

Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна
Фізичний факультет
Кафедра фізики кристалів

До захисту допущено
кафедрою фізики кристалів протокол №17 від 11.06.2026 р.

завідувач кафедри _____
(підпис) (ім'я, прізвище)

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

здобувача першого (бакалаврського) рівня вищої освіти

ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКРИСТАЛІВ TbO_{2-x}

Спеціальність 104 - Фізика та астрономія

Освітня програма Фізика

Здобувач


(підпис)

Віталій ВІННИК
(ім'я, прізвище)

Науковий керівник


(підпис)

Віра КОРШАК
(ім'я, прізвище)

Науковий консультант


(підпис)

Владислав СЕМІНЬКО
(ім'я, прізвище)

Анотація

Віннік Віталій Юрійович

Люмінесцентні властивості нанокристалів TbO_{2-x} - Дипломна робота на здобуття освітньо-кваліфікаційного рівня "Бакалавр" за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія». - Харків: Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, 2026, 30 стор, 8 рис, 24 джерела.

Метою даної роботи є дослідження люмінесцентних властивостей киснево-дефіцитних наночастинок оксиду тербію TbO_{2-x} , а також оцінка їхнього потенціалу як редокс-активних агентів та сенсорів активних форм кисню. Об'єктом дослідження виступали колоїдні розчини монокристалічних наночастинок оксиду тербію, а предметом - закономірності зміни їхньої електронної структури, люмінесцентних властивостей та каталітичної активності при взаємодії з перекисом водню. Основним методом дослідження був люмінесцентний аналіз з використанням методів стаціонарної люмінесцентної спектроскопії. Також для аналізу морфології, кристалічної структури та валентного стану іонів тербію у нанокристалах додатково використовували методи просвітлювальної електронної мікроскопії, рентгенівської дифракції та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (X-ray photoelectron spectroscopy).

Новизна отриманих результатів полягає у виявленні залежності люмінесцентного сигналу наночастинок TbO_{2-x} від концентрації перекису водню у водних розчинах. Встановлено, що на відміну від наночастинок оксиду церію, оксид тербію проявляє виражені прооксидантні властивості, зокрема, здатність до генерації гідроксильних радикалів за механізмом типу Фентона, що зумовлено більш високим значенням редокс-потенціалу пари $\text{Tb}^{3+}/\text{Tb}^{4+}$ у порівнянні з парою $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$. Загальні висновки роботи підтверджують перспективність використання наночастинок TbO_{2-x} як ефективних сенсорів перекису водню з детектуванням як за зміною загальної інтенсивності та за зміною співвідношення смуг.

Ключові слова: нанокристал, оксид тербію, редокс-активність, люмінесценція, активні форми кисню, перекис водню.

Abstract

Vinnik Vitaliy Yuriyovich

Luminescent properties of TbO_{2-x} nanocrystals -Thesis for obtaining the educational qualification level "Bachelor" in specialty 104 "Physics and Astronomy". - Kharkiv: V. N. Karazin Kharkiv National University, 2026, 30 pages, 8 figures, 24 references.

The aim of this work was the investigation of luminescent properties of oxygen-deficient terbium oxide nanoparticles (TbO_{2-x}) and evaluation of their potential as redox-active agents and reactive oxygen species (ROS) sensors. The object of the study was colloidal solutions of monocrystalline terbium oxide nanoparticles, while the subject of the study was the relationship between changes in their electronic structure, luminescent properties, and catalytic activity upon interaction with hydrogen peroxide. The primary research method was luminescence analysis using steady-state photoluminescence spectroscopy. In addition, transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to characterize the morphology, crystal structure, and valence states of terbium ions in the nanocrystals.

The novelty of the obtained results lies in the revealing of luminescence signal dependence of TbO_{2-x} nanoparticles on the concentration of hydrogen peroxide in aqueous solutions. It was shown that, in contrast to cerium oxide nanoparticles, terbium oxide exhibits pronounced prooxidant properties, particularly the ability to generate hydroxyl radicals through a Fenton-like mechanism. This behavior is attributed to the higher redox potential of the $\text{Tb}^{3+}/\text{Tb}^{4+}$ couple compared with that of the $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ couple. The overall conclusions of the study confirm the potential of TbO_{2-x} nanoparticles as effective hydrogen peroxide sensors, enabling detection both through changes in the overall luminescence intensity and through variations in the ratio of emission bands.

Keywords: nanocrystal, terbium oxide, redox activity, luminescence, reactive oxygen species, hydrogen peroxide

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ ТА СКОРОЧЕНЬ	5
ВСТУП.....	6
ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	7
Нанокристали з ферментоподібною активністю	7
Нанокристали оксиду церію (CeO_{2-x}) та оксиду тербію (TbO_{2-x}).....	9
МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	12
Синтез нанокристалів	12
Експериментальні методи.....	12
РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	16
ВИСНОВКИ	27
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	28

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ ТА СКОРОЧЕНЬ

АФК	активні форми кисню
РФЕС (XPS)	рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (X-ray photoelectron spectroscopy)
НЧ	наночастинка
УФ	ультрафіолетовий діапазон
ПЕМ	Просвітлювальна електронна мікроскопія
DMPO	5,5-диметил-1-піролін-N-оксид (спін-пастка для радикалів)

ВСТУП

Редокс-активність киснево-дефіцитних нанокристалів, що зумовлена співіснуванням катіонів із різними валентностями в одній наночастинці, є предметом активних досліджень із середини 2000-х років. Найбільш відомими серед таких систем є нанокристали оксиду церію, які проявляють антиоксидантні властивості, зокрема здатність до нейтралізації активних форм кисню (АФК). Нанокристали оксиду тербію також належать до класу нанокристалів з іонами змінної валентності завдяки присутності іонів тербію у двох можливих валентних станах (Tb^{3+}/Tb^{4+}), але на сьогодні кількість досліджень цих нанокристалів є дуже обмеженою через складність їх отримання. Як стехіометричний оксид церію (CeO_2), так і оксид тербію (TbO_2) мають кубічну флюоритоподібну структуру з близьким значенням параметру кристалічної ґратки. Обидва оксиди є діелектриками з шириною забороненої зони близько 6 еВ, а їхні оптичні властивості визначаються наявністю в забороненій зоні вузької 4f-підзони, обумовленої 4f⁰ рівнями іонів Ce^{4+}/Tb^{4+} . Подібність кристалічної структури та схеми рівнів енергії, а також наявність іонів Tb^{3+} у кисень-дефіцитних нанокристалах оксиду тербію дозволяє припустити, що ці наночастинки мають демонструвати люмінесценцію у видимому діапазоні і можуть брати участь у редокс-реакціях за участі активних форм кисню (АФК). Це робить нанокристали оксиду тербію перспективним об'єктом дослідження та дозволяє розглядати їх як можливу альтернативу нанокристалам оксиду церію, як з точки зору люмінесцентних властивостей, так і редокс-характеристик.

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

Нанокристали з ферментоподібною активністю

На сьогодні в біології та медицині велику увагу приділяють нанокристалом, які здатні брати активну участь у біологічних процесах, зокрема виконуючи функції різноманітних ферментів (ензимів). Це привело до появи нового напрямку досліджень – наноензимології. Наноферментами називають наноматеріали різної природи (металічні, оксидні, вуглецеві), які мають притаманну їм каталітичну активність, подібну до активності біологічних ферментів. Це являє собою значний крок уперед у порівнянні з традиційними системами «наноносій + фермент», де наночастинка слугує лише платформою для іммобілізації білка. Наноферменти можуть самі по собі виконувати активну біологічну функцію, прискорюючи певні хімічні реакції, важливі для існування клітини або організму в цілому.

Історія цього напрямку розпочалася задовго до появи терміну, проте офіційним «днем народження» вважається 2007 рік. Тоді група дослідників під керівництвом Янь Сіюнь виявила, що наночастинки магнетиту Fe_3O_4 здатні розкласти перекис водню так само ефективно, як природна пероксидаза хрину (HRP) [1]. Це відкриття зруйнувало уявлення про те, що неорганічні матеріали є непридатними для виконання ензимоподібних функцій через набагато більш низьку активність у порівнянні з білковими молекулами.

На сьогодні відомі вже десятки наночастинок, які можна віднести до класу наноферментів [2, 3]. Більшість з них імітують роботу класу оксидоредуктаз, демонструючи здатність значно прискорювати певні окисно-відновні (редокс) реакції. На сьогодні було показано, що наночастинки можуть демонструвати такі типи ензимоподібної активності:

- пероксидазна (POD) – прискорення процесу розкладання перекису водню (H_2O_2) у присутності молекули субстрату;
- каталазна (CAT): розкладання перекису водню на воду та кисень без утворення вільних радикалів;
- супероксиддисмутазна (SOD): перетворення супероксиданіонів O_2^- у перекис водню;
- оксидазна (OXD): пряме окиснення субстратів киснем без участі перекису водню.

Огляди цих властивостей узагальнено в роботах Wei & Wang [2] та Huang et al. [3].

Останніми роками з'являються також повідомлення про наноферменти, що імітують активність гідролаз – біологічних ферментів, які здатні прискорювати реакції гідролізу, розщеплюючи складні органічні сполуки на простіші компоненти шляхом приєднання молекули води [4].

Дія наноферментів базується на принципах гетерогенного каталізу, де поверхня наночастинки виступає платформою для хімічних перетворень [5]. Процес зазвичай розпочинається з адсорбції субстратів на активних центрах поверхні, хімічної реакції зі зниженням енергії активації та десорбції продуктів. При цьому на відміну від звичайних каталізаторів, наноферменти мають високу специфічність до певних молекул-субстратів.

Популярність наноферментів у сучасній біотехнології зумовлена низкою вагомих переваг порівняно з біологічними ензимами: надзвичайна стабільність, низька вартість виробництва, можливість налаштування каталітичних властивостей шляхом варіювання розміру та форми частинок [6]. Сфера використання наноферментів стрімко розширюється, охоплюючи як високоточну діагностику, так і новітні методи терапії, зокрема вибіркоче знищення пухлинних клітин шляхом ініціювання локального оксидативного стресу. При цьому, попри очевидні переваги, існує низка критичних викликів, що стримують масове клінічне використання цих матеріалів: відносно низька селективність, питання довгострокової токсичності та ефект

формування «білкової корони» в біологічних рідинах, який блокує активні центри [7].

Нанокристали оксиду церію (CeO_{2-x}) та оксиду тербію (TbO_{2-x})

Серед усього різноманіття наноферментів особливу увагу дослідників привертають оксиди металів зі структурою флюориту, зокрема нанокристали оксиду церію (CeO_{2-x}). Нанокристали CeO_{2-x} характеризуються можливістю співіснування іонів церію у різних валентностях (Ce^{3+} та Ce^{4+}) та високою концентрацією кисневих вакансій, які виступають активними центрами для адсорбції та розкладання активних форм кисню [8, 9].

Дослідження показали, що оксид церію, подібно до ферментів у живих клітинах, діє як унікальний самовідновлюваний антиоксидант, здатний одночасно перетворювати супероксид у перекис водню (H_2O_2), та перекис водню — в кисень і воду, імітуючи активність як супероксиддисмутази [8], так і каталази [9]. Водночас за більш низьких значень рН наночастинки оксиду церію проявляють прооксидантні властивості, демонструючи оксидазну [10] та пероксидазну активності [11].

Тип редокс-активності наночастинок CeO_{2-x} може додатково залежати від їхнього розміру [12, 13], поверхневих властивостей [14] і наявності домішкових іонів [15]. Як антиоксидантні (нейтралізація АФК), так і прооксидантні (генерація АФК) властивості наночастинок оксиду церію знаходять застосування в біомедицині — від офтальмології [16] та нейропротекції [17] до серцево-судинної медицини [18] та лікування раку [19]. Значна кількість застосувань наночастинок CeO_{2-x} стимулювала пошук інших оксидних наноматеріалів із подібною редокс-активністю.

Нанокристали оксиду тербію, як і нанокристали оксиду церію, належать до класу нанокристалів з іонами змінної валентності завдяки присутності іонів тербію у двох можливих валентних станах ($\text{Tb}^{3+}/\text{Tb}^{4+}$), але на сьогодні кількість досліджень цих нанокристалів є дуже обмеженою перш

за все через складність їх отримання. Значно вищий стандартний редокс-потенціал пари $\text{Tb}^{3+}/\text{Tb}^{4+}$ (+3,1 В) порівняно з $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ (+1,6 В) ускладнює отримання стабільних наночастинок TbO_{2-x} із співіснуванням обох валентних станів тербію [20].

Більшість іонів рідкісноземельних елементів у оксидних нанокристалах перебувають у тривалентному стані, за винятком церію та тербію, для яких можлива стабілізація чотиривалентного стану. Як стехіометричний оксид церію (CeO_2), так і оксид тербію (TbO_2) мають кубічну флюоритоподібну структуру. Параметр ґратки TbO_2 за кімнатної температури становить 0,53 нм, що трохи менше, ніж у CeO_2 (0,541 нм). Обидва оксиди є діелектриками з шириною забороненої зони близько 6,0 еВ (CeO_2) та 5,7 еВ (TbO_2). Їхні оптичні властивості визначаються наявністю вузької 4f-підзони в забороненій зоні, розташованій приблизно на 3,2 еВ (для CeO_2) та 2,0 еВ (для TbO_2) вище максимуму валентної зони. Подібність кристалічної структури, а також наявність іонів Tb^{3+} у кисень-дефіцитних нанокристалах оксиду тербію дозволяє припустити, що ці наночастинок також можуть брати участь у редокс-реакціях за участі активних форм кисню (АФК).

Нещодавно було запропоновано низку методів синтезу наночастинок оксиду тербію, які дозволяють отримувати частинки з різними властивостями залежно від умов синтезу, а також проведено теоретичні дослідження їхньої стабільності. Серед поширених підходів — осадження з використанням гідрогенкарбонату амонію з подальшим відпалюванням [21], електрохімічне осадження [22], а також колоїдний синтез у присутності органічних стабілізаторів [23]. Незважаючи на різноманіття методів, отримання наночастинок із флюоритоподібною структурою, характерною для TbO_2 , залишається складним завданням і часто потребує високих температур і/або тиску. Отримані раніше частинки або мають розміри понад 100 нм, або не містять Tb^{4+} у нанокристалах менших за 15 нм.

У низці робіт наукової групи з Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України було показано, що наявність люмінесценції $5d \rightarrow 4f$ іонів Ce^{3+} у нанокристалах CeO_{2-x} відкриває значні можливості щодо дослідження механізмів взаємодії цих нанокристалів з активними формами кисню (за зміною інтенсивності цієї люмінесценції внаслідок редокс-реакцій), а також дає змогу контролювати зміну концентрації АФК у режимі реального часу [26]. Подібно до іонів Ce^{3+} , іони Tb^{3+} зазвичай мають інтенсивну люмінесценцію у видимій області спектра, спектральний склад якої залежить від оточення цього іона [23]. Таким чином, за люмінесценцією іонів Tb^{3+} у кисень-дефіцитних нанокристалах оксиду тербію (в разі її наявності) також можна було б моніторити процеси взаємодії нанокристалів з АФК. Дослідження цієї люмінесценції, а також її залежність від концентрації перекису водню у водних розчинах стало основною темою дослідження.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Синтез нанокристалів

Для отримання киснево-дефіцитних наночастинок TbO_{2-x} 3,6 мл водного розчину хлориду тербію (TbCl_3) з концентрацією 0,5 М та 12 мл 0,5 М розчину гідроксиду амонію (NH_4OH) помістили в склянку об'ємом 50 мл. Суміш інтенсивно перемішували протягом 15 хвилин на магнітній мішалці. Далі до отриманої дисперсії гідроксиду тербію додавали 18 мл 1 М розчину нітрату амонію та 18 мл 1 М розчину хлориду амонію. Суміш перемішували ще 5–7 хвилин.

Осад відокремлювали центрифугуванням (7000 об/хв) протягом 7 хвилин і висушували в сушильній шафі при температурі 120 °С. Після цього осад піддавали відпалу протягом 3 годин при 700 °С. Отриманий коричневий порошок двічі кип'ятили по 1 годині у 15 мл 0,01 М та 0,1 М розчинів нітратної кислоти відповідно, з подальшим центрифугуванням після кожного етапу. Далі осад тричі промивали дистильованою водою.

Осад переносили в агатову ступку, додавали 200 мкл 1 М водного розчину цитрату натрію та розтирали до пастоподібного стану протягом 1 години. Після цього додавали 50 мл дистильованої води, суспензію перемішували, а нерозчинену частину видаляли центрифугуванням (7000 об/хв протягом 15 хвилин). У результаті отримували водний колоїдний розчин наночастинок TbO_{2-x} .

Експериментальні методи

Розміри, морфологію та кристалічну структуру отриманих наночастинок TbO_{2-x} визначали методом високороздільної просвітлювальної електронної мікроскопії (ВР ПЕМ). Дослідження проводили з використанням аналітичного мікроскопа JEOL JEM-2100F, оснащеного польовою емісійною

гарматою типу Шотткі, що забезпечує високу яскравість пучка та роздільну здатність до 0,19 нм (по точках). Для отримання оглядових зображень та статистичного аналізу розподілу часток за розмірами використовували мікроскоп JEOL JEM-2100 з термoeмісійним катодом на основі гексабориду лантану (LaB_6). Зразки готували шляхом нанесення краплі розведеного колоїдного розчину на мідні сітки, вкриті аморфною вуглецевою плівкою, з подальшим висушуванням на повітрі. Аналіз параметрів кристалічної ґратки окремих наночастинок здійснювали шляхом розрахунку міжплощинних відстаней за даними швидкого перетворення Фур'є (FFT) з ВР ПЕМ зображень.

Фазовий склад та структурні параметри синтезованих зразків досліджували методом рентгенівської дифракції на автоматизованому дифрактометрі Bruker D8 Discover. Вимірювання проводили за схемою Бреґґа-Брентано з використанням високоінтенсивного випромінювання $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0,15418$ нм). Для усунення внеску лінії $\text{K}\beta$ застосовували нікелевий фільтр. Дифрактограми реєстрували в діапазоні кутів 2θ від 20° до 80° з кроком $0,02^\circ$. Ідентифікацію кристалічних фаз здійснювали шляхом порівняння отриманих рефлексів із еталонними картками бази даних PDF-5+ 2024 (ICDD). Розрахунок параметрів елементарної комірки та середнього розміру кристалітів (областей когерентного розсіювання) виконували методом повнопрофільного аналізу за Рітвельдом у програмному забезпеченні HighScore Plus. Для врахування інструментального розширення ліній використовували стандарт монокристалічного кремнію.

Спектральні характеристики колоїдних розчинів TbO_{2-x} у видимій та УФ-областях досліджували за допомогою двопроменевого спектрофотометра Specord 200 (Analytik Jena). Спектри оптичного поглинання реєстрували в діапазоні 200–800 нм з кроком 1 нм у кварцових кюветах з довжиною оптичного шляху 10 мм. Корекцію базової лінії проводили відносно чистого розчинника. На основі отриманих спектрів та за допомогою тангенсів кута

нахилу (координати Тауца) оцінювали ширину забороненої зони наночастинок.

Дослідження фотолюмінесцентних властивостей проводили при стаціонарному збудженні безперервним He-Cd лазером ($\lambda_{36} = 325$ нм, потужність 15 мВт). Спектри випромінювання реєстрували у фронтальній геометрії за допомогою автоматизованого монохроматора високої роздільної здатності СДЛ-1. Детектування сигналу здійснювали охолоджуваним фотоелектронним помножувачем Hamamatsu R9110, що працює в режимі підрахунку одиничних фотонів, що дозволяло реєструвати оптичні переходи $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$. Для мінімізації впливу розсіяного лазерного випромінювання перед вхідною щілиною монохроматора встановлювали світлофільтр.

Співвідношення Tb^{3+}/Tb^{4+} у наночастинках визначали методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS). Вимірювання проводили на плівці наночастинок, отриманій шляхом висушування колоїдного розчину на золотій підкладці. Дослідження виконували на спектрометрі Physical Electronics PHI 5600 з монохроматичним джерелом Al K α (200 Вт) та напівсферичним аналізатором (150 мм). Високороздільні спектри реєстрували при енергії пропускання 29,35 еВ та діаметрі пучка 0,8 мм. Для запобігання зарядженню поверхні використовували електронний нейтралізатор (5 В). Калібрування енергетичної шкали проводили за сигналом вуглецю (284,8 еВ).

Генерацію гідроксильних радикалів досліджували за зміною інтенсивності флуоресценції 7-гідроксикумарину, а також методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР). У флуоресцентних експериментах концентрація кумарину становила 10^{-4} моль/л. ЕПР-дослідження проводили із застосуванням спінової пастки 5,5-диметил-1-піролін-N-оксиду (ДМПО). Вимірювання виконували на спектрометрі EMXplus (Bruker) у рентгенівському діапазоні при кімнатній температурі. Реєстрацію спектрів здійснювали при модуляції 100 кГц та потужності мікрохвиль 5 мВт. Зразки поміщали у боросилікатні капіляри з внутрішнім

діаметром 0,87 мм. Концентрацію $\cdot\text{OH}$ радикалів визначали за інтенсивністю сигналу аддукту DMPO-OH.

У дослідах із перекисом водню до 970 мкл колоїдного розчину наночастинок додавали 30 мкл водного розчину H_2O_2 різної концентрації (1 М). У ратіометричних вимірюваннях використовували відношення інтенсивностей смуг люмінесценції Tb^{3+} на 617 нм та 544 нм.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Розміри отриманих наночастинок TbO_{2-x} визначали методом високороздільної просвітлювальної електронної мікроскопії. Аналіз ПЕМ-зображень (рис. 1а) показав, що середній розмір наночастинок становить $20,0 \pm 1,4$ нм. Високороздільне зображення наведене на рис. 1б.

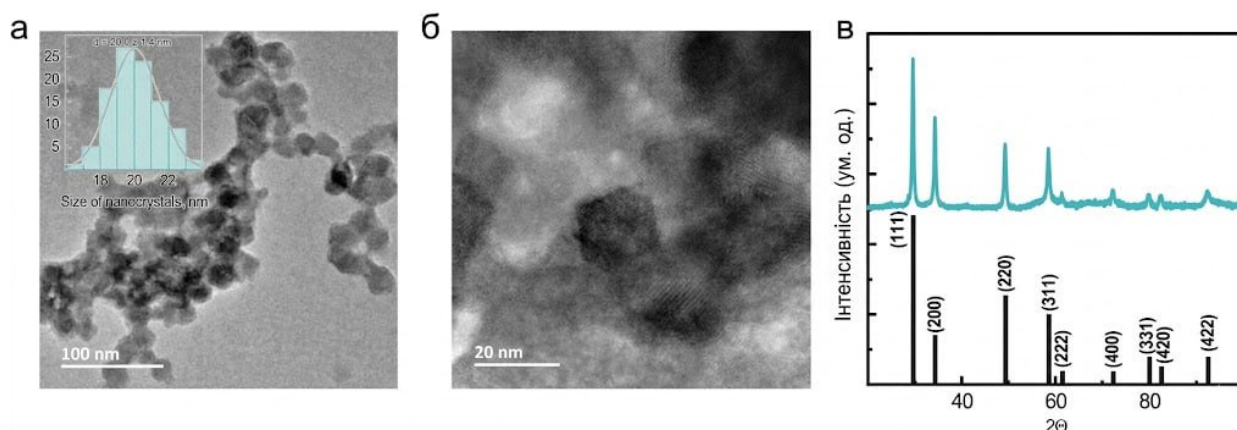


Рис.1 – ПЕМ-зображення нанокристалів оксиду тербію (а), ВР-ПЕМ нанокристалів (б) і РФА досліджуваних наночастинок.

Для визначення структури наночастинок було застосовано метод рентгенівської дифракції. На рис. 1в наведено дифрактограми TbO_{2-x} . Отримані наночастинок мають кубічну структуру флюоритового типу (Fm-3m), що відповідає структурі TbO_2 . Середній розмір кристалітів, розрахований за рівнянням Шеррера, становить приблизно 25 нм, що добре узгоджується з результатами ПЕМ (~ 20 нм) і підтверджує, що отримані наночастинок є монокристалічними.

Енергетичну схему наночастинок TbO_{2-x} було побудовано на основі спектрів поглинання. У спектрах спостерігається інтенсивний максимум, пов'язаний із фундаментальним поглинанням (перехід $\text{O}2p \rightarrow \text{Tb}5d$) на 200 нм, а також додатковий слабкий максимум поблизу 400 нм (рис. 2а).

Дослідження електронної структури TbO_2 методами УФ-видимої спектроскопії вказують на наявність вузької зони, сформованої 4f-орбітальми іонів тербію, розташованої на 2,01 еВ вище стелі валентної зони. Подібна

зона спостерігалася і для наночастинок оксиду церію, де вона формує край поглинання близько 360 нм (оптична ширина забороненої зони).

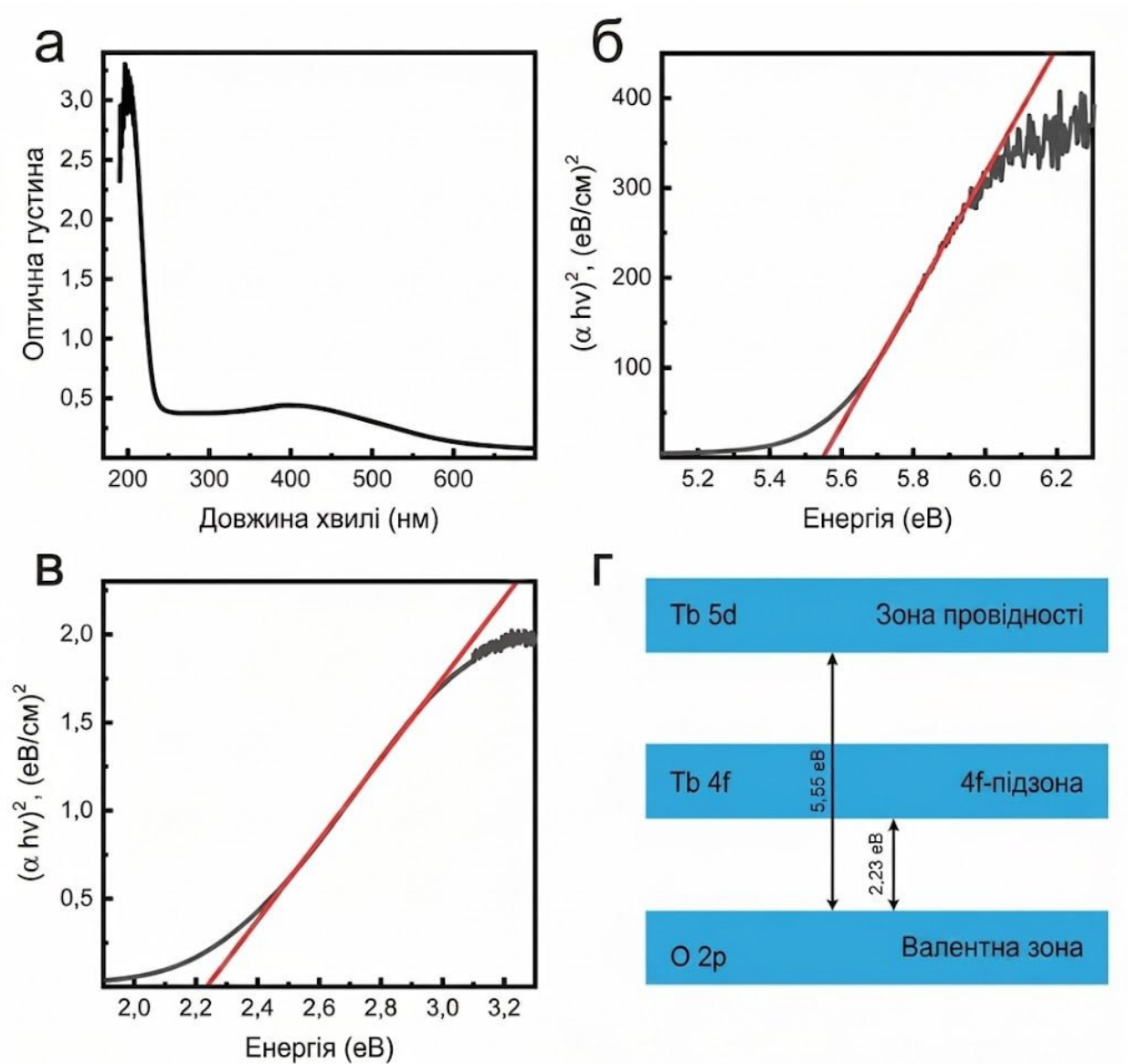


Рис. 2 – Спектр поглинання нанокристалів оксиду тербію (а), графіки Тауца для смуг поглинання 200 нм (б) і 400 нм (в), схема зонної структури наночастинок (г).

Для оцінки ширини забороненої зони та оптичної забороненої зони (переходи O2p–Tb5d та O2p–Tb4f, відповідно) використовували формулу Тауца:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

де α — коефіцієнт поглинання, E_g — ширина забороненої зони, $n = 2$ для прямих переходів і $n = 1/2$ для непрямих переходів. Апроксимація спектральних залежностей для смуг на 200 нм (рис. 2б) і 400 нм (рис. 2в) дає значення ширини забороненої зони (O2p–Tb5d) приблизно 5,6 еВ та 2,2 еВ для оптичної забороненої зони (O2p–Tb4f). Слід зазначити, що цей метод дає лише наближену оцінку зонної структури TbO_{2-x}. Проте він дозволяє побудувати напівкількісну модель енергетичної структури отриманих наночастинок (рис. 3г). Як було показано раніше для наночастинок оксиду церію, перехід частини іонів із Ce⁴⁺ у Ce³⁺ призводить до розщеплення 4f-зони на дві підзони — заповнену (4f¹) і незаповнену (4f⁰), причому заповнена зона розташована приблизно на 1 еВ нижче незаповненої. Унаслідок цього спостерігається характерна 5d–4f люмінесценція іонів Ce³⁺.

Аналогічні процеси можна очікувати і для нестехіометричних наночастинок TbO_{2-x}. Для підтвердження наявності іонів Tb³⁺ у цих наночастинок було використано як методи рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS), так і люмінесцентні дослідження.

Співвідношення Tb³⁺/Tb⁴⁺ у наночастинок TbO_{2-x} визначали за максимумами на спектрах РФЕС, що відповідають переходам з орбіталей 4d (рис. 3а), 3d_{3/2} (рис. 3б) та 3d_{5/2} (рис. 3в) іонів тербію. Вміст іонів Tb³⁺ у наночастинок TbO_{2-x} розраховували як відношення сумарної інтегральної площі максимумів, що відповідають переходам іонів Tb³⁺, до сумарної площі всіх максимумів. Отримані значення для різних спектральних областей знаходяться в межах 0,31–0,35, із середнім значенням близько 0,33, тобто вміст Tb³⁺ становить приблизно 33 %.

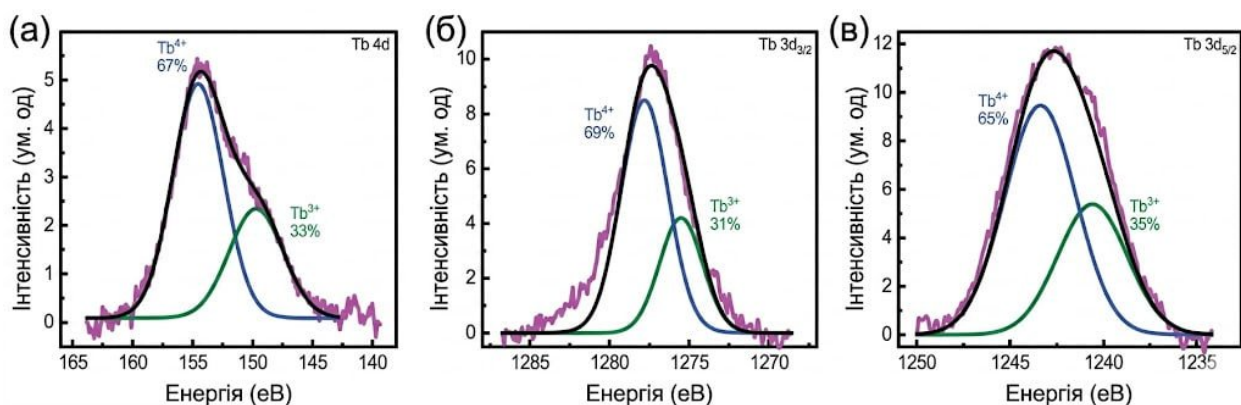


Рис. 3 – РФЕС спектри з 4d (а) і 3d_{3/2}(б) та 3d_{5/2}(в) орбіталей іонів тербію.

Наявність іонів Tb³⁺ у наночастинках TbO_{2-x} також було підтверджено за допомогою спектрів люмінесценції при збудженні на довжині хвилі 325 нм (рис. 4а). Люмінесцентний спектр містить вузькі смуги на 488 нм, 544 нм, 584 нм та 617 нм, які відповідають переходам ⁵D₄→⁷F₆, ⁵D₄→⁷F₅, ⁵D₄→⁷F₄ та ⁵D₄→⁷F₃ іонів Tb³⁺, відповідно. Подібно до 5d → 4f люмінесценції Ce³⁺ у наночастинках оксиду церію, інтенсивність цієї 4f → 4f люмінесценції іонів Tb³⁺ зменшується при додаванні перекису водню (H₂O₂) для всіх переходів, що спостерігаються у спектрі. Зменшення інтенсивності можна пояснити окисненням іонів тривалентного тербію (Tb³⁺ → Tb⁴⁺) перекисом водню. Монотонне зменшення інтенсивності люмінесценції іонів Tb³⁺ при збільшенні концентрації перекису водню забезпечує можливість ефективного визначення концентрації перекису у водних розчинах в діапазоні концентрацій від 0,25 мМ до 400 мМ.

Відомо, що в кристалах з домішковими іонами Eu³⁺ співвідношення між смугами люмінесценції ⁵D₀→⁷F₁ та ⁵D₀→⁷F₂ може використовуватись для оцінки симетрії локального оточення іонів Eu³⁺, оскільки перехід ⁵D₀→⁷F₁ є магніtodипольним і слабо залежить від симетрії, тоді як перехід ⁵D₀→⁷F₂ є електродипольним і сильно чутливим до неї. Для наночастинок CeO_{2-x}:Eu³⁺ залежність цього співвідношення від концентрації H₂O₂ дозволила використовувати їх як ратіометричні сенсори перекису водню, з детектуванням концентрації перекису за співвідношенням інтенсивностей

двох різних смуг. Аналогічно для іонів Tb^{3+} співвідношення між магніtodипольним переходом $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ та електродипольним переходом $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ також залежить від симетрії кристалічного оточення. Тому нанокристали TbO_{2-x} також можуть бути використані як ратіометричні сенсори перекису водню. Дійсно, співвідношення інтенсивностей смуг $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (617 нм) та $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (544 нм) зростає зі збільшенням концентрації перекису водню, демонструючи майже лінійну залежність від концентрації (рис. 4б). Це відкриває можливість ратіометричного визначення концентрації перекису водню у водних розчинах, що є більш надійним, ніж за зміною інтенсивності люмінесценції в цілому.

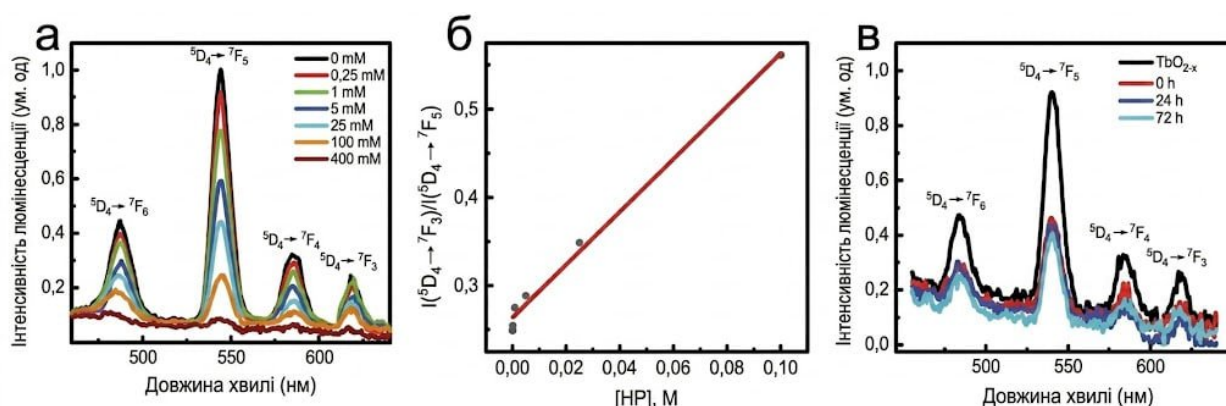


Рис.4 – (а) Спектри люмінесценції колоїдних розчинів нанокристалів TbO_{2-x} при додаванні різних концентрацій перекису водню; (б) залежність співвідношення інтенсивностей смуг люмінесценції $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3 / ^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ від концентрації перекису водню; (в) часова залежність спектрів люмінесценції зміна колоїдних розчинів нанокристалів TbO_{2-x} при додаванні перекису водню з часом.

Однією з переваг люмінесцентних сенсорів на основі наночастинок оксиду церію є їхня оборотність, тобто здатність відновлювати початкову інтенсивність люмінесценції Ce^{3+} після додавання H_2O_2 . Проте для наночастинок TbO_{2-x} гасіння люмінесценції Tb^{3+} є необоротним: навіть через 3 доби після додавання H_2O_2 відновлення початкової інтенсивності не

спостерігається (рис. 4в). Відсутність переходу $\text{Tb}^{4+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ пояснюється вищим стандартним редокс-потенціалом пари $\text{Tb}^{3+}/\text{Tb}^{4+}$ (+3,1 В) порівняно з $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ (+1,66 В), що ускладнює відновлення іонів Tb^{4+} до Tb^{3+} .

Залежність інтенсивності люмінесценції Tb^{3+} (544 нм) у наночастинках TbO_{2-x} від концентрації перекису водню наведена на рис. 5а. Гасіння люмінесценції рідкісноземельних іонів під дією H_2O_2 раніше спостерігалось для різних систем, зокрема $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$, $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ -легованих NaYF_4 та $\text{CePO}_4:\text{Sm}^{3+}$, що дозволило розглядати їх як перспективні сенсори перекису водню. У цих роботах зменшення інтенсивності люмінесценції пояснювали в рамках теорії динамічного гасіння, що описується рівнянням Штерна–Фольмера:

$$I_0/I = 1 + K_{\text{SV}}[\text{HP}] \quad (2)$$

де $[\text{HP}]$ — концентрація перекису водню, K_{SV} — константа Штерна–Фольмера.

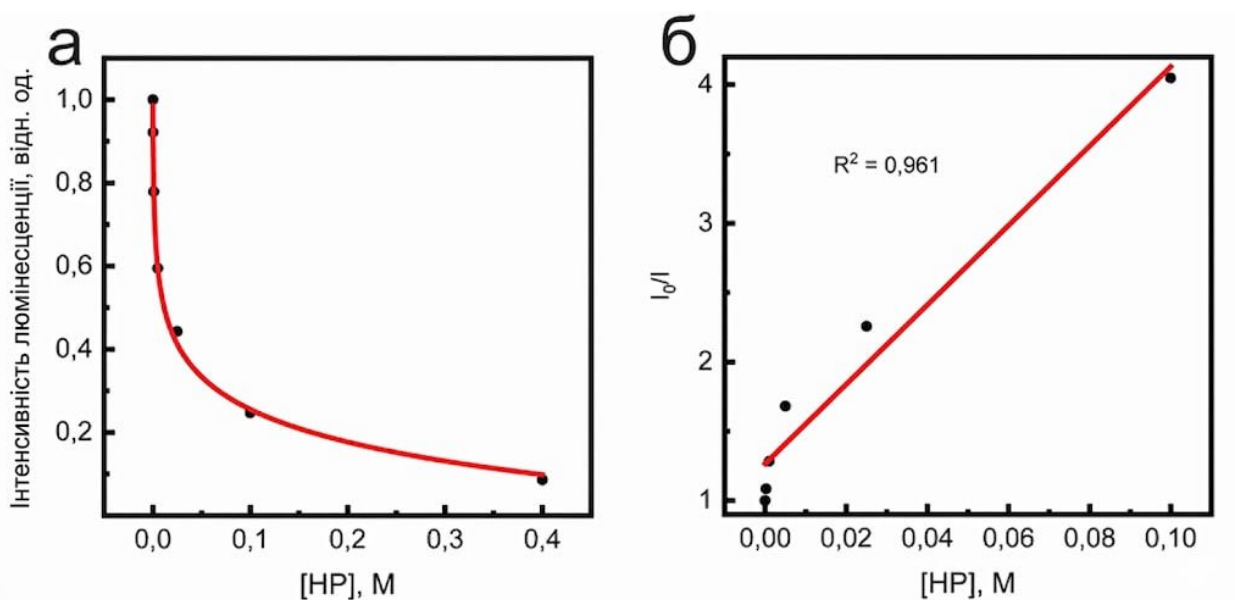


Рис. 5 – (а) Залежність інтенсивності ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ люмінесценції іонів Tb^{3+} в нанокристалах TbO_{2-x} від концентрації перекису водню ($[\text{HP}]$) у водних розчинах; (б) та ж залежність в координатах $\{[\text{HP}], I_0/I\}$.

Однак у нашому випадку залежність I_0/I від концентрації H_2O_2 є явно нелінійною (рис. 5б), що дозволяє виключити механізм динамічного гасіння люмінесценції Tb^{3+} .

У попередніх роботах для наночастинок оксиду церію [24] було запропоновано альтернативне пояснення гасіння люмінесценції, пов'язане з редокс-процесами, що відбуваються внаслідок адсорбції H_2O_2 на поверхні наночастинок. Було показано, що зменшення інтенсивності люмінесценції Ce^{3+} у наночастинок оксиду церію при додаванні H_2O_2 відбувається без зміни часу життя, що свідчить про домінування механізму окиснення $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$ молекулами H_2O_2 , адсорбованими на поверхні. Водночас у системі $CeO_{2-x} \cdot Eu^{3+}$ гасіння люмінесценції Eu^{3+} зумовлене не окисненням, а перенесенням енергії електронного збудження від іонів Eu^{3+} до гідроксильних груп, що утворюються на поверхні внаслідок адсорбції та розкладення H_2O_2 .

Аналогічно до іонів церію, іони тербію також можуть окиснюватися до чотиривалентного стану під дією H_2O_2 , однак не можна виключати і внесок гасіння за рахунок молекул H_2O_2 або продуктів їхнього розкладення. Тому механізм гасіння люмінесценції Tb^{3+} (окиснення $Tb^{3+} \rightarrow Tb^{4+}$ чи поверхневе гідроксилування) потребує детальнішого дослідження.

Для з'ясування того, чи супроводжується гасіння люмінесценції Tb^{3+} їх окисненням, були проведені РФЕС дослідження до та після додавання H_2O_2 . Спектри, зареєстровані через 60 хв після додавання H_2O_2 (1 М), демонструють перерозподіл піків Tb^{3+} (159,8 еВ) і Tb^{4+} (154,6 еВ): вміст Tb^{3+} зменшується з 33 % до 20 %, тоді як вміст Tb^{4+} зростає з 67 % до 80 % (рис. 6а, 6б). Це підтверджує, що основним механізмом гасіння люмінесценції є зменшення кількості люмінесцентних іонів Tb^{3+} внаслідок їх окиснення адсорбованими молекулами H_2O_2 .

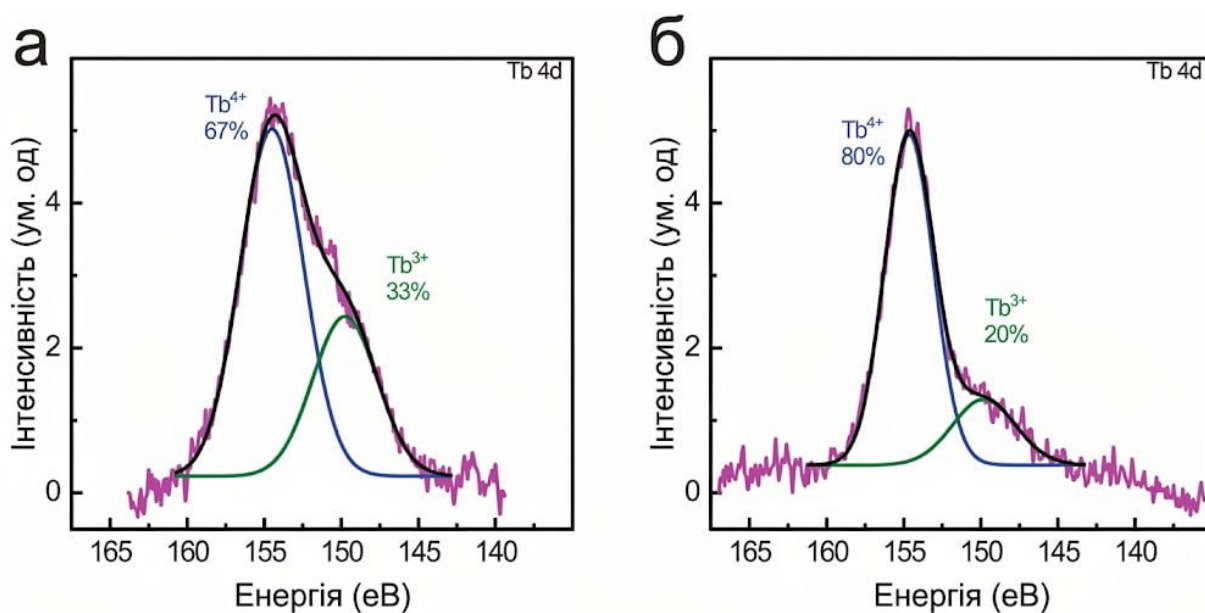


Рис. 6 – РФЕС-спектри 4d смуги Tb до (а) та після додавання перекису водню (б).

Для аналізу механізму адсорбції H_2O_2 експериментальні дані було апроксимовано за допомогою ізотерм Ленгмюра, Фройндліха та Темкіна (рис. 7). Найкращу лінійність у напівлогарифмічних координатах ($R^2 = 0,998$) демонструє модель Темкіна. Моделі Ленгмюра ($R^2 = 0,997$) та Фройндліха ($R^2 = 0,910$) описують експериментальні дані дещо гірше. Це свідчить про більшу неоднорідність поверхні наночастинок TbO_{2-x} порівняно з наночастинами оксиду церію, для яких характерна ленгмюрівська адсорбція з однорідними центрами.

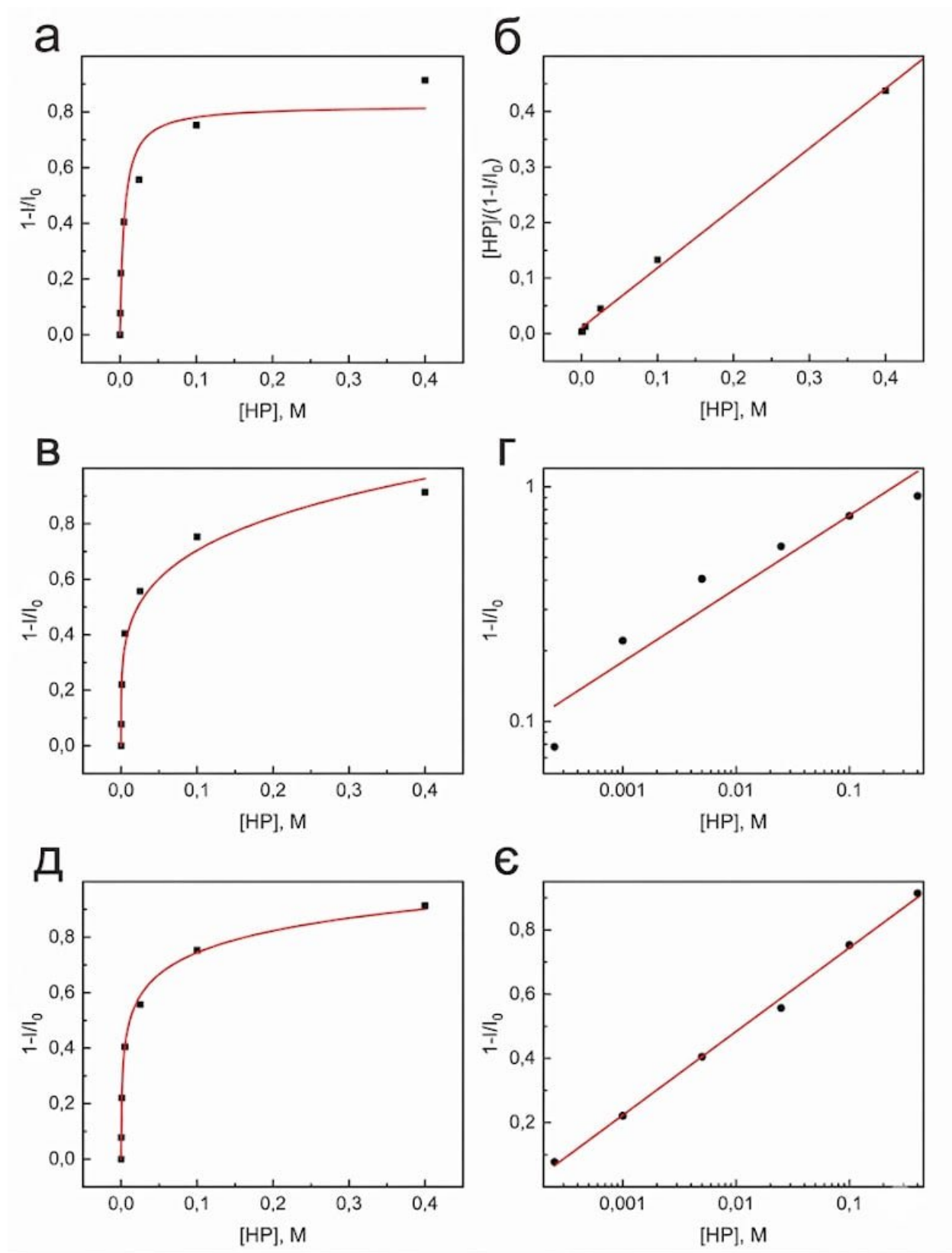
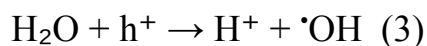
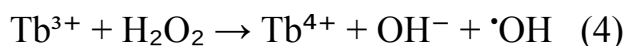


Рис. 7 – Апроксимація експериментальних даних ізотермами Ленгмюра, Фройндліха і Темкіна: їх явними формами (а, в, д, відповідно) та ці ж ізотерми у їх лінійних формах (б, г, е).

Нанокристали зі співіснуванням іонів різної валентності здатні брати участь у редокс-процесах, зокрема у генерації або нейтралізації АФК. Опромінення води рентгенівським випромінюванням призводить до утворення гідроксильних радикалів ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^\bullet + \bullet\text{OH}$). Як показано на рис. 8а, наночастинки оксиду церію зменшують концентрацію $\bullet\text{OH}$ радикалів, тоді як наночастинки TbO_{2-x} , навпаки, збільшують її приблизно на 30 %. Це свідчить про їх прооксидантні властивості. Додаткове утворення $\bullet\text{OH}$ радикалів може відбуватися за участю дірок (h^+), що виникають на поверхні наночастинок при опроміненні:



У присутності перекису водню генерація $\bullet\text{OH}$ радикалів наночастинками TbO_{2-x} ще більше зростає і спостерігається навіть без опромінення (рис. 8б, 8в). На відміну від наночастинок оксиду церію, для яких розклад H_2O_2 відбувається без утворення $\bullet\text{OH}$ радикалів, у випадку TbO_{2-x} цей процес супроводжується їх генерацією, що підтверджує прооксидантний характер матеріалу. Це узгоджується з механізмом типу Фентона:



Отримані результати свідчать, що наночастинки TbO_{2-x} не лише придатні для визначення H_2O_2 , але й ефективно генерують гідроксильні радикали, що може бути перспективним для застосувань, зокрема в протипухлинній терапії.

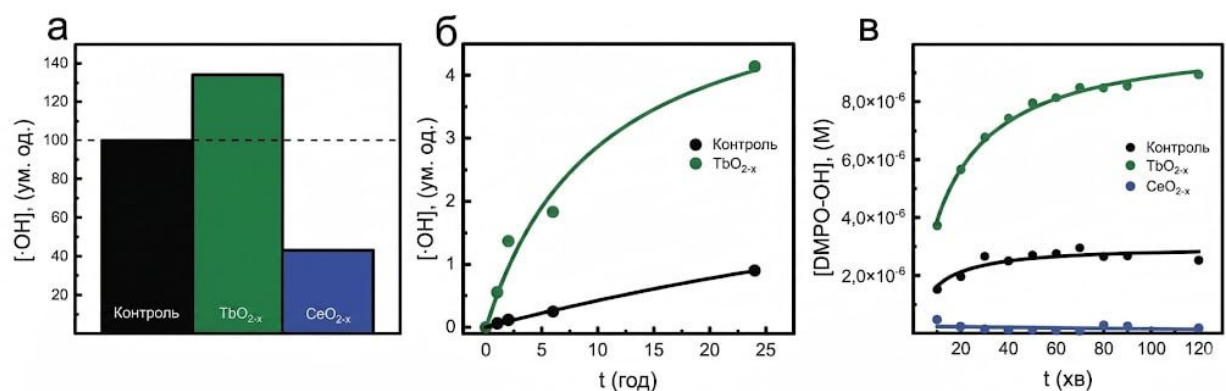


Рис. 8 – Концентрація гідроксил-радикалів у водних розчинах нанокристалів оксиду тербію і церію після їх опромінення (а); концентрація гідроксил-радикалів у водних розчинах наночастинок після додавання перекису водню, визначена за люмінесценцією кумарину (б) та за ЕПР (в).

ВИСНОВКИ

Були проведені оптичні дослідження отриманих методами колоїдного синтезу стабільних колоїдних розчинів киснево-дефіцитних наночастинок TbO_{2-x} (~20 нм). Співіснування іонів Tb^{3+} і Tb^{4+} у цих наночастинках підтверджено методами люмінесцентної та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, встановлено, що вміст іонів Tb^{3+} досягає 30 %.

Показано можливість визначення концентрації перекису водню у водних розчинах в діапазоні 0,25–400 мМ за зміною інтенсивності люмінесценції іонів Tb^{3+} та співвідношення між смугами випромінювання $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (617 нм) і $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (544 нм). Встановлено, що процеси гасіння люмінесценції іонів Tb^{3+} пов'язані з адсорбцією молекул перекису водню на поверхні нанокристалів. При цьому процес гасіння люмінесценції наночастинок оксиду тербію є необоротним і співвідношення $\text{Tb}^{3+}/\text{Tb}^{4+}$ не відновлюється з часом.

Встановлено, що на відміну від оксиду церію наночастинок оксиду тербію проявляють виражену прооксидантну активність, значно підвищуючи концентрацію гідроксильних радикалів у водних середовищах.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Gao L, Zhuang J, Nie L, Zhang J, Zhang Y, Gu N, Wang T, Feng J, Yang D, Perrett S, Yan X. Intrinsic peroxidase-like activity of ferromagnetic nanoparticles. *Nat. Nanotechnol.* 2007, 2: 577–583, <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.260>.
2. Wei H, Wang E. Nanomaterials with enzyme-like characteristics (nanozymes): next-generation artificial enzymes. *Chem. Soc. Rev.* 2013, 42: 6060–6093, <https://doi.org/10.1039/C3CS35486E>.
3. Huang Y, Ren J, Qu X. Nanozymes: classification, catalytic mechanisms, activity regulation, and applications. *Chem. Rev.* 2019, 119: 4357–4412, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00672>.
4. Manea F, Houillon F B, Pasquato L, Scrimin P. Nanozymes: gold-nanoparticle-based transphosphorylation catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43: 6165–6169, <https://doi.org/10.1002/anie.200460649>.
5. Bell A T. The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis. *Science* 2003, 299: 1688–1691, <https://doi.org/10.1126/science.1083671>.
6. Monopoli M P, Åberg C, Salvati A, Dawson K A. Biomolecular coronas provide the biological identity of nanosized materials. *Nat. Nanotechnol.* 2012, 7: 779–786, <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.207>.
7. Zhang X, Chen X, Zhao Y. Nanozymes: versatile platforms for cancer diagnosis and therapy. *Nano Today* 2021, 36: 101021, <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2020.101021>.
8. Heckert E G, Karakoti A S, Seal S, Self W T. The role of cerium redox state in the SOD mimetic activity of nanoceria. *Biomaterials* 2008, 29: 2705–2709, <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.03.014>.
9. Pirmohamed T, Dowding J M, Singh S, Wasserman B, Heckert E, Karakoti A S, Self W T. Nanoceria exhibit redox state-dependent catalase mimetic activity. *Chem. Commun.* , 2010, 46: 2736–2738, <https://doi.org/10.1039/B922024K>.
10. Cheng H, Lin S, Muhammad F, Lin Y W, Wei H. Rationally modulate the oxidase-like activity of nanoceria for self-regulated bioassays. *ACS Sensors* 2016, 1: 1336–1343, <https://doi.org/10.1021/acssensors.6b00500>.

11. Guo W, Zhang M, Lou Z, Zhou M, Wang P, Wei H. Engineering nanoceria for enhanced peroxidase mimics: a solid solution strategy. *ChemCatChem* 2019, 11: 737–743, <https://doi.org/10.1002/cctc.201801578>.
12. Baldim V, Bedioui F, Mignet N, Margai I, Berret J F. The enzyme-like catalytic activity of cerium oxide nanoparticles and its dependency on Ce³⁺ surface area concentration. *Nanoscale* 2018, 10: 6971–6980, <https://doi.org/10.1039/C8NR00325D>.
13. Ma J Y, Zhao H, Mercer R R, Barger M, Rao M, Meighan T, Ma J K. Cerium oxide nanoparticle-induced pulmonary inflammation and alveolar macrophage functional change in rats. *Nanotoxicology* 2011, 5: 312–325, <https://doi.org/10.3109/17435390.2010.519835>.
14. Wu J, Wang X, Wang Q, Lou Z, Li S, Zhu Y, Wei H. Nanomaterials with enzyme-like characteristics (nanozymes): next-generation artificial enzymes (II). *Chem. Soc. Rev.* 2019, 48: 1004–1076, <https://doi.org/10.1039/C8CS00457A>.
15. Jiang P, Zhang L, Liu X, et al. Tuning oxidant and antioxidant activities of ceria by anchoring copper single-site for antibacterial application. *Nat. Commun.* 2024, 15: 1010, <https://doi.org/10.1038/s41467-024-45255-6>.
16. Maccarone R, Tisi A, Passacantando M, Ciancaglini M. Ophthalmic applications of cerium oxide nanoparticles. *JOPT* 2020, 36: 376–383, <https://doi.org/10.1089/jop.2019.0105>.
17. Rzigalinski B A, Carfagna C S, Ehrich M. Cerium oxide nanoparticles in neuroprotection and considerations for efficacy and safety. *WIREs Nanomed Nanobi* 2017, 9: e1444, <https://doi.org/10.1002/wnan.1444>.
18. Minarchick V C, Stapleton P A, Sabolsky E M, Nurkiewicz T R. Cerium dioxide nanoparticle exposure improves microvascular dysfunction and reduces oxidative stress in spontaneously hypertensive rats. *Front. Physiol.* 2015, 6: 339, <https://doi.org/10.3389/fphys.2015.00339>.
19. Tang J L Y, Moonshi S S, Ta H T. Nanoceria: an innovative strategy for cancer treatment. *CMLS* 2023, 80: 46, <https://doi.org/10.1007/s00018-023-04694-y>.
20. Hu S-X, Gao X, Zou W-L. Stable Terbium Oxides (TbO₂ and TbO₄) with an Oxidation State of +IV. *J. Phys. Chem. A* 2025, 129, 28: 6186–6197, <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.4c08441>.

21. Wang Y, Jing W, Li W, Xu T, Kang B, Liu X, Xin Y, Luo P, Yang N, Mei B. Synthesis of highly sinterable Tb_2O_3 powders by spray coprecipitation for transparent ceramics: the influence of ammonium hydrogen carbonate to metal ions molar ratio. *Opt. Mater.* 2022, 132: 112795, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112795>.
22. Lu X H, Li G R, Yu X L, Tong Y X. Electrochemical synthesis and characterization of TbO_{2-x} flowerlike nanostructure. *ESL* 2008, 11: K85, <https://doi.org/10.1149/1.2945878>.
23. Wakefield G, Keron H A, Dobson P J, Hutchison J L. Structural and optical properties of terbium oxide nanoparticles. *J. Phys. Chem. Solids* 1999, 60: 503–508, [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(98\)00307-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(98)00307-2).
24. Seminko, V. and Maksimchuk, P. Cerium Oxide Nanocrystals (CeO_{2-x}): Defects, Luminescence and Redox Activity. Springer Nature, 2026, 126 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-032-14130-9>