

Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0524U000380

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 08-11-2024

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:



II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Максимчук Павло Олегович

2. Pavlo Maksimchuk

Кваліфікація: к. ф.-м. н., с.д., 01.04.10

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0001-5448-1274

Вид дисертації: доктор наук

Аспірантура/Докторантура: так

Шифр наукової спеціальності: 01.04.10

Назва наукової спеціальності: Фізика напівпровідників і діелектриків

Галузь / галузі знань: Не застосовується

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: Не застосовується

Дата захисту: 18-12-2024

Спеціальність за освітою: 070101 Фізика

Місце роботи здобувача: Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 23756522

Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 60, Харків, Харківський р-н., 61072, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): Д 64.169.01

Повне найменування юридичної особи: Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 23756522

Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 60, Харків, Харківський р-н., 61072, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

IV. Відомості про підприємство, установу, організацію, в якій було виконано дисертацію

Повне найменування юридичної особи: Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 23756522

Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 60, Харків, Харківський р-н., 61072, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації: Українська

Коди тематичних рубрик: 29.19.11, 29.19.21, 29.19.33, 29.31.23, 29.31.26, 29.41.01

Тема дисертації:

1. Механізми редокс-активності нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів REVO₄:Eu³⁺ (RE = Gd, Y, La).

2. Redox-activity mechanisms of orthovanadate nanocrystals of rare-earth elements REVO₄:Eu³⁺ (RE = Gd, Y, La)

Реферат:

1. За допомогою як специфічних, так і неспецифічних оптичних та люмінесцентних сенсорів активних форм кисню була показана здатність нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів знищувати ці молекули у водних розчинах та біологічних системах та встановлений детальний механізм такої антиоксидантної дії досліджуваних нанокристалів. Встановлено механізми впливу взаємодії нанокристалів з УФ-випромінюванням та перекисом водню на люмінесценцію домішкових іонів Європію, та встановлено механізми фотознебарвлення нанокристалів та впливу розкладання перекису водню на поверхні нанокристалів на люмінесцентні властивості. За допомогою методів люмінесцентної спектроскопії встановлено механізми прооксидантної дії нанокристалів, як під безпосереднім УФ-опроміненням, так і у «темновому» режимі після попереднього опромінення нанокристалів УФ. Показано, що редокс-властивості

нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів залежать від їхнього розміру, дефектної структури та зовнішніх умов, таких як відсутність чи присутність опромінення та його тип. Визначено ефективність безвипромінювального перенесення енергії електронного збудження та генерації активних форм кисню в системі «діелектричний нанокристал ортованадату – молекула фотосенсибілізатор» як у водних розчинах, так і у мікроконтейнерах карбонату кальцію під впливом опромінення. На підставі проведених досліджень та базуючись на встановлених механізмах редокс-активності запропоновано підходи щодо керування редокс-властивостями нанокристалів ортованадатів рідкісноземельних елементів, та можливих способів покращення редокс-дії наноматеріалів. Ключові слова: діелектричний нанокристал, ортованадати рідкісноземельних елементів, люмінесценція, кисневі вакансії, активні форми кисню.

2. In the thesis the methods of optical spectroscopy were used to study the mechanisms of formation of pro- and antioxidant properties of dielectric rare earth orthovanadate nanocrystals REVO₄ (RE = Gd, Y, La) and methods of controlling the redox properties of nanocrystals using external influence and changing their structure was established. The dependence of the structural, optical, and redox properties of rare-earth orthovanadate nanocrystals REVO₄:Eu³⁺ (RE = Gd, Y, La) on their size and the presence of dopant ions has been established. Using optical methods, particularly luminescence spectroscopy, the time-dependent changes in the redox properties of REVO₄:Eu³⁺ (RE = Gd, Y, La) nanocrystals of different sizes in aqueous solutions have been identified, along with the mechanisms of generation/neutralization of reactive oxygen species, both under direct UV or X-ray irradiation and in its absence. The efficiency of non-radiative electronic excitation energy transfer and the generation of reactive oxygen species in the "orthovanadate nanocrystal – photosensitizer molecule" system under irradiation have been determined. Based on the conducted research and the experimental data obtained, approaches to controlling the redox properties of REVO₄:Eu³⁺ (RE = Gd, Y, La) rare-earth orthovanadate nanocrystals have been proposed. It was shown that in (Gd,Y)VO₄:Eu³⁺ nanocrystals (d=2 nm) due to their structure, more than 60% of vanadium ions are presented on the surface of NPs in lower oxidation states, i.e. V⁴⁺ and V³⁺. The coexistence of three oxidation states of vanadium ions is responsible for the observed reactive oxygen species scavenging activity of (Gd,Y)VO₄:Eu³⁺ nanocrystals and, consequently, for their antioxidant properties both in cell-free media and in a cell suspension. The main mechanism of H₂O₂ decomposition is associated with CAT-like reactions that ensure the V⁴⁺/V⁵⁺ and V³⁺/V⁴⁺ redox cycling. Obtained experimental data and their analysis allow to conclude on the mechanisms of Eu³⁺ luminescence quenching in Eu³⁺-doped GdVO₄ nanocrystals in water solution after exposure to H₂O₂: the decrease in the efficiency of non-radiative resonance energy transfer through the vanadate VO₄³⁻ groups to Eu³⁺ ions due to the scattering effect of V⁴⁺ ions and the direct quenching of Eu³⁺ luminescence by -OH groups formed at the surface as a result of decomposition of H₂O₂. The analysis of the redox properties of nanocrystals in different conditions (UV- and X-ray irradiation, lipid autoxidation) allows their Janus-faced redox activity to be revealed for the first time. It has been shown that pro- or anti-oxidant activity depends on external conditions (presence or absence of irradiation and its type). At UV irradiation, nanocrystals increase sufficiently the reactive oxygen species amount in the water solutions and lipid suspensions. At X-ray irradiation and in lipid autoxidation experiments nanocrystals demonstrate reactive oxygen species scavenging ability. Obtained experimental results allow the complex non-linear pattern of hydroxyl radical generation dynamics at UV irradiation of small (Gd,Y)VO₄:Eu³⁺ nanocrystals to be ascribed to two competitive mechanisms associated with hydroxyl radicals scavenging and production, respectively. The first slower part in the hydroxyl radical generation curve is associated with a predominate radical scavenging mechanism, the second faster part in the hydroxyl radicals generation curve is associated with a photo-catalytic action of (Gd,Y)VO₄:Eu³⁺ nanocrystals. It was shown that REVO₄:Eu³⁺ (RE = Gd, Y, La) nanocrystals exhibit pro-oxidant activity even in the absence of UV light (in the dark). The efficiency of superoxide and hydroxyl radical generation correlates with the size of nanocrystals and, consequently, the concentration of surface defects, especially oxygen vacancies. It was shown that doping with Eu³⁺ ions do impacts on the dark reactive oxygen species generation ability of small (Gd,Y)VO₄:Eu³⁺ nanocrystals. UV-light pretreatment of the (Gd,Y)VO₄:Eu³⁺ nanocrystals causes sufficient changes in their characteristic fluorescence spectrum that was ascribed to the Eu³⁺/Eu²⁺ reduction. Electrons stored in Eu²⁺ participate in electron transfer reactions with the

production of superoxide radical. It was shown that small (Gd,Y)VO₄:Eu³⁺ nanocrystals possess redox activity, and this redox activity can be triggered by altering conditions of nanocrystals pre-treatment. Nanocrystals, which were exposed to UV light before the experiment, reveal strong pro-oxidant activity. Key words: dielectric nanocrystal, rare-earth orthovanadate, luminescence, oxygen vacancies, reactive oxygen species.

Державний реєстраційний номер ДіР:

Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки: Фундаментальні наукові дослідження з найбільш важливих проблем розвитку науково-технічного, соціально-економічного, суспільно-політичного, людського потенціалу для забезпечення конкурентоспроможності України у світі та сталого розвитку суспільства і держави

Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності: Освоєння нових технологій виробництва матеріалів, їх оброблення і з'єднання, створення індустрії наноматеріалів та нанотехнологій

Підсумки дослідження: Новий напрямок у науці і техніці

Публікації:

- P. O. Maksimchuk, K. O. Hubenko, M. Knupfer, V. V. Seminko, V. K. Klochkov, O. V. Sorokin, L. D. Demchenko, and S. L. Yefimova, "Microscopic Mechanisms of Luminescence Quenching in Eu³⁺-doped GdVO₄ Nanoparticles under Hydrogen Peroxide Decomposition", *Journal of Molecular Liquids*, vol. 400, p. 124510, 2024, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.124510>
- P. O. Maksimchuk, K. O. Hubenko, M. Knupfer, V. V. Seminko, V. K. Klochkov, O. V. Tomchuk, N. S. Kavok, O. V. Sorokin, L. D. Demchenko, and S. L. Yefimova, "·OH-Free Catalytic Decomposition of H₂O₂ by GdVO₄:Eu³⁺ Nanoparticles", *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 127, pp. 15206-15214, 2023, DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c03209>
- P. Maksimchuk, K. Hubenko, V. Seminko, I. Bespalova, A. Sorokin, G. Grygorova, and S. Yefimova, "UV-Light-Activated (Gd,Y)VO₄:Eu³⁺ Nanoparticles for Radiotherapy Enhancement", *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 126, pp. 9371-9377, 2022, DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c01737>
- P. O. Maksimchuk, K. O. Hubenko, G. V. Grygorova, V. V. Seminko, I. I. Bespalova, A. V. Sorokin, and S. L. Yefimova, "Photobleaching of LnVO₄:Eu³⁺ nanoparticles under UV-light irradiation: Effect of nanoparticle size", *Journal of Luminescence*, vol. 242, p. 118593, 2022, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118593>
- P. O. Maksimchuk, K. O. Hubenko, V. V. Seminko, V. L. Karbivskii, A. S. Tkachenko, and S. L. Yefimova, "High antioxidant activity of gadolinium-yttrium orthovanadate nanoparticles in cell-free and biological milieu", *Nanotechnology*, vol. 33, Art no. 055701, 2022, DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac31e5>
- P. O. Maksimchuk, K. O. Hubenko, G. V. Grygorova, A. V. Sorokin, V. K. Klochkov, and S. L. Yefimova, "The impact of Eu³⁺ ions on pro-oxidant activity of ReVO₄:Eu³⁺ nanocrystals", *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 125, pp. 1564-1569, 2021, DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10028>
- P. O. Maksimchuk, S. L. Yefimova, V. V. Omielaieva, K. O. Hubenko, V. K. Klochkov, O. D. Opolonin, and Yu. V. Malyukin, "X-ray induced hydroxyl radical generation by GdYVO₄:Eu³⁺ nanoparticles in aqueous solution: main mechanisms", *Crystals*, vol. 10, p. 370, 2020, DOI: <https://doi.org/10.3390/cryst10050370>
- S. L. Yefimova, P. O. Maksimchuk, K. O. Hubenko, V. V. Omielaieva, N. S. Kavok, V. K. Klochkov, Yu. V. Malyukin, and V. P. Semynozhenko, "Light-triggered redox activity of GdYVO₄:Eu³⁺ nanoparticles", *Spectrochimica Acta A*, vol. 242, Art no. 118741, 2020, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118741>
- P. O. Maksimchuk, S. L. Yefimova, K. O. Hubenko, V. V. Omielaieva, N. S. Kavok, V. K. Klochkov, O. V. Sorokin, and Yu. V. Malyukin, "Dark Reactive Oxygen Species Generation in ReVO₄:Eu³⁺ (Re = Gd, Y) Nanoparticles in Aqueous Solutions", *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 124, pp. 3843-3850, 2020, DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10143>
- S. L. Yefimova, P. O. Maksimchuk, K. A. Hubenko, V. K. Klochkov, A. V. Sorokin, and Yu. V. Malyukin, "Untangling the Mechanisms of GdYVO₄:Eu³⁺ nanoparticle Photocatalytic Activity", *Colloids and Surfaces A*,

vol. 577, pp. 630–636, 2019, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.06.028>

- S. L. Yefimova, P. O. Maksimchuk, V. V. Seminko, N. S. Kavok, V. K. Klochkov, K. A. Hubenko, A. V. Sorokin, I. Yu. Kurilchenko, and Yu. V. Malyukin, “Janus-faced redox activity of LnVO₄:Eu³⁺ (Ln = Gd, Y, La) nanoparticles”, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, pp. 15323–15329, 2019, DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03040>
- K. O. Hubenko, S. L. Yefimova, T. N. Tkacheva, P. O. Maksimchuk, O. O. Sedyh, O. G. Viagin, A. V. Sorokin, and Yu. V. Malyukin, “Excimer emission of Acridine Orange adsorbed on Gadolinium–Yttrium orthovanadate nanoparticles”, *Journal of Fluorescence*, vol. 28, no. 4, pp. 943–949, 2018, DOI: <https://doi.org/10.1007/s10895-018-2257-9>
- K. Hubenko, S. Yefimova, T. Tkacheva, P. Maksimchuk, I. Borovoy, V. Klochkov, N. Kavok, O. Opolonin, and Yu. Malyukin, “Reactive oxygen species generation in aqueous solutions containing GdVO₄:Eu³⁺ nanoparticles and their complexes with Methylene Blue”, *Nanoscale Research Letters*, vol. 13, 2018, Art no. 100, DOI: <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2514-5>
- S. L. Yefimova, T. N. Tkacheva, P. O. Maksimchuk, I. I. Bespalova, K. O. Hubenko, I. A. Borovoy, G. V. Grygorova, V. P. Semynozhenko, R. S. Grynyov, A. V. Sorokin, and Yu. V. Malyukin, “Porous CaCO₃ carriers loaded with scintillation nanoparticles and photosensitizer molecules for photodynamic activation”, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 263, pp. 128–134, 2018, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.12.020>
- S. L. Yefimova, T. N. Tkacheva, P. O. Maksimchuk, I. I. Bespalova, K. O. Hubenko, V. K. Klochkov, A. V. Sorokin, and Yu. V. Malyukin, “GdVO₄:Eu³⁺ nanoparticles – Methylene Blue complexes for PDT: Electronic excitation energy transfer study”, *Journal of Luminescence*, vol. 192, pp. 975–981, 2017, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.08.044>
- С. Л. Єфімова, П. О. Максимчук, В. К. Клочков, “Поліфункціональні редокс-активні нанокристали ортованадатів рідкісноземельних елементів”, Харків: ІСМА, 2023, 192 с.

Наукова (науково-технічна) продукція: методи, теорії, гіпотези

Соціально-економічна спрямованість: створення принципово нової продукції (матеріалів, технологій тощо) для забезпечення експортного потенціалу та заміщенню імпорту

Охоронні документи на ОПВ:

Винаходи, корисні моделі, промислові зразки

Ю. В. Малюкін, С. Л. Єфімова, В. К. Клочков, П. О. Максимчук, К. О. Губенко, І. І. Беспалова, В. В. Омелаєва, “Спосіб керування прооксидантною активністю наночастинок (Gd,Y)VO₄:Eu³⁺”, Пат. 145239 України, МПК51 C23C 14/24, B01J 23/10, B82B 3/00, заявник та патентовласник Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України. – № у 2020 04161; заявл. 08.07.2020; опубл. 25.11.2020, Бюл. 22/2020

Впровадження результатів дисертації: Впровадження не планується

Зв'язок з науковими темами: 0116U002612; 0117U000989; 0117U006245; 0119U100918; 0120U104109; 0122U002636

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Єфімова Світлана Леонідівна

2. Svitlana L. Yefimova

Кваліфікація: д. ф.-м. н., професор, член-кор., 01.04.05

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0003-2092-1950

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 23756522

Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 60, Харків, Харківський р-н., 61072, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Камарчук Геннадій Васильович

2. Hennadii Kamarchuk

Кваліфікація: д. ф.-м. н., професор, с.н.с., 01.04.07

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-1105-8019

Додаткова інформація: Scopus Author Identifier 6603094828

Повне найменування юридичної особи: Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б. І. Веркіна Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 03534601

Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 47, Харків, Харківський р-н., 61103, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Борковська Людмила Володимирівна

2. Lyudmyla V. Borkovska

Кваліфікація: д. ф.-м. н., старший науковий співробітник, 01.04.10

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-7832-3796

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Інститут фізики напівпровідників імені В. Є. Лашкарьова Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05416952

Місцезнаходження: проспект Науки, буд. 41, Київ, 03028, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Рогачова Олена Іванівна

2. Olena I. Rogachova

Кваліфікація: д. ф.-м. н., професор, 01.04.10

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0001-7584-656X

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"

Код за ЄДРПОУ: 02071180

Місцезнаходження: вул. Кирпичова, буд. 2, Харків, Харківський р-н., 61002, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Рецензенти

VIII. Заключні відомості

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові
голови ради**

Сорокін Олександр Васильович

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові
головуючого на засіданні**

Сорокін Олександр Васильович

**Відповідальний за підготовку
облікових документів**

Сорокін Олександр Васильович

Реєстратор

УкрІНТЕІ

**Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є
відповідальним за реєстрацію наукової
діяльності**



Юрченко Тетяна Анатоліївна