which have been used as food and in medicine for several centuries. Its fruit, root and leaves are used in the native system of medicine in different disorders, such as colic, indigestion, diarrhoea, sore throats, coughs, bronchial problems, inflammatory, cardiovascular disorders, ulcerative diseases, and cancers. *F. carica* has been reported to include antioxidant, antiviral, antibacterial, antiinflammation, haemostatic, hypoglycaemic, hypocholesterolaemic, cancer suppressive and anthelmintic effects [9].

Eucalyptus (*Camaldulensis* L.) is the conventional name of eucalyptus of the Myrtaceae family genus [10]; it is one of the most popular medicinal plants, which is used traditionally for the treatment of wounds, boils and other ailments, with which the test organisms are routinely associated [11, 12]. This plant is a rich source of terpenoids, tannins, sterol, saponins, flavonoids, and phenolic compounds [11, 13].

In recent years, the development of metals' and metal-oxides' NPs has greatly enhanced the biomedical field in terms of biosensing, imaging diagnosis and therapy. The most commonly used metals and their oxides are gold (Au), silver (Ag), and copper (Cu).

Among these, Cu is a relatively low-cost metal that is more cost-effective than Au and Ag. Additionally, Cu-NPs are efficient catalysts, with high yields and easy product separation; and they can be reused repeatedly. Cu-NPs are used extensively as anticancer, antimicrobial, and antioxidant agents. This is mainly because NPs are able to interact with the biological system at cellular levels for various reactions and functions [3]. Cu-NPs also have been used for

textiles photocatalysis, electrical conductors, biochemical sensors, oxidative capacity. The Cu-NPs possesses potentially appropriated in cooling fluids for electronic systems and conductive inks due to the surface-plasmon resonance properties [14].

In addition, silver nanoparticles are more interesting due to their distinctive properties, such as high electrical conductivity, chemical stability, catalytic and antibacterial activity. The existing literature confirms that Ag-NPs synthesized by plant extracts hold promising medical applications [15], since Ag-NPs are used in a wide range of applications, including pharmaceuticals, cosmetics, medical devices, foodware, clothing and water purification, agriculture and in wastewater treatment, *etc.* due to their antimicrobial properties [16].

Considering all mentioned, the present research is aimed at application of green chemistry for the synthesis of Cu-NPs and Ag-NPs as one of the most important and highly applied nanoparticles. To do so, the extract of mulberry, figs and eucalyptus leaves existing in Damascus, Syria were used as the reductive agent.

2. MATERIALS AND METHODS

Fresh leaves of mulberry, figs plants were collected from Tishreen park and eucalyptus plant were collected from Dummar suburb area, Damascus city, Syria in June 2022. They were thoroughly washed with tap water to remove the adhering salts and other pollutants and finally with double distilled water. The cleaned fresh leaves were shade-dried at ambient temperature for 2 weeks. Dried leaves were powdered by a mixer grinder.

2.1. Preparation of Mulberry, Figs and Eucalyptus Leaves' Extracts

20 g of each dried and powder leaves were placed into a 400 mL of distilled water for one hour at 25°C, and then heated to 60°C for one hour with continuous stirring by a magnetic stirrer. The mixture was cooled and filtered with Whatman filter paper using a vacuum filter. The extracted solution was stored in a fridge for further use [6].

2.2. Preparation of Copper Acetate and Silver Nitrate Solutions

To prepare copper acetate and silver nitrate solutions, each of silver nitrate and copper acetate powder from Sigma Aldrich was mixed with distilled water to get 0.3 M aqueous solution of AgNO_3 and $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

2.3. Preparation of Cu-NPs and Ag-NPs

The synthesis of nanoparticles (Cu-NPs and Ag-NPs) was carried out by adding 10 mL from the stock solution of each extract to 90 mL of 0.3 M for each of AgNO_3 and $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ aqueous solutions separately in a 250 mL flask. The addition was conducted slowly at 25°C for 4 hours with continuous stirring by a magnetic stirrer. While stirring, the reaction colour transformed to light brown, then dark brown colour, and afterward, no further colour transformation is perceived until the end of the reaction. After that, the pH of solution adjusted to value of 7. The solutions were left to stand for 24 h, then filtered with Whattman No. 1 filter paper, and then the obtained product was dried at 70°C for 12 h in an oven. Finally, a black powder (of nanoparticles) is achieved. The nanoparticles were removed after weighed and transferred to a closed container and kept for further analysis [2, 17].

2.4. Characterization of Cu-NPs and Ag-NPs

The characterization of synthesized nanoparticles was carried out as follows according to the methods described earlier by Baran (2018). The surface structure was visualized by SEM (TESCAN, Czech Republic) at an accelerating voltage of 30 kV, and elemental analysis measurement was done using EDX (EDAX, USA) at an accelerating voltage of 20 kV [18].

3. STATISTICAL ANALYSES

The data was subjected to one way-ANOVA IBM SPSS software package for Windows (Version 20, SPSS Inc., Chicago, IL); the statistical significance was evaluated at $P \leq 0.05$. The results were presented as mean $\pm$ standard deviation based on three replications.

4. RESULTS AND DISCUSSION

Plants are autotrophic organisms, biochemically additional to the primary metabolites necessary for the organisms' life. They synthesize secondary metabolites, also known as natural products, which are not essential for plant growth, but are compounds, which help with adaptive processes, defence against predators or pathogens, ecological interactions, symbiosis, metal transport, and competition, among others. Secondary or phytochemical metabolites like including phenols, flavonoids, alkaloids, and terpenoids can act as reducing and stabilizing agents responsible for the synthesis of nanopar-

ticles. In general, nanoparticles' synthesis involves mixing plant extracts with metal precursor salts like copper acetate and silver nitrate. They can interact under different reaction conditions (pH, temperature, concentrations, *etc.*). Here, the formation of nanoparticles takes place at some stages. It begins with the set of species equilibrium; once dissolved, the extracts and the precursor salt coordination complexes are formed between the metal ion and the phytochemicals of the extract. The sites, where the nanoparticles will grow, are created at the second nucleation stage. At the third stage of growth and adsorption, small adjacent nanoparticles come together to form particles of a larger size. Finally, during termination, the final shape of the nanoparticles occurs [19]. The general synthesis mechanism is shown in Fig. 1.

In the present study, water is used as a medium of extraction, considering that it is safe, inexpensive, and numerous components (carbohydrates, proteins, glycosides, phenolic compounds) can be soluble in water [5]. Copper nanoparticles and silver nanoparticles were synthesized using mulberry, figs and eucalyptus leaves' extract. The first sign of the synthesis of nanoparticles was the colour change of the reaction solution. The reason behind this change is the reduction of each silver and copper ions to silver and copper nanoparticles, since the addition of plants extracts to copper acetate and silver nitrate leads to the colour change of the resulting solution to light brown in a short time, and by the end of the reaction time, the colour gradually grows darker [15]. The observed colour change is not only due to the reduction of Ag^+ to Ag^0 or Cu^{+2} to Cu^0

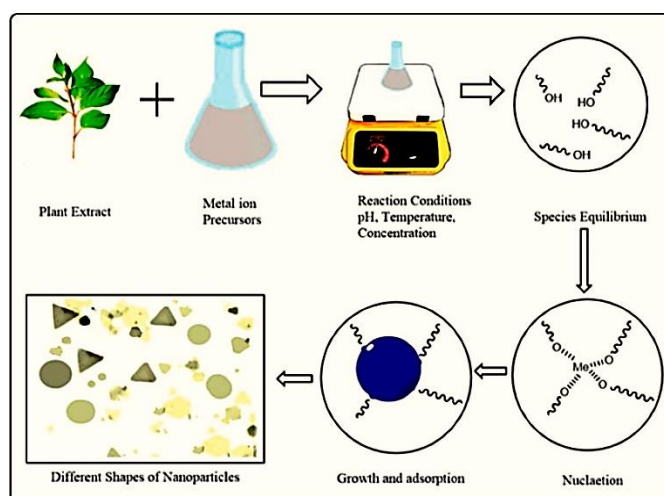


Fig. 1. General mechanism for nanoparticles' synthesis utilizing plant extracts [19].

by the biomolecules present in the mentioned extract, but is also due to the stimulation of surface plasmon resonance (SPR); since the reduction of particle size is associated with increased stimulation of the external surface electrons, a phenomenon known as SPR, this colour occurs due to the observable effect of surface plasmon excitations in metal nanoparticles [6, 15].

After synthesizing of nanoparticles, it is important to know their morphological and physicochemical properties, since, depending on their size, shape, surface morphology, structure, and homogeneity, their properties can vary. The most used characterization techniques are scanning electron microscopy (SEM) for providing the information about nanoparticle morphology, size, and homogeneity and energy dispersive x-ray (EDX) spectroscopy for estimating the abundance of elements present over nanoparticles' surface [19].

SEM has an ability to contribute morphology and microstructure of bulk as well as nanostructures [14]. Based on the obtained SEM images, the synthesized nanoparticles had various shapes, most of which are irregular, agglomerated and are multiform. Building blocks of various bioactive reducing agents, lower capping ability of leaf extract, H-bonding presented in bioactive molecules could be the reason for the agglomeration of the nanoparticles [20]. The size of the Cu-NPs was determined between 8–16 nm for mulberry extract, 13.3–21 nm for figs extract, and 6.8–30.9 nm for eucalyptus extract, while the size of the Ag-NPs was determined between 12.6–23.9 nm for mulberry extract, between 22.6–39.5 nm for figs extract, and between 12–23.9 nm for eucalyptus extract. Based on our literature search, the size of NPs synthesized using a plant source resulted in sizes ranging between 2–577 nm for Cu-NPs, and between 15–57 nm for Ag-NPs with spherical, oval-shaped, plate, rectangular, cuboidal, and cubical shapes [3, 16, 21]. It is noted from the results of the scanning electron microscopy that the size of the manufactured copper nanoparticles is smaller than that of the silver nanoparticles. Figures 2–7 below show the results obtained from the SEM analysis of the green-synthesized silver and copper nanoparticles, which described their respective morphology.

To use nanoparticles as drug delivery systems, they should be in the range of 10–100 nm. Larger particles are captured by macrophages, whereas smaller particles undergo rapid leakage into blood capillaries and renal elimination; even though NPs smaller than 10 nm can pass through the nuclear pore and interact with chromosomes and DNA that is advantageous for gene therapy and diagnostics, but probably not suitable for drug delivery. For nanomedical applications, the preferred size of nanoparticles is less than 200 nm [8]. In this study, the NPs had a size of less than 100 nm, suggesting the proper size for drug delivery.

EDX is an analytical method used to find the chemical compositions of various elements and determines the relative abundance of particular chemical elements on a solid surface.

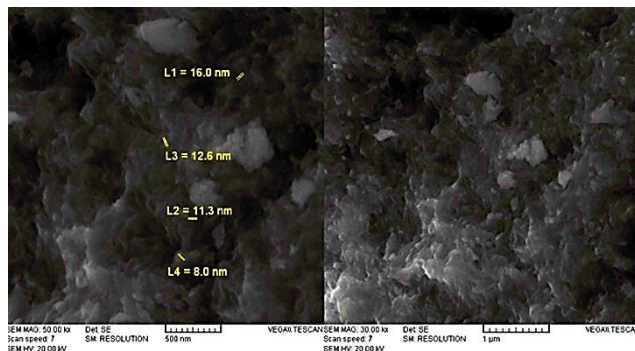


Fig. 2. SEM micrograph of the Cu-NPs using mulberry extract.

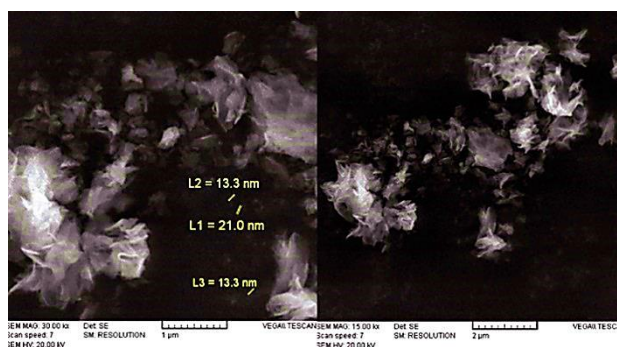


Fig. 3. SEM micrograph of the Cu-NPs using figs extract.

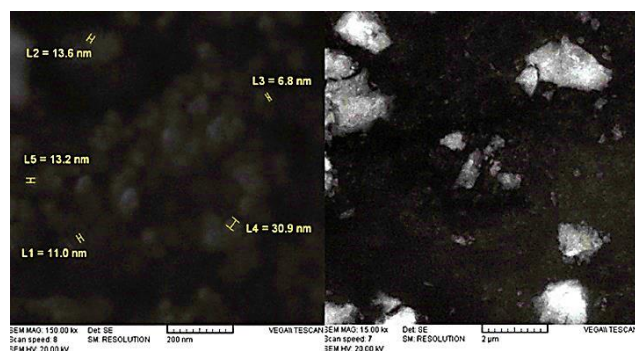


Fig. 4. SEM micrograph of the Cu-NPs using eucalyptus extract.

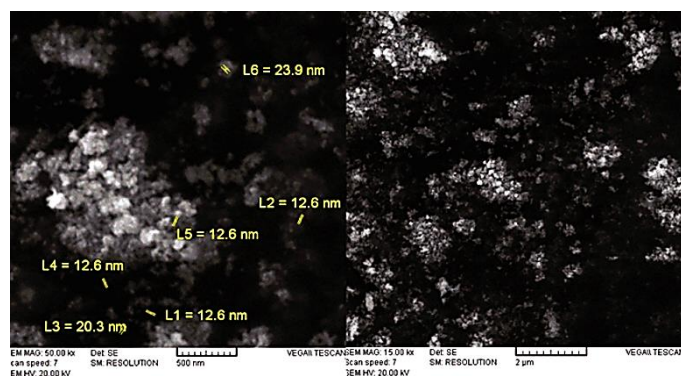


Fig. 5. SEM micrograph of the Ag-NPs using mulberry extract.

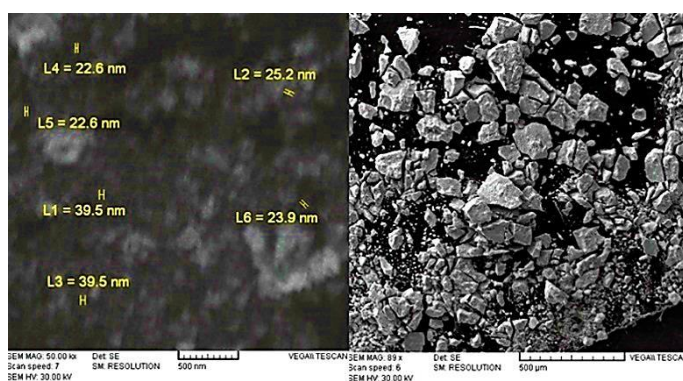


Fig. 6. SEM micrograph of the Ag-NPs using figs extract.

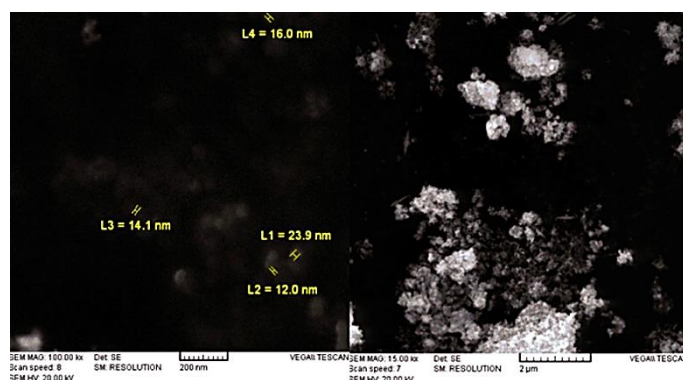


Fig. 7. SEM micrograph of the Ag-NPs using eucalyptus extract.

EDX works on the principle of an interaction of some source of

x-ray excitation and a sample. Due to a variance in their atomic structures, every single element proffers the individual assortment of peaks on its electromagnetic emission spectrum. Bombardment of high-energy particles on an atom, which contains ground state electrons, results in the formation of electron hole by releasing an excited electron from the inner shell. An electron from the outer shell and higher energy shell try to fill the empty shell and this energy disparity between the high-energy shell and the lower energy shell may be dispensed under the form of an x-ray. This could be covered by an energy-dispersive spectrometer. Emitting x-rays helps to identify specific elements and its proportion [14]. The elemental composition of Cu-NPs and Ag-NPs were assessed by EDX analysis, confirming the occurrence of copper and silver as a major metallic element, as shown in Figs. 8–13. The EDX spectra of Cu-NPs mainly contained a specific and intense peak at ≈ 3 keV for Cu (48.13%, 54.56% and 54.55%) for mulberry, figs and eucalyptus extracts, respectively, while the EDX spectra of Ag-NPs contained a specific and intense peak at ≈ 3 keV for Ag (83.25%, 95.69% and 74.81%) for mulberry, figs and eucalyptus extracts, respectively. This result obtained is incompatible with the literature reported by Dada *et al.* (2017) & Sila *et al.* (2019) [22, 23].

The EDX spectrum determined the presence of O and C in Cu-NPs and Ag-NPs. EDX measured the weight percentage of O (39.61%, 35.56% and 33.67%) and C (12.26%, 9.88% and 11.78%) in Cu-NPs for mulberry, figs and eucalyptus extracts, respectively. In addition, the synthesized silver nanoparticles had 12.15%, 2.84% and 17.91% of O, and 4.59%, 1.74% and 7.28% of C for mulberry, figs and eucalyptus extracts, respectively. The presence of other elements might be related to the breakdown of capping agents from the surface of nanoparticles; also, most likely due to phytochemicals capping NPs, this is supported by the findings of other researchers [8, 17, 22]. The presence of carbon indicates the presence of stabilizers. The studied particles did not notice impurities from the heteroelements of silver, oxygen and carbon in Ag-NPs and copper, oxygen and carbon in Cu-NPs; so, these results indicated that the reaction product was composed of high-purity nanoparticles [17].

5. CONCLUSION

In this modern era, NPs have been widely employed in cosmetics, textiles, photonics, agriculture, and heavy industries as catalysts. Additionally, the application of NPs has been extended to medicine.

In this paper, we report green synthesis of copper nanoparticles and silver nanoparticles from leaves' extract of mulberry, figs and

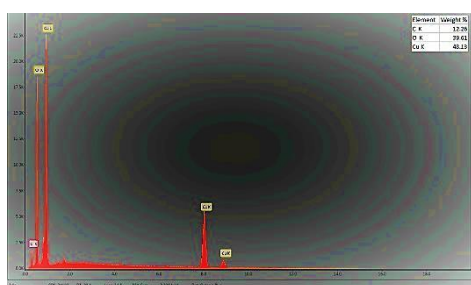


Fig. 8. Analysis of the elemental composition by the EDX analysis of Cu-NPs using mulberry extract.

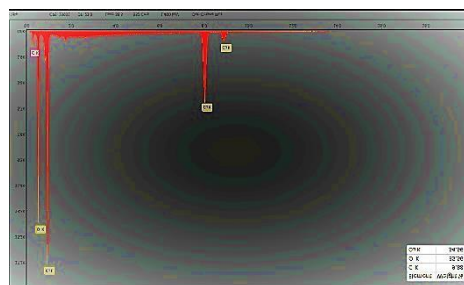


Fig. 9. Analysis of the elemental composition by the EDX analysis of Cu-NPs using figs extract.

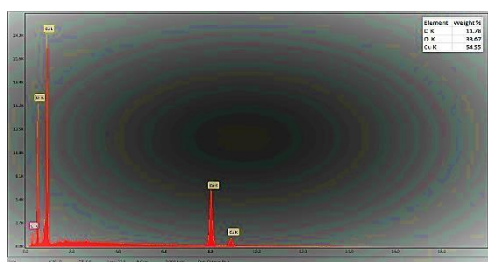


Fig. 10. Analysis of the elemental composition by the EDX analysis of Cu-NPs using eucalyptus extract.

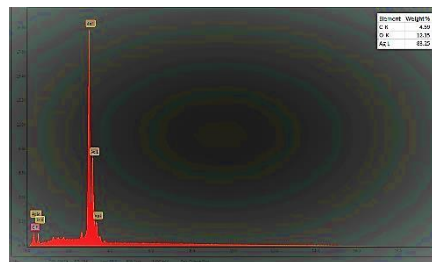


Fig. 11. Analysis of the elemental composition by the EDX analysis of Ag-NPs using mulberry extract.

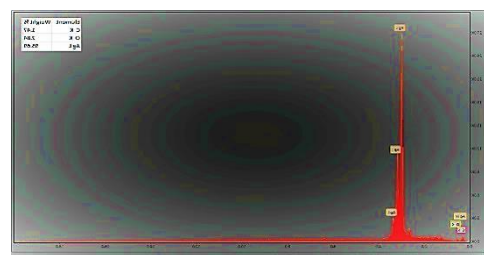


Fig. 12. Analysis of the elemental composition by the EDX analysis of Ag-NPs using figs extract.

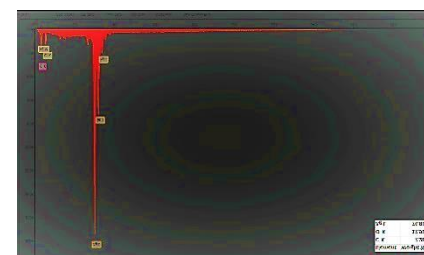


Fig. 13. Analysis of the elemental composition by the EDX analysis of Ag-NPs using eucalyptus extract.

eucalyptus leaves. This is eco-friendly, cost effective, easy and proficient way for synthesis of nanoparticles. The functional group present in the leaf extract were mainly responsible for the reduction of silver and copper metal ions into silver and copper nanoparticles.

The synthesized copper nanoparticles were analysed using SEM

and EDX.

The mulberry, figs and eucalyptus plants may be effectively utilized for the production of silver and copper nanoparticles with economically for many applications.

ACKNOWLEDGMENT

The authors are thankful to the Syrian Private University and Atomic Energy Commission of Syria for providing the facility to conduct the experiments in laboratories.

REFERENCES

1. Adriana Napolero Geraldles, Andressa Alves da Silva, Jessica Leal, Gethzemani Mayeli Estrada-Villegas, Nilton Lincopan, Kattesh V. Katti, and Ademar Benévolo Lugão, *Advances in Nanoparticles*, **5**, No. 3: 176 (2016); <http://dx.doi.org/10.4236/anp.2016.53019>
2. Merajuddin Khan, Ponmurugan Karuppiyah, Hamad Z. Alkhathlan, Mufsir Kuniyil, Mujeeb Khan, Syed Farooq Adil, and Mohammed Rafi Shaik, *Crystals*, **12**, Iss. 3: 420 (2022); <https://doi.org/10.3390/cryst12030420>
3. Devanthiran Letchumanan, Sophia P. M. Sok, Suriani Ibrahim, Noor Hasima Nagoor, and Norhafiza Mohd Arshad, *Biomolecules*, **11**, Iss. 4: 564 (2021); <https://doi.org/10.3390/biom11040564>
4. Vahideh Abdi, Zahra Ghasemi, and Iman Sourinejad, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, **40**, Iss. 5: 1375 (2021); https://www.ijcce.ac.ir/article_39963_21ee021ac65ce078bfd68b48368dc6a8.pdf
5. K. Rahul, H. Kweon, H. B. Kim, J. H. Lee, and P. Makwana, *International Journal of Industrial Entomology*, **44**, Iss. 1: 21 (2022); <http://dx.doi.org/10.7852/ijie.2022.44.1.21>
6. Jagpreet Singh, Navalpreet Singh, Aditi Rathi, Deepak Kukkar, and Mohit Rawat, *J. Nanostruct.*, **7**, Iss. 2: 134 (2017); [doi:10.22052/jns.2017.02.007](https://doi.org/10.22052/jns.2017.02.007)
7. Centhya Chen, Umi Hartina Mohamad Razali, Fiffy Hanisdah Saikim, Azniza Mahyudin, and Nor Qhairul Izzreen Mohd Noor, *Foods*, **10**, Iss. 3: 689 (2021); <https://doi.org/10.3390/foods10030689>
8. Tipaporn Kumkoon, Monrudee Srisaisap, and Panadda Boonserm, *Molecules*, **28**, Iss. 3: 1213 (2023); <https://doi.org/10.3390/molecules28031213>
9. Y. S. Lee and J. D. Cha, *Korean J. Microbiol. Biotechnol*, **38**, Iss. 4: 405 (2010).
10. Lijun Zhou¹, Jiajia Li, Qingbo Kong, Siyuan Luo, Jie Wang, Shiling Feng, Ming Yuan, Tao Chen, Shu Yuan, and Chunbang Ding, *Molecules*, **26**, Iss. 5: 1450 (2021); <https://doi.org/10.3390/molecules26051450>
11. B. B. Alizadeh, Y. F. Tabatabaei, A. Mortazavi, F. Zendeboodi, M. M. Gholian, and A. Vasiee, *Journal of Paramedical Sciences (JPS)*, **4**, Iss. 3: 89 (2013).
12. H. Babayi, I. Kolo, J. I. Okogun, and U. J. J. Ijah, *Biokemistri*, **16**, Iss. 2: 106 (2004); <https://doi.org/10.4314/biokem.v16i2.32578>

13. M. E. H. Shayoub, A.D.H. Dawoud, M. A. Abdelmageed, and A. M. Ehassan, *Journal of Computing Technologies*, **4**, Iss. 3: 2278 (2015).
14. N. S. Powar, V. J. Patel, P. K. Pagare, and R. S. Pandav, *Chemical Methodologies*, **3**: 457 (2019); doi:10.22034/chemm.2019.154075.1112
15. Sara Jabini, Davoud Kartoolinejad, Zohreh Bahrami, Reza Naghdi, Ahmad Sadeghipour, and Sara Minaeian, *Research Square* (Preprint, 2022); <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-2163068/v1>
16. Le Ngoc Liem, Nguyen Phuoc The, and Dieu Nguyen, *Technologies*, **7**, Iss. 1: 7 (2019); doi:10.3390/technologies7010007
17. M. A. Darakli and M. A. Abou Hassan, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **22**, Iss. 2: 469 (2024); <https://doi.org/10.15407/nnn.22.02.469>
18. Mehmet Fırat Baran, Adil Koç, and Serhat Uzan, *EJONS International J. on Math., Eng. and Natural. Sci.*, **5**, Iss. 2: 44 (2018); <https://ejons.org/index.php/ejons/article/view/38/28>
19. D. C. Bouttier-Figueroa, M. Cortez-Valadez, M. Flores-Acosta, and R. E. Robles-Zepeda, *Biotechnia*, **25**, Iss. 3: 125 (2023); doi:10.18633/biotechnia.v25i3.1916
20. E. Üstün, S. C. Önbaş, S. K. Çelik, M. Ç. Ayva, and N. Şahin, *Biointerface Res. Appl. Chem*, **12**, Iss. 2: 2108 (2022); <https://doi.org/10.33263/BRIAC122.21082116>
21. M. A. Rabeea, M. N. Owaid, and R. F. Muslim, *Songklanakarin J. Sci. Technol.*, **43**, Iss. 1: 14 (2021).
22. A. O. Dada, J. O. Ojadiran, F. E. Dada, A. P. Olalekan, and O. J. Awakan, *Journal of Applied Chemical Science International*, **8**, Iss. 4: 137 (2017).
23. M. J. Sila, M. I. Nyambura, D. A. Abong'o, F. B. Mwaura, and E. Iwuoha, *Nano Hybrids and Composites*, **25**: 32 (2019); doi:10.4028/www.scientific.net/NHC.25.32

PACS numbers: 01.30.Tt, 82.35.Np, 87.85.Rs

Recent Review on Nanoparticles-Doped Polyethylene Oxide for Biomedical and Industrial Applications

Ahmed Kareem, Ahmed Hashim, and Huda Bukheet Hassan

*College of Education for Pure Sciences,
Department of Physics,
University of Babylon,
34001 Hillah, Iraq*

Polymers, such as polyethylene oxide (PEO), include exceptional characteristics, which made them as promising materials for a variety of biomedical, electronics and optics fields. Metal oxide and nitride nanoparticles have enormous applications in various approaches too. This article comprised a recent review on PEO doped with metal oxide and nitride nanoparticles, such as CeO_2 and Si_3N_4 . The previous studies illustrated that the nanocomposites of PEO doped with metal oxide or nitride nanoparticles have numerous applications in the biomedical and industrial fields due to their physical and chemical properties.

Полімери, такі як поліетиленоксид (ПЕО), мають виняткові характеристики, що робить їх перспективними матеріалами для різних галузей біомедицини, електроніки й оптики. Наночастинки оксидів і нітридів металів мають величезне застосування в різних підходах також. Ця стаття містить нещодавній огляд ПЕО, легованого наночастинками оксидів і нітридів металів, таких як CeO_2 та Si_3N_4 . Попередні дослідження показали, що нанокompозити ПЕО, легованого наночастинками оксидів або нітридів металів, мають численні застосування в біомедичній і промисловій сферах завдяки їхнім фізичним і хімічним властивостям.

Key words: polyethylene oxide, Si_3N_4 nitride, CeO_2 oxide.

Ключові слова: поліетиленоксид, нітрид Si_3N_4 , оксид CeO_2 .

(Received 10 March, 2024)

1. INTRODUCTION

Polymeric materials occupy every corner of our life and are actively

used in many technologies [1]. Polymer materials are widely used in various devices as insulating materials and for optoelectronic applications. This is owing to their singular properties, such as high flexibility, lightweight, and ability to be fabricated with low cost and at low temperatures [2]. The field of polymer additives has garnered significant attention in today's materials research; in view of this, it is essential to note that the dopant modifies the structure of the polymer and, hence, its properties [3]. Polymer nanocomposites are burgeoning rapidly as a multidisciplinary research sector, whose results could widen the applications of polymers to the great of industrial benefits [4]. Polymer nanocomposites have polymer matrix reinforced with nanosize phase (nanofillers), such as nanoparticles (NPs), nanofibres, nanotubes, nanosheets, *etc.* [5]. The polymer nanocomposites heavily rely on geometry, size distribution, aggregation and surface chemistry of organic/inorganic nanoparticles, as well as matrix–nanoparticle interactions. However, the characteristics of nanocomposites were found to depend on the content of nanofillers, the type of nanoparticles, nature to bridge chemically and physically with the polymer matrix [6]. The polymer nanocomposites have become an important candidate in many applications including optical integrated circuits, EM detector, drug delivery, automobiles, sensors, injection moulded products, membranes, adhesives, coatings, aerospace, fire-retardants, medical devices, consumer goods, packaging materials, *etc.* [7].

2. POLYMER STRUCTURE

Polymers are produced from monomers through polymerization [8]. Polymers are mainly comprised of similar or identical units joined together. The unit forming the repetitive pattern is called a monomer or mer. Polymers are long-chain molecules of a very high molecular weight, often measured in the hundreds of thousands. Therefore, the term 'macromolecules' is frequently used, when referring to polymeric materials [9]. The properties of polymers depend on the chemistry of their constituent monomers, as well as on how these monomers combine with each other into the polymer architecture or molecular structure. Due to its importance in determining properties, polymers are often classified according to their molecular structure. Important classes include linear chain, branched, and networked polymers [10]. The monomers that make up linear polymers are linked in a long straight chain. There are no side chains on these chains, *e.g.*, polyethene, nylons, polyesters, PVC, *etc.* Their molecules are closely packed and have melting point, tensile strength, and high density. As for the branched polymers, they have a straight long chain with different side chains.

Their molecules are irregularly packed, hence, they have melting point, tensile strength, and low density, e.g., polypropylene (side chain $-\text{CH}_3$), glycogen and amylopectin, in the case of network or cross-linked polymers. In these monomeric units, they are linked together to constitute a three dimensional network. The links involved are called cross-links. They are rigid, hard, and brittle due to their network structure, e.g., maia mine, bakelite, vulcanized rubber, formaldehyde resins, *etc.* [11].

2.1. Classification of Polymers Based on Source

Polymers may be divided into three types [12].

a. Natural polymer. These polymers are found in nature generally from plants and animals sources. Some examples include proteins, starch, cellulose, and resins.

b. Semi-synthetic polymer. These polymers are produced from natural polymers by simple chemical processing aimed at altering the physical characteristics of natural polymers, such as starch.

c. Synthetic polymer. The fibres, which are synthesized in laboratory by polymerization of simple chemical molecules, are termed synthetic polymers, for example: polyethene, nylon, synthetic rubber, polystyrene, teflon, PVC, *etc.*

2.2. Classification of Polymers Based on Thermal Response

a. Thermoplastic polymers. Thermoplastic resins are polymers linked by intermolecular interactions or van der Waals forces forming a linear or branched molecular structure. The molecular structure, whether linear or branched, only imposes a relatively small restriction for the motion of molecular chains. As a result, thermoplastics are remelttable and tractable upon the application of pressure and heat after curing [13].

b. Thermosetting polymers. Thermosets or network polymers comprise of densely cross-linked networks, where the chain segments between cross-links have low mobility. The chain molecules are linked together by strong covalent bonds even between the chains forming a continuous network. The covalent bonds prevent chain segments from slipping past each other. Consequently, such a network can neither be dissolved nor become molten [14].

3. POLYETHYLENE OXIDE (PEO)

PEO is a linear semi-crystalline polymer that has many features, such as being flexible, non-toxic [16], low cost [17], and water-

soluble [18]. It has a general chemical structure of $[\text{OCH}_2\text{CH}_2]_n$, where n is the degree of polymerization, which ranges between 2000 and 100 000 [19]. With a molecular formula of $\text{C}_{2n+2}\text{H}_{4n+6}\text{O}_{n+2}$ [20], PEO is a non-ionic homopolymer of ethylene oxide [21]. It is a white to off-white powder obtainable in several grades, varying in viscosity profile in an aqueous isopropyl alcohol solution. It may contain a suitable antioxidant [22–24].

Polyethylene oxide polymers are utilized in a wide range of applications and are classified into two groups based on their molecular weight. The liquid and waxy polymers with low molecular weights of about 6 000–8 000 g/mole are widely used in cosmetics (powders, sticks, cakes, lotions and creams), formulating pharmaceuticals (dry binders, suppository bases, ointments, tablet coatings lubrication in the formulating and manufacture of compressed tablets), sizing and humectants. The use of high molecular weight polymers ($\geq 10^5$) is contingent upon their solubility, rheology, and thermoplastic nature. These polymers have been utilized as flocculants for finely dispersed solids in water, as dispersants for cementitious materials, and in miscellaneous applications [26].

4. SILICON NITRIDE (Si_3N_4)

Silicon nitride (Si_3N_4) is a significant ceramic material owing to its chemical, electronic, and mechanical properties [27]. Silicon nitride has strong resistance against thermal shock, low mechanical stress, and high melting temperature. Due to its exceptional mechanical properties at elevated temperatures, it has been regarded as an exemplary material for applications in cutting tools and engine components. It has a sizeable electronic gap, a high-energy barrier for impurity diffusion, a high resistance against radiation and a high dielectric constant. These properties led to applications in microelectronic devices as charge storage medium in non-volatile memories as a gate dielectric in thin-film transistors and in solar cells [28]. Additionally, other engineering applications are also under consid-

TABLE. Physical and mechanical characteristics of Si_3N_4 [30].

Characteristic	Si_3N_4
Melting point, °C	1900
Density, g/cm ³	3.17–3.20
Hardness, GPa	18
Thermal conductivity, W/(m·K)	10–162
Fracture toughness, MPa·m ^{1/2}	2–8
Crystal structure	hexagonal

eration, such as industrial heat exchangers, as wear-resistant material in metals processing, energy conversion systems and as material for ball and roller bearings [29]. Table presents the physical and mechanical characteristics of Si_3N_4 [30].

5. CERIUM DIOXIDE (CeO_2)

The role of cerium oxide (ceria) in contemporary technological applications is multipurpose and of steadily increasing importance [31]. Cerium dioxide (CeO_2) is one of the most significant rare earth materials [32]. Amongst nanoparticles, CeO_2 NPs have attracted much attention for their high stability, biocompatibility and surface chemistry. CeO_2 nanoparticles exhibit transparency in the visible region and possess a refractive index of 2.2 at a wavelength of 632 nm. Pure CeO_2 exhibits a wide indirect optical band gap and wide energy-band gap that operates effectively in the ultraviolet (UV) region. Consequently, it is a highly suitable option for many optical and electrical applications [33]. CeO_2 has several applications in the field of corrosion prevention, electromagnetic shielding, electrochemical cells, thermal coatings, photoelectrical and optical properties [34]. It is mostly used in the fabrication of sensors, catalysis, cells, drug delivery carriers, therapeutics agents, and antiparasitic ointments [35]. The nanocomposites of organic/inorganic materials or inorganic/inorganic were created to usage in various fields involving electronics and optoelectronics [36–50], optical fields [51–60], antibacterial agents [61–71], sensors [72–79], energy storage [80–88].

6. CONCLUSION

The current work comprised a recent review on PEO doped with metal oxide or nitride nanoparticles. The previous studies illustrated that the nanocomposites of PEO doped with metal oxide or nitride nanoparticles have numerous applications in the biomedical and industrial fields.

REFERENCES

1. Jiancheng Luo, Zoriana Demchuk, Xiao Zhao, Tomonori Saito, Ming Tian, Alexei P. Sokolov, and Peng-Fei Cao, *Matter*, 5, Iss. 5: 1391 (2022); [doi:10.1016/j.matt.2022.04.007](https://doi.org/10.1016/j.matt.2022.04.007)
2. Wasan Al-Taa'y, Mohammed Abdul Nabi, Rahimi M. Yusop, Emad Yousif, Bashar Mudhaffar Abdullah, Jumat Salimon, Nadia Salih, and Saiful Irwan Zubairi, *Int. J. Polym. Sci.*, 2014: Article ID 697809 (2014);

- doi:[10.1155/2014/697809](https://doi.org/10.1155/2014/697809)
3. Alaa J. Kadham, Dalal Hassan, Najlaa Mohammad, and Ahmed Hashim Ah-yasari, *Bull. Electr. Eng. Informatics*, **7**, No. 1: 28 (2018); doi:[10.11591/eei.v7i1.839](https://doi.org/10.11591/eei.v7i1.839)
4. Amara Nasir, Ayesha Kausar, and Ayesha Younus, *Polym. — Plast. Technol. Eng.*, **54**, Iss. 4: 325 (2015); doi:[10.1080/03602559.2014.958780](https://doi.org/10.1080/03602559.2014.958780)
5. S. K. Sharma, J. Prakash, K. Sudarshan, D. Sen, S. Mazumder, and P. K. Pujari, *Macromolecules*, **48**, No. 16: 5706 (2015); doi:[10.1021/acs.macromol.5b01095](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b01095)
6. S. Ningaraju, A. P. G. Prakash, and H. B. Ravikumar, *Solid State Ionics*, **320**: 132 (2018); doi:[10.1016/j.ssi.2018.03.006](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.03.006)
7. M. T. Rahman, Md. Asadul Hoque, G. T. Rahman, M. A. Gafur, Ruhul A. Khan, and M. Khalid Hossain, *Results Phys.*, **13**: 102264 (2019); doi:[10.1016/j.rinp.2019.102264](https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102264)
8. G. Murtaza, S. H. Bukhari, L. Ali, S. Z. Ilyas, A. Hakeem, M. N. Usmani, G. Mustafa, and F. Rehman, *Dig. J. Nanomater. Biostructures*, **14**, No. 1: 101 (2019).
9. R. A. Patil, N. H. Aloorkar, A. S. Kulkarni, and D. J. Ingale, *Int. J. Pharm. Sci. Nanotechnol.*, **5**, Iss. 2: 1675 (2012); doi:[10.37285/ijpsn.2012.5.2.3](https://doi.org/10.37285/ijpsn.2012.5.2.3)
10. Chunyu Li and Alejandro Strachan, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **53**, Iss. 2: 103 (2015); doi:[10.1002/polb.23489](https://doi.org/10.1002/polb.23489)
11. Nuha Salih Mustafa, Mohammed A. Ali Omer, Mohamed E. M. Garlnabi, and Hamed A. Ismail, *Int. J. Sci. Res.*, **5**, Iss. 8: 212 (2016); doi:[10.21275/art2016772](https://doi.org/10.21275/art2016772)
12. K. Kaushik, R. B. Sharma, and S. Agarwal, *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res.*, **37**, Iss. 2: 30 (2016).
13. Yue Liu, Bernd Zwingmann, and Mike Schlaich, *Polymers*, **7**, Iss. 10: 2078 (2015); doi:[10.3390/polym7101501](https://doi.org/10.3390/polym7101501)
14. O. Yalukova and I. Sárady, *Compos. Sci. Technol.*, **66**, Iss. 10: 1289 (2006); doi:[10.1016/j.compscitech.2005.11.002](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.11.002)
15. M. Kazemi, S. F. Kabir, and E. H. Fini, *Resour. Conserv. Recycl.*, **174**: 105776 (2021); doi:[10.1016/j.resconrec.2021.105776](https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105776)
16. Ghayah M. Alsulaim and Ayman A. Elamin, *J. Compos. Sci.*, **7**, Iss. 6: 221 (2023); doi:[10.3390/jcs7060221](https://doi.org/10.3390/jcs7060221)
17. Jan Lukas Storck, Marius Dotter, Bennet Brockhagen, and Timo Grothe, *Crystals*, **10**, Iss. 12: 1158 (2020); doi:[10.3390/cryst10121158](https://doi.org/10.3390/cryst10121158)
18. Nataša Stipanelov Vrandečić, Matko Erceg, Miće Jakić, and Ivka Klarić, *Thermochim. Acta*, **498**, Iss. 1–2: 71 (2010); doi:[10.1016/j.tca.2009.10.005](https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.10.005)
19. Hafiz Ahmad, M'hamed Boutaous, Shihe Xin, Hervé Pabiou, and Dennis A. Siginer, *ASME. J. Fluids Eng.*, **145**, Iss. 2: 021204 (2023); doi:[10.1115/1.4056160](https://doi.org/10.1115/1.4056160)
20. A. Nistor, G. Câmpeanu, N. Atanasiu, N. Chiru, and D. Karacsony, *Stud. Univ. Vasile Goldis' Arad. Ser. Stiint. Vietii (Life Sci. Ser.)*, **21**, No. 2: 383 (2011).
21. Kamol Dey, Ruhul A. Khan, Ruhul A. Khan and A. M. Sarwaruddin Chowdhury, *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, **25**, Iss. 7: 807(2012); doi:[10.1177/0892705711413543](https://doi.org/10.1177/0892705711413543)
22. Mohammad Reza Talaghat, *Fluid Phase Equilib.*, **289**, Iss. 2: 129 (2010); doi:[10.1016/j.fluid.2009.11.025](https://doi.org/10.1016/j.fluid.2009.11.025)
23. Mohammad Reza Talaghat, *Can. J. Chem. Eng.*, **90**, Iss. 1: 79 (2012);

- doi:10.1002/cjce.20506
24. Mohammad Reza Talaghat, *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **18**: 7 (2014); doi:10.1016/j.jngse.2014.01.013
 25. Yuhang Zhang, Wei Lu, Lina Cong, Jia Liu, Liqun Sun, Alain Mauger, Christian M. Julien, Haiming Xie, and Jun Liu, *J. Power Sources*, **420**: 63 (2019); doi:10.1016/j.jpowsour.2019.02.090
 26. Koblan Wilfried Ebagninin, Adel Benchabane, and Karim Bekkour, *J. Colloid Interface Sci.*, **336**, Iss. 1: 360(2009); doi:10.1016/j.jcis.2009.03.014
 27. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Phys. Chem. Solid State*, **23**, Iss. 1: 67 (2022); doi:10.15330/pcss.23.1.67-71
 28. F. de Brito Mota, J. F. Justo, and A. Fazzio, *Phys. Rev. B*, **58**, Iss. 13: 8323 (1998); doi:10.1103/PhysRevB.58.8323
 29. G. Ziegler, J. Heinrich, and G. Wötting, *J. Mater. Sci.*, **22**, Iss. 9: 3041 (1987); doi:10.1007/BF01161167
 30. V. Mohanavel and M. Ravichandran, *Silicon*, **14**, Iss. 4: 1381 (2022); doi:10.1007/s12633-020-00917-0
 31. Christoph Loschen, Annapaola Migani, Stefan T. Bromley, Francesc Illas, and Konstantin M. Neyman, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, Iss. 37: 5730 (2008); doi:10.1039/b805904g
 32. Linhai Jiang, Mingguang Yao, Bo Liu, Quanjun Li, Ran Liu, Hang Lv, Shuangchen Lu, Chen Gong, Bo Zou, Tian Cui, Bingbing Liu, Guangzhi Hu, and Thomas Wegberg, *J. Phys. Chem. C*, **116**, Iss. 21: 11741 (2012); doi:10.1021/jp3015113
 33. Areen A. Bani-Salameh, A. A. Ahmad, A. M. Alsaad, I. A. Qattan, and Ihsan A. Aljarrah, *Polymers*, **13**, Iss. 7: 1158 (2021); doi:10.3390/polym13071158
 34. Ahmed Hashim, Majeed Ali Habeeb, Aseel Hadi, Bahaa H. Rabee, Mohammed Hashim Abbas, and Musaab Khudhur Mohammed, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 2: 281 (2023); doi:10.15407/nnn.21.02.281
 35. Muhammad Nadeem, Ramsha Khan, Komal Afridi, Akhtar Nakhman, Sana Ullah, Sulaiman Faisal, Zia Ul Mabood, Christophe Hano, and Bilal Haider Abbasi, *Int. J. Nanomedicine*, **15**: 5951 (2020); doi:10.2147/IJN.S255784
 36. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Silicon*, **14**: 4907 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01258-2>
 37. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **23**: 237 (2022); <https://doi.org/10.1007/s42341-021-00340-1>
 38. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Silicon*, **14**: 7025 (2021); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01465-x>
 39. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: 280 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-022-04528-4>
 40. Batool Mohammed, Hind Ahmed, and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 1: 113 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.01.113>
 41. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Physics and Chemistry of Solid State*, **23**, Iss. 1: 67 (2022); doi:10.15330/pcss.23.1.67-71
 42. Huda Bukheet Hassan, Hayder M. Abduljalil, and Ahmed Hashim, *Physics and Chemistry of Solid State*, **23**, Iss. 3: 454 (2022); doi:10.15330/pcss.23.3.454-460

43. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 4: 841 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.841>
44. Huda Bukheet Hassan, Hayder M. Abduljalil, and Ahmed Hashim, *AIP Conference Proceedings*, **2591**: 040008 (2023); <https://doi.org/10.1063/5.0119838>
45. Noor Al-Huda Al-Aaraji, Ahmed Hashim, Hayder M. Abduljalil, and Aseel Hadi, *Optical and Quantum Electronics*, **55**: Iss. 8: 743 (2023); <https://doi.org/10.1007/s11082-023-05048-5>
46. Huda Bukheet Hassan, Hayder M. Abduljalil, and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 2: 289 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.02.289>
47. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Silicon*, **15**: 83 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01978-z>
48. Fatema Sattar Jaber, Ahmed Hashim, and Hayder M. Abduljalil, *Silicon*, **15**: 71 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02000-2>
49. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Optical and Quantum Electronics*, **54**: Article No. 403 (2022); <https://doi.org/10.1007/s11082-022-03784-8>
50. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Silicon*, **14**: 4079 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01186-1>
51. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Silicon*, **14**: 6637 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-021-01449-x>
52. Hinde Ahmed and Ahmed Hashim, *Silicon*, **13**: 4331(2021); <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00723-8>
53. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **22**: 335 (2021); <https://doi.org/10.1007/s42341-020-00244-6>
54. Noor Al-Huda Al-Aaraji, Ahmed Hashim, Aseel Hadi, and Hayder M. Abduljalil, *Silicon*, **14**: 10037 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01730-7>
55. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Opt. Quant. Electron.*, **55**: 1 (2023). <https://doi.org/10.1007/s11082-022-04273-8>
56. Wissam Obeis Obaid and Ahmed Hashim, *Silicon*, **14**: 11199 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01854-w>
57. Ola Basim Fadil and Ahmed Hashim, *Silicon*, **14**: 9845 (2022); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01728-1>
58. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Silicon*, **15**: 2339 (2023); <https://doi.org/10.1007/s12633-022-02173-w>
59. Huda Bukheet Hassan, Hayder M. Abduljalil, and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 4: 941(2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.04.941>
60. Haitham Ahmed Jawad and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 4: 963 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.04.963>
61. Ahmed Hashim, Ibrahim R. Agool, and Kadhim J. Kadhim, *Journal of Bionanoscience*, **12**, Iss. 5: 608 (2018); [doi:10.1166/jbns.2018.1580](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1580)
62. Angham Hazim, Ahmed Hashim, and Hayder M. Abduljalil, *International Journal of Emerging Trends in Engineering Research*, **7**, No. 8: 68 (2019); <https://doi.org/10.30534/ijeter/2019/01782019>
63. Angham Hazim, Hayder M. Abduljalil, and Ahmed Hashim, *International Journal of Emerging Trends in Engineering Research*, **7**, No. 8: 104 (2019);

- <https://doi.org/10.30534/ijeter/2019/04782019>
64. Ola Basim Fadil and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 4: 1029 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.04.1029>
 65. Wissam Obeis Obaid and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 4: 1009 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.04.1009>
 66. Mohanad H. Meteab, Ahmed Hashim, and Bahaa H. Rabee, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 1: 199 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.01.199>
 67. Mohanad H. Meteab, Ahmed Hashim, and Bahaa H. Rabee, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 2: 451 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.02.451>
 68. Huda Bukheet Hassan, Ahmed Hashim, and Hayder M. Abduljalil, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 3: 815 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.03.815>
 69. Huda Bukheet Hassan, Ahmed Hashim, and Hayder M. Abduljalil, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 3: 821 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.03.821>
 70. Ghaith Ahmed and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 4: 867 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.04.867>
 71. Arshad Fadhil Kadhim and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **21**, Iss. 4: 877 (2023); <https://doi.org/10.15407/nnn.21.04.877>
 72. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *International Journal of Scientific & Technology Research*, **8**, Iss. 11: 1014 (2019).
 73. Batool Mohammed, Hind Ahmed, and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 1: 187 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.187>
 74. Huda Abdul Jalil Hussien, Raheem G. Kadhim, and Ahmed Hashim, *J. of Physics: Conf. Series*, **1818**: 012119 (2021); [doi:10.1088/1742-6596/1818/1/012119](https://doi.org/10.1088/1742-6596/1818/1/012119)
 75. Huda Abdul Jalil Hussien, Raheem G. Kadhim, and Ahmed Hashim, *J. of Physics: Conf. Series*, **1818**: 012186 (2021); [doi:10.1088/1742-6596/1818/1/012186](https://doi.org/10.1088/1742-6596/1818/1/012186)
 76. Huda Abdul Jalil Hussien, Raheem G. Kadhim, and Ahmed Hashim, *J. of Physics: Conf. Series*, **1818**: 012187 (2021); [doi:10.1088/1742-6596/1818/1/012187](https://doi.org/10.1088/1742-6596/1818/1/012187)
 77. Abeer Ghalib Hadi, Zainab Al-Ramadhan, and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 4: 865 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.865>
 78. Ahmed Hashim and Zinah Sattar Hamad, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 4: 893 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.893>
 79. K. H. H. Al-Attiyah, A. Hashim, and S. F. Obaid, *Journal of Bionanoscience*, **12**: 200 (2018); [doi:10.1166/jbns.2018.1526](https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1526)
 80. A. S. Shareef, F. Lafta R., A. Hadi, and A. Hashim, *International Journal of Scientific & Technology Research*, **8**, Iss. 11: 1041 (2019).
 81. Aseel Hadi, Ahmed Hashim Ah-yasari, and Dalal Hassan, *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, **9**, No. 1: 83 (2020);

- doi:10.11591/eei.v9i1.1323
82. Hind Ahmed and Ahmed Hashim, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **20**, Iss. 4: 951 (2022); <https://doi.org/10.15407/nnn.20.04.951>
 83. Farhan Lafta Rashid, Aseel Hadi, Ammar Ali Abid, and Ahmed Hashim, *International Journal of Advances in Applied Sciences*, **8**, No. 2: 154 (2019); doi:10.11591/ijaas.v8i2.pp154-156
 84. Maithem Hussein Rasheed, Ahmed Hashim, and Farhan Lafta Rashid, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, Iss. 2: 374 (2021); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.02.347>
 85. A. Hashim, F. L. Rashid, N. AH. Al-Aaraji, and B. H. Rabee, *East European Journal of Physics*, **1**: 173 (2023); doi:10.26565/2312-4334-2023-1-21
 86. F. L. Rashid, A. Hashim, N. AH. Al-Aaraji, and A. Hadi, *East European Journal of Physics*, **1**: 177 (2023); doi:10.26565/2312-4334-2023-1-22
 87. F. L. Rashid, A. Hashim, M. H. Abbas, and A. Hadi, *East European Journal of Physics*, **1**: 181 (2023); doi:10.26565/2312-4334-2023-1-23
 88. A. Hashim, F. L. Rashid, M. H. Abbas, and B. H. Rabee, *East European Journal of Physics*, **1**: 185 (2023); doi:10.26565/2312-4334-2023-1-24

PACS numbers: 47.63.mh, 68.35.Np, 82.39.-k, 87.19.xb, 87.19.xu, 87.64.Ee, 87.85.Rs

Development and Characterization of Stomach-Specific Gastro-Retentive Drug Delivery of Levofloxacin Hemihydrate for *Helicobacter Pylori* Eradication

N. Venkateswaramurthy^{1,2}, R. Sambathkumar²,
P. Manivasakam^{1,2,3}, and G. Anandharaj^{2,3}

¹J.K.K. Nattaraja College of Pharmacy,
Natarajapuram, NH-544 (Salem to Coimbatore National Highway),
638183 Namakkal, Tamil Nadu, India

²The Tamil Nadu Dr. M.G.R Medical University,
69, Anna Salai, Guindy,
600032 Chennai, Tamil Nadu, India

³Vellalar College of Pharmacy,
Maruthi Nagar, Thindal,
638012 Erode, Tamil Nadu, India

Helicobacter pylori (*H. pylori*) is a significant gastric pathogen, often linked to chronic gastritis, peptic ulcers, and various gastric cancers. Current first-line therapies, including proton pump inhibitors and antibiotics, such as clarithromycin and amoxicillin, have variable eradication success, with failure rates ranging from 5% to 50%. A major challenge in effectively treating *H. pylori* infections is ensuring adequate antibiotic concentration at the infection site for sustained periods. This study aims to develop a gastro-retentive drug-delivery system (GRDDS) utilizing novel mucoadhesive alginate beads containing levofloxacin hemihydrate to enhance therapeutic efficacy. Sodium alginate and carbopol 974P are employed to create beads through ionotropic gelation, facilitating prolonged drug release in the gastric mucosal environment. A standard calibration curve is developed for levofloxacin hemihydrate in 0.1 N HCl, to ensure accurate drug measurement. The formulations' efficacy in prolonging drug retention in the stomach aims to improve *H. pylori* eradication rates. The results are expected to demonstrate that sustained release of levofloxacin *via* GRDDS increases significantly local drug concentration at the infection site, offering a promising approach to enhance the treatment outcomes for *H. pylori* infections. This innovative delivery system not only addresses the limitations of current treatments, but also stands to impact clinical practices in managing gastric infections effectively.

Helicobacter pylori (*H. pylori*) — це істотний шлунковий патоген, часто

пов'язаний із хронічним гастритом, виразковою хворобою та різними видами раку шлунка. Сучасні методи лікування першої лінії, включаючи інгібітори протонної помпи й антибіотики, такі як кларитроміцин та амоксицилін, мають різний успіх усунення з рівнем невдачі від 5% до 50%. Основною проблемою ефективного лікування інфекцій *H. pylori* є забезпечення адекватної концентрації антибіотика у місці інфекції впродовж тривалого часу. Метою цього дослідження є розробка шлунковоутримувальної системи доставки ліків (GRDDS) з використанням нових мукоадгезивних альгінатних кульок, що містять левофлоксацину гемігідрат, для підвищення терапевтичної ефективності. Альгінат Натрію та карбопол 974Р було використано для створення кульок шляхом йонотропного гелеутворення, що сприяє тривалому вивільненню ліків у слизовій оболонці шлунка. Було розроблено стандартну калібрувальну криву для левофлоксацину гемігідрату в 0,1 N HCl для забезпечення точного вимірювання препарату. Ефективність препарату в подовженні затримки ліків у шлунку спрямовано на поліпшення показників знищення *H. pylori*. Очікується, що результати продемонструють, що пролонговане вивільнення левофлоксацину через GRDDS значно підвищує локальну концентрацію препарату в місці інфекції, пропонуючи перспективний підхід щодо поліпшення результатів лікування інфекцій *H. pylori*. Ця інноваційна система доставки не лише усуває обмеження сучасних методів лікування, але й може вплинути на клінічну практику ефективного лікування шлункових інфекцій.

Key words: *Helicobacter pylori*, gastro-retentive drug delivery, levofloxacin hemihydrate, mucoadhesive alginate beads, peptic ulcers, antibiotic efficacy.

Ключові слова: *Helicobacter pylori*, шлунковоутримувальна доставка ліків, левофлоксацину гемігідрат, мукоадгезивні альгінатні кульки, пептичні виразки, ефективність антибіотиків.

(Received 14 November, 2024)

1. INTRODUCTION

Helicobacter pylori (*H. pylori*) is the predominant gram-negative microaerophilic gastric bacterium that causes stomach ulcers [1–3]. It is primarily found in the mucus layer that covers the gastric epithelium and is responsible for less than 20% of stomach infections. It can be found in up to 80% of central host populations. The infection typically results in chronic gastritis and peptic ulcer disease, which can last a lifetime. *Helicobacter pylori* infection has been linked to stomach adenocarcinoma, peptic ulcer disease, and gastric B-cell lymphoid tissue associated with mucosa (MALT) lymphoma [3–5]. Additionally, *H. pylori* is estimated to be responsible for 65–80% of stomach cancers and is projected to rank among the tenth leading causes of death worldwide [5, 7]. Based on scientific evi-

dence, *H. pylori* is a group I carcinogen and the known cause of stomach malignancies in humans, according to the International Agency for Research on Cancer (IARC, USA). The American College of Gastroenterology (ACG) Guidelines, the Asia-Pacific Consensus Guidelines (APC), the Maastricht/Florence Consensus Reports, and other sources all recommend proton pump inhibitors (PPI), clarithromycin, and amoxicillin as routine first-line therapies [8–10].

If this empirical first-line treatment fails, bismuth quadruple therapy or triple therapy with levofloxacin is recommended (a PPI plus levofloxacin and amoxicillin). If bismuth quadruple therapy does not work, levofloxacin triple therapy should be used [11–13].

The Maastricht guidelines' current threshold for an acceptable level of eradication is based on intention to treat (ITT) analysis; unfortunately, these strategies have not achieved maximum eradication rates [14, 15]. Despite this, overall failure rates have been observed to vary from 5–50% and no regimen has achieved a 100% eradication rate. Lack of a sufficient concentration of antibiotics that localizes to the infection site for adequate time duration is the main obstacle to the effective eradication of *H. pylori* [16, 17]. The oral drug-delivery systems, which are now on the market, are not made to remain in the stomach long enough to provide antibiotics with an effective extended-release. Therefore, in addition to the existing conventional systems, we needed a new delivery system for the continuous administration of drugs on the gastric mucosal surface [18–20].

Because gastro-retentive drug delivery offers a longer stomach residence period and so enhances the distribution of antibiotics to the mucus layer, they may prove beneficial in this situation on a wide scale [20, 21]. Due to extended exposure, *in vivo* investigations revealed a greater eradication of *H. pylori* following the administration of amoxicillin and clarithromycin *via* GRDDS in the stomach [22].

In this work, we use a combination of synthetic and natural polymers to create and assess novel mucoadhesive alginate beads containing levofloxacin hemihydrate. Developing a gastro-protective medication delivery method that guarantees sustained drug release and improves *H. pylori* eradication is the aim. This novel strategy targets the gastric mucosal surface to increase levofloxacin therapeutic efficacy against *H. pylori* infections.

2. EXPERIMENTAL METHODS

Goldsun Pharmaceuticals Limited in Mumbai provided the levofloxacin hemihydrate used in this investigation. Mumbai-based Macleods Pharmaceuticals Limited was the supplier of carbopol 974P.

Nice Chemical in Bangalore provided the calcium chloride and sodium alginate. We purchased periodic acid, iodomethane, N-methyl pyrrolidone, basic fuchsin, and mucin (type II) from Aldrich Co. The remaining reagents were all analytical grades and were used exactly as supplied.

2.1. Levofloxacin Hemihydrate Standard Curve in 0.1 N HCl

Levofloxacin hemihydrate (100 µg/mL) was made into a stock solution in 0.1 N HCl. This procedure was carried out three days in a row, with measurements taken in repeat each day to assess intra- and interday variations.

To create standard solutions in the 1–10 µg/mL range, the stock solution was further diluted.

An ultraviolet/visible Shimadzu spectrophotometer (Tokyo, Japan, Model 2100) was used to measure absorbance spectrophotometrically at 293 nm. A calibration curve was constructed, using averaged values derived from nine independent measurements. The regression equation produced from the calibration curve was used to calculate the concentration of the dissolved drugs.

2.2. Formation of Sodium Alginate–Carbopol 974P Beads

The ionotropic-gelation method was used to create levofloxacin hemihydrate beads. Ten millilitres of filtered water were used as a vehicle to create sodium alginate solutions with three distinct concentrations (of 1%, 2%, and 3% w/v) (Table 1). A sigma blade mixer was used to add carbopol 974P (of 1% w/v) to the alginate solution and swirl it for five minutes in order to prevent aggregation. After that, powdered levofloxacin hemihydrate was added to the mixture and agitated for five more minutes to ensure equitable dispersion. Using a syringe (number 20), the resultant dispersion was manually injected dropwise into calcium chloride solutions of varying concentrations (of 2%, 3%, and 4% w/v). Using a syringe (number 20), the resultant dispersion was manually injected dropwise into calcium chloride solutions of varying concentrations (of 2%, 3%, and 4% w/v).

2.3. Evaluation of Mucoadhesive Beads

The percentage yield of beads. A digital balance was used to weigh precisely the dried beads after they were gathered.

The following formula was used to determine the prepared beads' yield [%]:

TABLE 1. Composition of calcium alginate beads loaded with levofloxacin hemihydrate and made using the ion-gelation technique.

Formulation code	Levofloxacin hemihydrate, % w/v	Sodium alginate, % w/v	Calcium chloride, % w/v	Carbopol 1974P, % w/v
LMB1	2.5	1	2	1
LMB2	2.5	2	2	1
LMB3	2.5	3	2	1
LMB4	2.5	1	3	1
LMB5	2.5	2	3	1
LMB6	2.5	3	3	1
LMB7	2.5	1	4	1
LMB8	2.5	2	4	1
LMB9	2.5	3	4	1

$$\text{Yield percentage of beads} = \frac{\text{Weight of the collected beads}}{\text{Total drug and polymer weight}} \cdot 100\%.$$

Drug content and effectiveness of encapsulation. The extraction procedure was used to determine the drug content of the beads. A glass mortar and pestle was used to grind five milligrams of meticulously weighed mucoadhesive beads into a powder. After that, the crushed beads were put in one hundred millilitres of 0.1 N HCl (pH 1.2) and agitated with a magnetic stirrer for two hours at $37 \pm 0.5^\circ\text{C}$. High-performance liquid chromatography (HPLC) was used to assess the drug content after the samples had been filtered to produce a clear solution [25, 26]. The following formula is utilized to determine the drug content and encapsulation efficiency:

$$\text{Efficiency of encapsulation (EE, [\%])} = (W_t/W_i) \cdot 100\%.$$

Particle size analysis. A laser-based particle size analyser (Particle Sizing Systems Inc., U.S.A., Model 780 AccuSizer) was used to measure the particle sizes produced by the drugs, excipients, and beads. After being dispersed in *n*-hexane, the particles were me-

chanically suspended, during the analysis using magnetic stirring [27].

Shape and surface characterization. Using a scanning electron microscope (SEM) (Model S-450, Hitachi High-Technologies), both the qualities of the beads' surface and shape were investigated. To prepare the samples, double-sided tape was used to place the beads onto the SEM holder. A 200 nm thick layer of gold was then applied under reduced pressure (of 0.001 Torr) before to photography [28].

***In vitro* evaluation of mucoadhesiveness.** A colorimetric method that employed periodic acid/Schiff (PAS) to measure the concentration of free mucin was used to evaluate the amount of mucin that was adsorbed within the levofloxacin mucoadhesive beads and how that affected the beads' ability to adhere to mucosa. Schiff reagent (20 mL of 1 M HCl and 100 mL of one percent basic fuchsin in an aqueous solution) and periodic acid reagent (10 μ L of 50% periodic acid solution in 7 mL of 7% acetic acid solution) were prepared. Schiff reagent was used to treat standard mucin solutions (0.125, 0.25, 0.375, and 0.5 mg/mL), following an incubation period at 37°C. Absorbance at 555 nm was measured using a UV spectrophotometer. The mucin content was determined, using the standard calibration curve.

Adsorption of mucin on alginate beads. Aqueous solutions of mucin were made in 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, and 0.025 mg/mL among different amounts. These mucin solutions were then combined with 20 mg of levofloxacin hemihydrate mucoadhesive beads shaken and vortexed at room temperature. After centrifuging the solutions for two minutes at 4000 rpm, the amount of free mucin in the supernatant was measured. The Freundlich's and Langmuir's equations were used to assess the data and describe the adsorption isotherms.

Compatibility studies. An FT-IR spectrophotometer (Model 84005, Shimadzu) equipped with the potassium-bromate disk method was used to produce FT-IR spectra of blank beads, levofloxacin hemihydrate mucoadhesive beads, and drug. Within a scanning range of 450 to 4000 cm, the pure drug, formulations, and blank beads were thermally analysed using a Universal V4.2E TA instrument DSC. Over a temperature range of 10–300°C, a 40 μ L aluminium pan with 3 mg of samples was sealed with a perforated cover and heated at a rate of 10°C/min with a nitrogen purge of 50 mL/min [31].

***In vitro* dissolution studies.** Using a USP dissolve test apparatus 2 (paddle) at 100 rpm, the mucoadhesive beads' *in vitro* drug release was investigated (Disso 2000, Labindia). At $37 \pm 0.2^\circ\text{C}$, beads were submerged in 0.1 N HCl (pH 1.2) in 900 mL. The absorbance was measured spectrophotometrically at 293 nm after samples were obtained at predefined intervals, replaced with new dissolving medium, and filtered through a 0.45 μ m syringe [32].

Drug release kinetics. A number of models, such as the Peppas's, Higuchi's, zero-order, and first-order ones, were employed to determine the kinetics and mechanism of drug release. Values for the regression coefficient (R_2) were computed and examined [32].

Accelerated stability testing. The optimized formulation was kept for six months at stability chamber with $40 \pm 2^\circ\text{C}$ and $75 \pm 5\%$ relative humidity (Model Remi CHM-10 S®, REMI Laboratory Instruments) in accordance with ICH Q1A (R_2). *In vitro* drug release, mucoadhesiveness, and drug content were assessed at 30 days, 90 days, and 180 days. As controls, zero-time samples were employed.

Statistical analysis. A one-way ANOVA with GraphPad Prism software was used to evaluate the beads' manufacturing yield, encapsulation efficiency, particle size, *in vitro* release assays, and *in vivo* research. A significance criterion of $p < 0.05$ was determined.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The ion-gelation process was effectively used to create levofloxacin-hemihydrate mucoadhesive beads. The results confirmed the long-held belief that, when the mucoadhesive polymer is distributed, mucoadhesive systems adhere to mucosal membranes more strongly [92]. Mucoadhesive polymers were added to the microspheres to accomplish this that improved mucoadhesion. Additionally, a levofloxacin hemihydrate standard curve was created at 37°C in 0.1 N HCl (pH 1.2). The results confirmed the validity of the selected method for levofloxacin hemihydrate quantification, showing a linear relationship between concentration and absorbance within the range of $0.1 \mu\text{g/mL}$ to $10 \mu\text{g/mL}$ ($R_2 = 0.9961$) (Fig. 1).

Percentage yield of microspheres. Levofloxacin hemihydrate-loaded microspheres had a yield percentage ranging from $33.18 \pm 1.37\%$ to

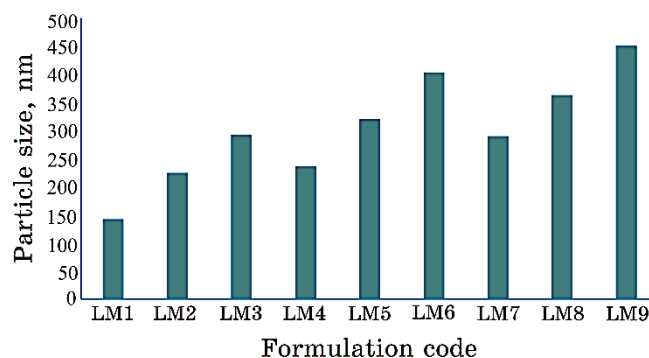


Fig. 1. Particle-sizes' distribution of levofloxacin hemihydrate-loaded mucoadhesive bead.

$88.16 \pm 0.82\%$. Higher calcium chloride and sodium alginate concentrations were associated with a substantial increase in yield ($P < 0.05$). This pattern implies that greater concentrations of polymers offer enough material to wrap completely the drug particles, increasing yield.

Drug content and encapsulation efficiency. The concentration of the polymer had a substantial impact on the microspheres' drug content and encapsulation effectiveness. The range of encapsulation efficiency was of $52.31 \pm 0.23\%$ to $79.55 \pm 0.55\%$, while the range of drug content was of $20.58 \pm 0.82\%$ to $29.90 \pm 0.61\%$. Better drug loading and encapsulation efficiency were the outcomes of higher polymer concentrations ($P < 0.05$). This is explained by the polymer chains-enhanced availability of active calcium binding sites, which promotes stronger cross-linking and drug entrapment.

Particle size analysis and shape characterization. The production of beads was significantly influenced by the viscosity of the polymer solution. Higher concentrations of calcium chloride (2% w/v) and sodium alginate (3% w/v) produced more spherical beads, while lower amounts (1% w/v) caused flake formation. According to Fig. 1, the microspheres' mean diameters varied from $141.2 \pm 0.78 \mu\text{m}$ to $451.04 \pm 0.90 \mu\text{m}$. Greater viscosity and more thorough cross-linking were probably the causes of the bigger bead sizes seen with increasing polymer content (Figs. 2 and 3).

In vitro evaluation of mucoadhesiveness. With values ranging from $46.52 \pm 0.57\%$ to $84.51 \pm 0.74\%$, the microspheres' mucoadhesive qualities were noteworthy (Fig. 4). Mucoadhesion was enhanced by higher calcium-chloride and sodium-alginate concentrations, presumably, as a result of stronger polymer-mucus interactions and increased viscosity. Both targeted drug administration to *H. pylori* and extended stomach retention benefit from this improved mucoadhesion.

Compatibility studies. Levofloxacin hemihydrate and the excipients did not interact significantly, according to FT-IR spectra. The drug remained intact within the polymer matrix, as evidenced by the presence of characteristic peaks, in both pure drug and drug-loaded microspheres. The endothermic peak of pure levofloxacin hemihydrate was detected by DSC at 237.3°C , which agrees with values reported in the literature. The drugs' molecular dispersion within the mucoadhesive beads was confirmed by the modest changes in peak shape observed in all formulations, which suggested no substantial drug-polymer interactions.

In vitro dissolution studies. An initial rapid release was followed by a steadier, persistent release, according to dissolution experiments, which showed a biphasic release pattern. Higher polymer concentrations improved the gel-layers' density and the diffusional paths'

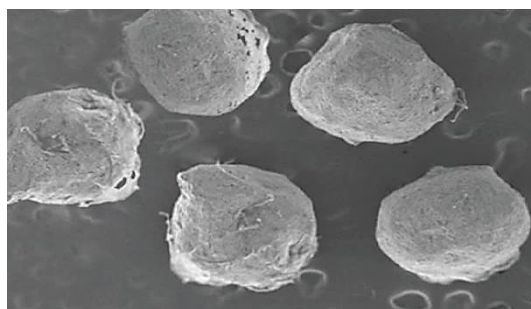


Fig. 2. SEM photograph of formulation LM5.



Fig. 3. SEM photograph of formulation LM5 (surface view).

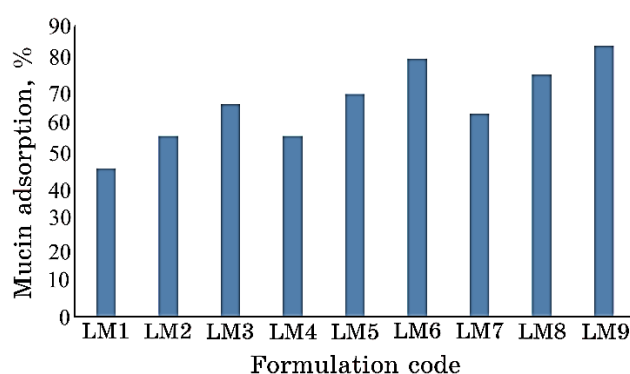


Fig. 4. Mucoadsiveness of levofloxacin hemihydrate loaded.

length, making this pattern easier to manage. Because of greater cross-linking and gel formation, formulations with higher calcium-chloride and sodium-alginate concentrations showed slower drug-release rates (Table 2).

Kinetics of drug release. With high linearity in zero-order kinetics ($R^2 = 0.9842\text{--}0.9987$) and a non-Fickian diffusion mechanism, as suggested by the Korsmeyer–Peppas model ($n = 0.5533\text{--}0.6541$), the

TABLE 2. Levofloxacin hemihydrate-loaded mucoadhesive beads' *in vitro* release kinetic data.

F Code	Zero-order plot K_0	Zero-order R^2	First-order plot K_1	First-order R^2	Higuchi's R^2	Korsmeyer–Peppas n	Korsmeyer–Peppas R^2
LMB1	18.6210	0.9905	−0.5912	0.8647	0.9939	—**	—**
LMB2	16.1983	0.9962	−0.5275	0.7221	0.9926	—**	—**
LMB3	13.0746	0.9931	−0.1914	0.9103	0.9936	0.6214	0.9987
LMB4	17.0119	0.9958	−0.6890	0.7625	0.9917	—**	—**
LMB5	14.1295	0.9945	−0.3927	0.7206	0.9914	0.5736	0.9989
LMB6	13.5173	0.9976	−0.3109	0.7243	0.9974	0.6478	0.9935
LMB7	19.2157	0.9902	−0.7054	0.7693	0.9943	—**	—**
LMB8	11.6257	0.9829	−0.1589	0.9705	0.9963	0.5498	0.9956
LMB9	09.9124	0.9924	−0.1074	0.9720	0.9945	0.5427	0.9932

Notes: *There were insufficient data points from rapid-release profiles to use kinetics; **seventy percent of the data points could not be explained by the Korsmeyer–Peppas equation. Legend: zero-order rate constant, or K_0 ; the rate constant of the first order is K_1 ; regression coefficient, or R^2 ; the Korsmeyer–Peppas model diffusion exponent is denoted by n .

drug release from the microspheres was by Higuchi's model (Table 2). This implies that the formulation is appropriate for sustained release applications, since drug release is regulated by both diffusion and erosion mechanisms.

Selection of best formulation. Formulation LMB5 was chosen as the optimum formulation due to its ideal balance of stability, drug release, and mucoadhesion. It contains 2% w/v sodium alginate, 1% w/v carbopol 974P, and 3% w/v calcium chloride. Accelerated stability testing demonstrated its appropriateness for extended storage, which verified that LMB5 retained its drug content, mucoadhesiveness, and release profile over six months (Table 3, Fig. 5).

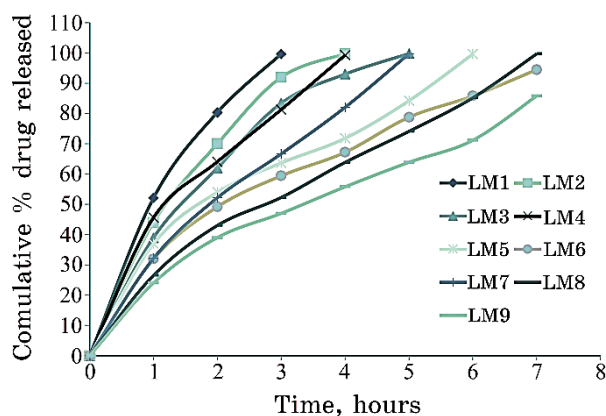
4. CONCLUSION

This work developed and assessed levofloxacin-hemihydrate mucoadhesive alginate beads. The improved formulation displayed excellent yield, encapsulation efficiency, mucoadhesion, and controlled

TABLE 3. Levofloxacin hemihydrate-loaded mucoadhesive beads' accelerated stability results (formulation LMB5), examined in accordance with ICH Q1A (R^2).

No.	Duration, days	Strength of mucoadhesion (mean $\pm$ SE) ($n = 3$)	Mean $\pm$ SD for drug content, % ($n = 3$)	Mean $\pm$ SD for drug release, % ($n = 3$)
1	Zero days before storage	69.45 $\pm$ 0.53	25.78 $\pm$ 0.46	99.76 $\pm$ 0.29
2	30 days (once stored)	68.85 $\pm$ 0.45	25.37 $\pm$ 0.84	99.36 $\pm$ 0.26
3	90 days (once stored)	67.82 $\pm$ 0.88	25.11 $\pm$ 0.55	99.26 $\pm$ 0.13
4	180 days (once stored)	66.98 $\pm$ 0.61	24.95 $\pm$ 0.43	98.79 $\pm$ 0.59

Note: *Storage ($n = 3$) at 40°C and 75% RH.

**Fig. 5.** Drug-release pattern of various formulations of levofloxacin hemihydrate.

drug release, suggesting that it could be a viable option for targeted drug administration and efficient stomach retention. This prolonged retention increases the amount of levofloxacin used, which may lead to better treatment results for *H. pylori* infection.

REFERENCES

1. M. F. Go, *Aliment Pharmacol Ther.*, **16**: Iss. s1: 3 (2002); <https://doi.org/10.1046/j.1365-2036.2002.0160s1003.x>
2. Linda Morris Brown, *Epidemiol Rev.*, **22**: 283 (2000); <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.epirev.a018040>

3. Naomi Uemura, Shiro Okamoto, Soichiro Yamamoto, Nobutoshi Matsumura, Shuji Yamaguchi, Michio Yamakido, Kiyomi Taniyama, Naomi Sasaki, and Ronald J. Schlemper, *N. Engl. J. Med.*, **345**: 784 (2001); <https://doi.org/10.1056/nejmoa001999>
4. Jonathan P. Celli, Bradley S. Turner, Nezam H. Afdhal, Randy H. Ewoldt, Gareth H. McKinley, Rama Bansil, and Shyamsunder Erramilli, *Biomacromolecules*, **8**: 1580 (2007); <https://doi.org/10.1021/bm0609691>
5. Jonathan P. Celli, Bradley S. Turner, Nezam H. Afdhal, and Rama Bansil, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **106**, Iss. 34: 14321 (2009); <https://doi.org/10.1073/pnas.0903438106>
6. Johannes G. Kusters, Arnoud H. M. van Vliet, and Ernst J. Kuipers, *Clin Microbiol Rev.*, **19**, Iss. 3: 449 (2006); <https://doi.org/10.1128/cmr.00054-05>
7. Hiroki Nakamura, Hironori Yoshiyama, Hiroaki Takeuchi, Tomoko Mizote, Kiwamu Okita, and Teruko Nakazawa, *Infect. Immun.*, **66**, No. 10: 4832 (1998); <https://doi.org/10.1128/iai.66.10.4832-4837.1998>
8. Kathryn A. Eaton, Megan Mefford, and Tracy Thevenot, *J. Immunol.*, **166**: 7456 (2001); <https://doi.org/10.4049/jimmunol.166.12.7456>
9. Peter Malfertheiner, Francis Megraud, Theodore Rokkas, Javier P. Gisbert, Jyh-Ming Liou, Christian Schulz, Antonio Gasbarrini, Richard H. Hunt, Marcis Leja, Colm O'Morain, Massimo Rugge, Sebastian Suerbaum, Herbert Tilg, Kentaro Sugano, and Emad M. El-Omar, *Gut*, **71**, Iss. 9: 1 (2022); <https://doi.org/10.1136/gutjnl-2022-327745>
10. Carlo A. Fallone, Naoki Chiba, Sander Veldhuyzen van Zanten, Lori Fischbach, Javier P. Gisbert, Richard H. Hunt, Nicola L. Jones, Craig Render, Grigorios I. Leontiadis, Paul Moayyedi, and John K. Marshall, *Gastroenterology*, **151**, Iss. 1: 51e14 (2016); <https://doi.org/10.1053/j.gastro.2016.04.006>
11. William D. Chey, Howden I. Grigorios Leontiadis, W. Colin, and Steven F. Moss, *Am. J. Gastroenterol.*, **112**, Iss. 2: 212 (2017); <https://doi.org/10.1038/ajg.2016.563>
12. Wen Zhong Liu, Yong Xie, Hong Lu, Hong Cheng, Zhi Rong Zeng, Li Ya Zhou, Ye Chen, Jiang Bin Wang, Yi Qi Du, and Nong Hua Lu, *Helicobacter.*, **23**, Iss. 2: e12475 (2018); <https://doi.org/10.1111/hel.12475>
13. Hye-Kyung Jung, Seung Joo Kang, Yong Chan Lee, Hyo-Joon Yang, Seon-Young Park, Cheol Min Shin, Sung Eun Kim, Hyun Chul Lim, Jie-Hyun Kim, Su Youn Nam, Woon Geon Shin, Jae Myung Park, Il Ju Choi, Jae Gyu Kim, and Miyoung Choi, *The Korean Journal of Internal Medicine*, **36**, Iss. 4: 807 (2021); <https://doi.org/10.3904/kjim.2020.701>
14. Mototsugu Kato, Hiroyoshi Ota, Masumi Okuda, Shogo Kikuchi, Kiichi Satoh, Tadashi Shimoyama, Hidekazu Suzuki, Osamu Handa, Takahisa Furuta, Katsuhiko Mabe, Kazunari Murakami, Toshiro Sugiyama, Naomi Uemura, and Shin'ichi Takahashi, *Helicobacter.*, **24**, Iss. 4: e12597 (2019); <https://doi.org/10.1111/hel.12597>
15. Alessia Savoldi, Elena Carrara, David Y. Graham, Michela Conti, and Evelina Tacconelli, *Gastroenterology*, **155**, Iss. 5: 1372e17 (2018); <https://doi.org/10.1053/j.gastro.2018.07.007>
16. P. V. Sherwood, J. I. D. Wibawa, J. C. Atherton, N. Jordan, D. Jenkins, D. A. Barrett, P. N. Shaw, and R. C. Spiller, *Gut*, **51**, Iss. 4: 490 (2002);

- <https://doi.org/10.1136/gut.51.4.490>
17. Jing Zha, Yue-yue Li, Jun-yan Qu, Xiao-xiao Yang, Zhong-xue Han, and Xiuli Zuo, *Helicobacter*, **27**, Iss. 2: e12880 (2022); <https://doi.org/10.1111/hel.12880>
 18. K. Hokari, T. Sugiyama, M. Kato, M. Saito, T. Miyagishima, M. Kudo, K. Nishikawa, J. Ishizuka, Y. Komatsu, T. Mizushima, H. Kagaya, S. Hige, H. Takeda, and M. Asaka, *Aliment Pharmacol Ther.*, **15**: 1479 (2001); <https://doi.org/10.1046/j.1365-2036.2001.01063.x>
 19. N. Broutet, S. Tchamgoué, E. Pereira, H. Lamouliatte, R. Salamon, and F. Mégraud, *Aliment Pharmacol Ther.*, **17**, Iss. 1: 99 (2003); <https://doi.org/10.1046/j.1365-2036.2003.01396.x>
 20. P. S. Rajinikanth and B. Mishra, *J. Control Release*, **125**, Iss. 1: 33 (2008); <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2007.07.011>
 21. Sweta Shah, Roula Qaqish, Vijay Patel, and Mansoor Amiji, *J. Pharm. Pharmacol.*, **51**, Iss. 6: 667 (1999); <https://doi.org/10.1211/0022357991772952>
 22. Julu Tripathi, Prakash Thapa, Ravi Maharjan, and Seong Hoon Jeong, *Pharmaceutics*, **11**, Iss. 4: 193 (2019); <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics11040193>
 23. R. Talukder and Fassihi, *Drug. Dev. Ind. Pharm.*, **30**, Iss. 10: 1019 (2004); <https://doi.org/10.1081/ddc-200040239>
 24. P. L. Bardonnet, V. Faivre, W. J. Pugh, J. C. Piffaretti, and F. Falson, *Journal of Controlled Release*, **111**, Iss. 1–2: 1 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2005.10.031>
 25. Alexander Streubel, Juergen Siepmann, and Roland Bodmeier, *Expert Opinion on Drug Delivery*, **3**, Iss. 2: 217 (2006); <https://doi.org/10.1517/17425247.3.2.217>
 26. Sung-Joo Hwang, Haesun Park, and Kinam Park, *Critical Reviews™ in Therapeutic Drug Carrier Systems*, **15**, Iss. 3: (1998); <https://doi.org/10.1615/CritRevTherDrugCarrierSyst.v15.i3.20>
 27. Ritesh Kumar, Surbhi Kamboj, Amrisha Chandra, and Pawan Kumar Gautam, *Pharmaceutical and Biosciences Journal*, **4**, Iss. 4: 29 (2016); [doi:10.20510/UKJPB/4/I4/11064](https://doi.org/10.20510/UKJPB/4/I4/11064)
 28. Shweta Arora, Javed Ali, Alka Ahuja, Roop K. Khar, and Sanjula Baboota, *Aaps PharmSciTech*, **6**: E372 (2005); <https://doi.org/10.1208/pt060347>
 29. Ankita Srivastava, Ruchi Shukla, Kusum Sharma, Hitesh Jain, and D. B. Meshram, *Journal of Drug Delivery and Therapeutics (JDDT)*, **9**, No. 4s: 625 (2019); <https://doi.org/10.22270/jddt.v9i4-s.3274>
 30. Joshi Vishal Kumar and Jaimini Manish, *Asian Journal of Pharmaceutical Research and Development*, **1**, Iss. 1: 7 (2023); <https://ajprd.com/index.php/journal/article/view/2/2>
 31. Khosro Adibkia, Sanaz Hamedeyazdan, and Yousef Javadzadeh, *Expert. Opin. Drug. Deliv.*, **8**, Iss. 7: 891 (2011); <https://doi.org/10.1517/17425247.2011.574124>
 32. Sanjay Bansal, Sarwar Beg, Abhay Asthana, Babita Garg, Gyati Shilakari Asthana, Rishi Kapil, and Bhupinder Singh, *Drug. Deliv.*, **23**, Iss. 2: 437 (2016); <https://doi.org/10.3109/10717544.2014.916771>

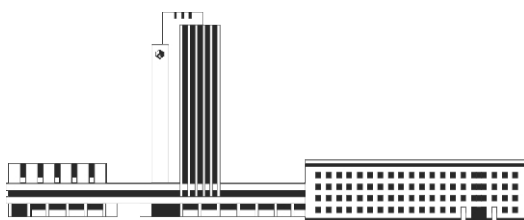
Наукове видання

НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ
ТОМ 24
випуск 2
(2026)

Підписано до друку 30.06.2026. Формат 70×100/16.
Папір офсетний. Друк різнографічний.
Ум. друк. арк. 32,34. Обл.-вид. арк. 29,75.
Наклад 53 прим. Зам. № 2

Поліграфічно-розмножувальна дільниця РВВ ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України
бульв. Акад. Вернадського, 36; 03142 Київ, Україна



НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ



НАНОСИСТЕМИ
НАНОМАТЕРІАЛИ
НАНОТЕХНОЛОГІЇ

NANOSYSTEMS
NANOMATERIALS
NANOTECHNOLOGIES

Засновник: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України
Видавець: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Передплатний індекс 94919

ISSN 1816-5230

Інформація про передплату на збірник наукових праць
«НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ»

Редакція щоквартального збірника наукових праць «НАНОСИСТЕМИ, НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ» (CODEN: NNNAAT; ISSN (Print): 1816-5230, ISSN (Online): 2617-3794) повідомляє читачів про передплату (що починається з поточного кварталу випуску). Цей збірник входить за індексом 94919 до «Каталогу видань України». Рекомендуємо оформити передплату:

1) через ТОВ «ПресЦентр Київ» / LLC 'PresCentr Kyiv' / (01019 Київ, Україна, а/с 185; тел./факс: +380 44 5361180 / +380 44 5361175; e-mails: podpiska1@prescentr.kiev.ua, market7@prescentr.kiev.ua, ksl1@prescentr.kiev.ua) чи то через Internet:

Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології (prescentr.kiev.ua) (Product Code: 14724);

2) через передплатну агенцію «Меркурій» / Subscription agency 'Mercury' (49000 Дніпро, Слобожанський проспект, буд. 10, корп. 2, кв. 51; 03056 Київ, вул. Вадима Гетьмана, буд. 27, оф. 74; тел.: +380 93 3935740 / +380 44 2210557; e-mails: podpiska@mercury.net.ua, l.podbereznaja.mercury@gmail.com);
3) безпосереднім перерахуванням від 390 грн. за один примірник випуску до 1560 грн. за один том (4 випуски у рік):

«ОТРИМУВАЧУ»: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

на розрахунковий рахунок № UA058201720313291001201001901 в банку ГУДКСУ в м. Києві

Код банку: 820172

Код єдиного державного реєстру підприємств і організацій України (ЄДРПОУ): 05417331

Для «ПОСТАЧАЛЬНИКА» — Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Свідоцтво платника податку на додану вартість (ПДВ) № 36283185, індивідуальний податковий номер (ПН) 054173326066

Код призначення платежу: 25010100

ПРИЗНАЧЕННЯ ПЛАТЕЖУ: за збірник «Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології» для РВВ ІМФ НАНУ

ПІДСТАВА: передоплата 100%

INFORMATION FOR FOREIGN SUBSCRIBERS

Editorial Board of a Quarterly Collected Scientific Transactions 'Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotekhnologii' (CODEN: NNNAAT; ISSN (Print): 1816-5230, ISSN (Online): 2617-3794) advertises the subscription on an annual basis. Orders should be placed through one of the methods described below. Besides 1) the subscription *via* the LLC 'PresCentr Kyiv' / «ПресЦентр Київ» (with address: UA-01019 Kyiv, Ukraine, P.B. 185; tel./fax: +380 44 5361180 / +380 44 5361175; e-mails: podpiska1@prescentr.kiev.ua, market7@prescentr.kiev.ua, ksl1@prescentr.kiev.ua) or *via* Internet:

Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології (prescentr.kiev.ua) (Product Code: 14724),

as well as besides 2) the subscription *via* Subscription agency 'Mercury' / «Меркурій» (with juridical address: UA-49000 Dnipro, Slobozhansky Ave., Bldg. 10/2, apt. 51; postal address in Kyiv: UA-03056 Kyiv, Vadym Hetman Str., Bldg. 27, off. 74; tel.: +380 93 3935740 / +380 44 2210557, e-mails: podpiska@mercury.net.ua, l.podbereznaja.mercury@gmail.com),

3) the Editorial Board will take orders sent directly to the Editorial Board. To obtain our collected scientific transactions, the persons and institutions interested in this title should make the definite payment sent, according to the order, to the account of the Publisher—G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine.

The periodical frequency is 4 issues per year. The annual subscription rate for 'Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotekhnologii' is 160 USD (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. UA603223130000025308000000067, MFO 322313,

in the Kyiv's Branch of JSC 'The State Export-Import Bank of Ukraine' (Public Joint Stock Company 'Ukreximbank') (11^Б Bulvarno-Kudryavska 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.

Prepayment is 100%.

Address of the Editorial Board: 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 'NNN')

Fax: +380 44 4242561. Phone: +380 44 4241221, +380 44 4249042.

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

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

© Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України (Київ), 2026

