

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.01.049>

УДК 535.37

**І.Ю. Дорошенко,
Г.П. Подуст, В.Я. Дегода**

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, Київ
E-mail: dori11@ukr.net

Люмінесценція гідроксилапатиту кальцію при рентгенівському опроміненні

Представлено академіком НАН України Л.А. Булавіним

Синтетичний гідроксилапатит кальцію $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ є дуже подібним до головної мінеральної складової твердих тканин живих організмів і тому активно застосовується в інноваційній медицині як наповнювач штучних кісток, для виготовлення імплантатів, в стоматології тощо. Здебільшого такі об'єкти перебувають у водному середовищі, і невеликі кластери води були нещодавно виявлені всередині наноструктурованого гідроксилапатиту кальцію. Оскільки присутність води може істотно впливати на фізичні та хімічні властивості мінералів, інформація про взаємодію наноструктурованого гідроксилапатиту кальцію з молекулами води може виявитись корисною з практичної точки зору.

Досліджувались спектри люмінесценції двох різних зразків гідроксилапатиту кальцію при рентгенівському збудженні при температурах 295 та 85 К. При кімнатній температурі (295 К) для обох зразків реєструється смуга рентгенолюмінесценції з максимумом близько 550 нм. При низькій температурі (85 К) спектри першого і другого зразків істотно відрізняються один від одного. У спектрі першого зразка присутня смуга з максимумом на 550 нм, лише більшої інтенсивності, ніж при кімнатній температурі. А у спектрі другого зразка з'являється ще одна широка смуга в діапазоні 300–500 нм, яка була відсутня при кімнатній температурі. Таку відмінність можна пояснити різним рівнем гідратації зразків – у першому зразку може бути присутня велика кількість інкорпорованих молекул води, які є центрами гасіння рентгенолюмінесценції, а в другому зразку молекул води (і/або гідроксильних груп) менше, тому у спектрі реєструються дві смуги. Для другого зразка вдалося зареєструвати фосфоресценцію і термостимульовану люмінесценцію після рентгенівського опромінення при 85 К.

Ключові слова: *гідроксилапатит кальцію, люмінесценція, рентгенівське збудження, спектроскопія.*

В інноваційній медицині широко використовуються синтетичні наноструктуровані матеріали. Особливе місце серед цих застосувань займає гідроксилапатит кальцію $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, який є надзвичайно подібним до головної мінеральної складової твердих тканин (кісткова тканина, зубна емаль, дентин тощо) і тому має високу біосумісність з ними [1, 2]. Гідроксилапатит кальцію штучно синтезується і застосовується як наповнювач штучних кісток, для виготовлення імплантатів тощо [3–5]. В порожнинах наноструктурованого гідроксила-

© І.Ю. Дорошенко, Г.П. Подуст, В.Я. Дегода, 2020

ISSN 1025-6415. Допов. Нац. акад. наук Укр. 2020. № 1: 49–53

49

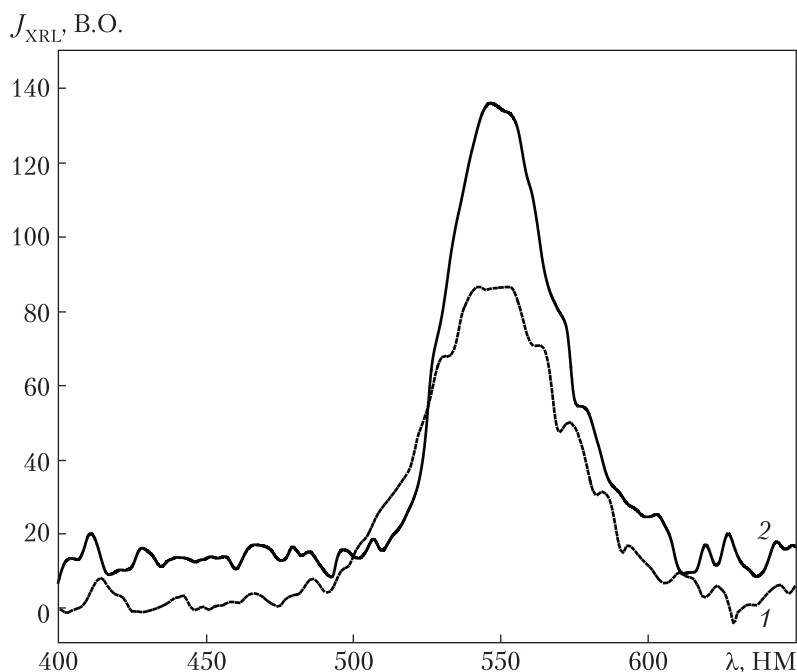


Рис. 1. Спектри рентгенолюмінесценції першого зразка гідроксилапатиту кальцію при температурах 295 (1) та 85 К (2)

патиту кальцію можуть бути присутні невеликі кластери води [6]. Присутність навіть невеликої кількості води може істотно впливати на фізичні та хімічні властивості мінералів, отже інформація про особливості взаємодії молекул води з такими наноструктурованими матеріалами може виявитись дуже корисною з практичної точки зору, зважаючи на широке їх застосування в стоматології, ортопедії, косметології, щелепно-лицевій хірургії, де здебільшого вони перебувають у водному середовищі.

Досліджувалась люмінесценція при рентгеновському збудженні двох різних зразків синтетичного гідроксилапатиту кальцію. Обидва зразки мали вигляд порошку білого кольору. Перший зразок було синтезовано в приватній лабораторії в Україні, другий – придбано в Sigma Aldrich, марки х.ч. Для спектральних досліджень кожний зразок поміщався у спеціальну кювету, яку встановлювали на мідний тримач всередині вакуумного кріостату. Проводили експериментальні дослідження спектрів рентгенолюмінесценції (XRL) при двох різних температурах – 85 і 295 К. Для другого зразка вдалося зареєструвати фосфоресценцію і термостимульовану люмінесценцію після рентгеновського опромінення при 85 К.

Зразки синтетичного $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ опромінювали інтегральним випромінюванням рентгеновської трубки БСВ (Cu, 20 кВ, 25 мА, $L = 130$ мм, $P_x = 0,25$ мВт/см²) через берилієве вікно в кріостаті. Для реєстрації свічення зразка використовували одночасно два оптичних канали: інтегральний і спектральний. При використанні інтегрального каналу люмінесцентне випромінювання від зразка фокусується за допомогою кварцової лінзи на фотокатод фотоелектричного помножувача ФЕП-106 з високою спектральною чутливістю в області 350–820 нм. Для реєстрації спектральної складової використовувався світлосильний монохроматор МДР-2 (дифракційна ґратка 600 штрихів/мм) та приймач ФЕП-106. Спект-

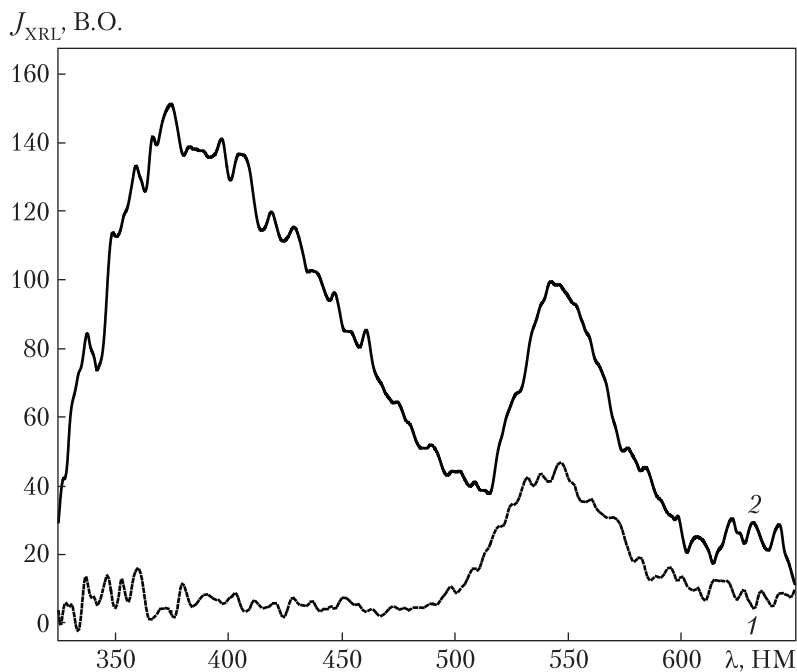


Рис. 2. Спектри рентгенолюмінесценції другого зразка гідроксилапатиту при температурах 295 (1) і 85 К (2)

ри виправляли на спектральну чутливість реєструючої системи. Використання двох каналів реєстрації люмінесценції дозволяє приблизно оцінити спектральний склад свічення при малій його інтенсивності.

На рис. 1 і 2 наведено зареєстровані спектри рентгенолюмінесценції гідроксилапатита при температурах 295 та 85 К для першого і другого зразків відповідно. Як видно з рис. 1, для зразка 1 при обох температурах максимум свічення спостерігається на довжині хвилі приблизно 550 нм, проте при низькій температурі його інтенсивність вища приблизно у 1,5 рази.

Для другого зразка при температурі 295 К теж спостерігається люмінесценція з максимумом на довжині хвилі близько 550 нм. При охолодженні зразка до температури 85 К інтенсивність цієї смуги зростає більш ніж удвічі. Проте це не головна відмінність, що виникає при зниженні температури зразка. Найцікавішим є те, що при низькій температурі у спектрі з'являється ще одна широка смуга в діапазоні від 300 до 500 нм, контур якої має складну форму. Крім того, лише для другого зразка вдалося зареєструвати фосфоресценцію і термостимульовану люмінесценцію після рентгенівського опромінення при 85 К.

Факт присутності смуги люмінесценції на довжинах хвиль 300–500 нм у спектрі другого зразка і відсутності її у спектрі першого зразка можна пояснити різними ступенем чистоти зразків, а саме різним рівнем їх гідратації. Гідроксильні групи є центрами гасіння свічення, тому у зразка з великою кількістю гідроксильних груп (і/або молекул води) рентгенолюмінесценція не реєструється, так само як і фосфоресценція та термостимульована люмінесценція. Для перевірки цієї гіпотези необхідно визначити ступені гідратації обох зразків, це можна зробити за допомогою методів коливальної спектроскопії.

Експериментально зареєстровані спектри рентгенолюмінесценції, фосфоресценції та термостимульованої люмінесценції різних зразків гідроксилапатиту кальцію відкривають перспективи для дослідження впливу рівня гідратації зразків на його структуру та фізичні властивості.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Brown P.W., Constantz B. (Eds.), Hydroxyapatite and Related Materials, CRC Press, 1994.
2. Карбовский В.Л., Шпак А.П. Апатиты и апатитоподобные соединения. Электронная структура и свойства. Киев: Наук. думка, 2010. 382 с.
3. Kim J.Y., Fenton R.R., Hunter B.A., Kennedy B.J. Powder diffraction studies of synthetic calcium and lead apatites. *Austral. J. Chem.* 2000. **53**, № 8. P. 679–686.
4. Ikoma T., Yamazaki A., Nakamura S., Akao M. Preparation and structure refinement of monoclinic hydroxyapatite. *J. Solid State Chem.* 1999. **144**, 2, p. 272–276.
5. Weng W., Baptista J.L. A new synthesis of hydroxyapatite. *J. European Ceramic Society.* 1997. **17**, № 9. P. 1151–1156.
6. Kristinaitytė K., Dagys L., Kausteklis J., Klimavicius V., Doroshenko I., Pogorelov V., Valevičienė N. R., Balevicius V. NMR and FTIR studies of clustering of water molecules: from low-temperature matrices to nano-structured materials used in innovative medicine. *J. Molecular Liquids.* 2017. **235**. P. 1–6.

Надійшло до редакції 01.10.2019

REFERENCES

1. Brown, P. W. & Constantz, B. (Eds.). (1994). Hydroxyapatite and Related Materials, CRC Press.
2. Karbovskii, V. L. & Shpak, A. P. (2010). Apatites and Apatite-Like Compounds. Electron Structure and Properties. Kyiv: Naukova Dumka (in Russian).
3. Kim, J. Y., Fenton, R. R., Hunter, B. A. & Kennedy, B. J. (2000). Powder diffraction studies of synthetic calcium and lead apatites. *Austral. J. Chem.*, 53, No. 8, pp. 679-686.
4. Ikoma, T., Yamazaki, A., Nakamura, S. & Akao, M. (1999). Preparation and structure refinement of monoclinic hydroxyapatite. *J. Solid State Chem.*, 144, No. 2, pp. 272-276.
5. Weng, W. & Baptista, J. L. (1997). A new synthesis of hydroxyapatite. *J. European Ceramic Society*, 17, No. 9, pp. 1151-1156.
6. Kristinaitytė, K., Dagys, L., Kausteklis, J., Klimavicius, V., Doroshenko, I., Pogorelov, V., Valevičienė, N. R. & Balevicius, V. (2017). NMR and FTIR studies of clustering of water molecules: from low-temperature matrices to nano-structured materials used in innovative medicine. *J. Molecular Liquids*, 235, pp. 1-6.

Received 01.10.2019

І.Ю. Дорошенко,
Г.П. Подуст, В.Я. Дезгода

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Киев
E-mail: dori11@ukr.net

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ГИДРОКСИЛАПАТИТА КАЛЬЦИЯ ПРИ РЕНТГЕНОВСКОМ ОБЛУЧЕНИИ

Синтетический гидроксилapatит кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ подобен основной минеральной составляющей твердых тканей живых организмов и поэтому активно используется в инновационной медицине как наполнитель искусственных костей, для изготовления имплантатов, в стоматологии и др. Преимущественно такие объекты находятся в водной среде, и небольшие кластеры воды были недавно обнаружены внутри наноструктурированного гидроксилapatита кальция. Поскольку присутствие воды может существенно влиять на физические и химические свойства минералов, информация о взаимодействии нано-

структуризованного гідроксиапатита кальція с молекулами води может оказаться полезной с практической точки зрения.

Были исследованы спектры люминесценции двух разных образцов гидроксиапатита кальция при рентгеновском возбуждении при температурах 295 и 85 К. При комнатной температуре (295 К) для обоих образцов регистрируется полоса рентгенолюминесценции с максимумом около 550 нм. При низкой температуре (85 К) спектры первого и второго образцов существенно отличаются друг от друга. В спектре первого образца присутствует полоса с максимумом на 550 нм, только большей интенсивности, чем при комнатной температуре. А в спектре второго образца появляется еще одна широкая полоса в диапазоне 300–500 нм, отсутствовавшая при комнатной температуре. Такое отличие можно объяснить разной степенью гидратации образцов – в первом образце может присутствовать большое количество инкорпорированных молекул воды, которые выступают центрами тушения рентгенолюминесценции, а во втором образце молекул воды (и/или гидроксильных групп) меньше, поэтому в спектре регистрируются две полосы. Для второго образца удалось зарегистрировать фосфоресценцию и термостимулированную люминесценцию после рентгеновского облучения при 85 К.

Ключевые слова: гидроксиапатит кальция, люминесценция, рентгеновское возбуждение, спектроскопия.

I.Yu. Doroshenko,

G.P. Podust, V.Ya. Degoda

Taras Shevchenko National University of Kyiv

E-mail: dori11@ukr.net

LUMINESCENCE OF CALCIUM HYDROXYAPATITE AT X-RAY IRRADIATION

Synthetic calcium hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ is very similar to the main mineral component of the hard tissues of living organisms. Thus, it is actively used in innovative medicine as a filler for artificial bones, for the manufacture of implants, in dentistry, etc. Mostly, such objects are in the aqueous environment, and small clusters of water have recently been discovered inside nanostructured calcium hydroxyapatite. Since the presence of water can significantly affect physical and chemical properties of minerals, information on the interaction of nanostructured calcium hydroxyapatite with water molecules can be useful from a practical point of view.

Luminescence spectra of two different samples of calcium hydroxyapatite were studied under X-ray excitation at temperatures 295 K and 85 K. At room temperature (295 K), an X-ray luminescence band was registered for both samples with a maximum at about 550 nm. At a low temperature (85 K), the spectra of the first and second samples differ significantly from each other. The spectrum of the first sample contains a band with a maximum at 550 nm, but with a higher intensity than that at room temperature. In the spectrum of the second sample, another wide band appears in the range 300-500 nm, which was absent at room temperature. This difference can be explained by the different degrees of hydration of the samples – in the first sample, a large number of incorporated water molecules can be present acting as quenching centers of X-ray luminescence. In the second sample, there are fewer water molecules (and/or hydroxyl groups). Therefore, two bands are recorded in the spectrum. For the second sample, it was possible to register phosphorescence and thermally stimulated luminescence after the X-ray irradiation at 85 K.

Keywords: calcium hydroxyapatite, luminescence, X-ray irradiation, spectroscopy.