

О.А. Горобченко<sup>1</sup>,  
О.Т. Ніколов<sup>1</sup>,  
Є.М. Мамотюк<sup>2</sup>,  
В.М. Іващенко<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Харківський національний  
університет  
ім. В.Н. Каразіна,

<sup>2</sup>ДУ Інститут медичної  
радіології ім. С.П. Григор'єва  
НАМН України, Харків,

<sup>3</sup>ТОВ Науково-виробниче  
підприємство «SINTA»,  
Харків

## Діелектричне дослідження стану води в суспензіях ультрадисперсних наноалмазів (До механізму радіопротекторної дії водних суспензій наноалмазів)

Dielectric investigation of water state  
in suspensions of ultra disperse nanodiamonds  
(On mechanisms of radioprotection effect  
of nanodiamond water suspension)

**Цель работы:** Исследовать состояние воды в суспензиях ультрадисперсных наноалмазов (УДА) при разных концентрациях наночастиц методом СВЧ-диэлектротметрии.

**Материалы и методы:** Исследовали водные суспензии УДА с концентрацией частиц 1,75, 0,88, 0,44 и 3,5 масс. %. Измеряли диэлектрические свойства образцов методом СВЧ-диэлектротметрии на частоте 9,2 ГГц. Низкочастотную электропроводность измеряли мостом переменного тока на частоте 1 кГц, используя ячейку с платиновыми электродами.

**Результаты:** Обнаружено, что с увеличением концентрации УДА значения диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$ ) и диэлектрических потерь ( $\epsilon''$ ) суспензий наночастиц уменьшаются, что может объясняться замещением части объемной воды наночастицами и ее структурированием у поверхности частиц. Установлено, что значения статической диэлектрической проницаемости ( $\epsilon_s$ ) с увеличением концентрации наночастиц вплоть до 3,5 масс. % линейно уменьшаются, значение частоты диэлектрической релаксации молекул воды  $f_d$  при концентрации УДА 3,5 масс. % также уменьшается. Рассчитана степень гидратации наночастиц УДА в суспензиях.

**Выводы:** В водных суспензиях УДА присутствуют два типа структурированной воды — прочно связанная с поверхностью УДА гидратная вода, а также объемная вода, характеризующаяся пониженной по сравнению с чистой водой частотой диэлектрической релаксации. Структурирование воды наноалмазами может определять их радиопротекторные свойства. Сопоставление значений статической диэлектрической проницаемости  $\epsilon_s$  с теоретически рассчитанными значениями эффективной диэлектрической проницаемости суспензий УДА позволяет сделать вывод о наличии слоя гидратной воды на поверхности наночастиц УДА и рассчитать степень их гидратации. Согласно расчетам, толщина слоя связанной УДА воды составляет 1,8–2,0 нм в зависимости от концентрации наночастиц.

**Ключевые слова:** ультрадисперсные наноалмазы, гидратация, структурированная вода, СВЧ-диэлектротметрия.

**Мета роботи:** Дослідити стан води в суспензіях ультрадисперсних наноалмазів (УДА) при різних концентраціях наночастинок методом НВЧ-діелектротметрії.

**Матеріали і методи:** Досліджували водні суспензії УДА з концентрацією частинок 1,75, 0,88, 0,44 і 3,5 мас. %. Вимірювали діелектричні властивості зразків методом НВЧ-діелектротметрії на частоті 9,2 ГГц. Низькочастотну електропровідність вимірювали мостом змінного струму на частоті 1 кГц, використовуючи комірку з платиновими електродами.

**Результати:** Виявлено, що зі збільшенням концентрації УДА значення діелектричної проникності ( $\epsilon'$ ) і діелектричних втрат ( $\epsilon''$ ) суспензій наночастинок зменшуються, що може пояснюватися заміщенням частини об'ємної води наночастинками і її структуриванням біля поверхні частинок. Встановлено, що значення статичної діелектричної проникності ( $\epsilon_s$ ) із збільшенням концентрації наночастинок до 3,5 мас. % лінійно зменшуються, значення частоти діелектричної релаксації молекул води  $f_d$  при концентрації УДА 3,5 мас. % також зменшується. Розраховано ступінь гідратації наночастинок УДА в суспензіях.

**Висновки:** У водних суспензіях УДА присутні два типи структурованої води — міцно зв'язана з поверхнею УДА гідратна вода, а також об'ємна вода, яка характеризується зниженою в порівнянні з чистою водою частотою діелектричної релаксації. Структуризація води наноалмазами може визначати їх радіопротекторні властивості. Зіставлення значень статичної діелектричної проникності  $\epsilon_s$  з теоретично розрахованими значеннями ефективної діелектричної проникності суспензій УДА дозволяє зробити висновок про наявність шару гідратної води на поверхні наночастинок УДА і розрахувати ступінь їх гідратації. Згідно з розрахунками, товщина шару зв'язаної УДА води складає 1,8–2,0 нм залежно від концентрації наночастинок.

**Ключові слова:** ультрадисперсні наноалмази, гідратація, структурована вода, НВЧ-діелектротметрія.

Нині наноалмази (НА), або ж ультрадисперсні алмази (УДА), широко застосовують у найрізноманітніших технологіях. Перспективним є використання УДА в біології і медицині [1–3], зокрема, для доставки протиракових препаратів [4]. Відзначається також антивірусна і антиканцерогенна активність безпосередньо самих УДА [5, 6], а також протипроменеві властивості їх водних суспензій [7]. При цьому є дані про відсутність їх токсичної дії [6, 8]. Однією із серйозних перешкод до використання УДА в біомедицині є нестійкість водних суспензій УДА протягом тривалого часу. Показано, що стійкість золів УДА прямо залежить від товщини гідратного шару навколо наночастинок [9]. Методом диференціальної скануючої колориметрії (ДСК) в золях УДА було виявлено наявність фракції води, що замерзає тільки при  $-8^{\circ}\text{C}$ , і була запропонована двошарова модель гідратної оболонки навколо частинок УДА [2]. Згідно з цією моделлю, зовнішній, замерзаючий при  $-8^{\circ}\text{C}$ , шар перебуває в безпосередньому контакті з об'ємною водою, але молекули води в цьому шарі добре адсорбовані і орієнтовані до поверхні наночастинок. Молекули води внутрішнього шару міцніше зв'язані з поверхнею УДА, отже зовсім не замерзають, завжди залишаються на поверхні наночастинок і рухаються разом з ними. В цей шар, імовірно, можуть бути включені адсорбовані на поверхні УДА молекули води, які не видаляються при  $393\text{ K}$  [10]. Передбачається, що вони розміщуються в закритих порах, які утворюються при агрегації частинок. Наявність у гідрозолях УДА значної частини зв'язаної води виявлена методом ЯМР [11]. Зазначається, що, згідно з розрахунками, при концентрації УДА  $10,8\text{ об. \%}$  уся вода в системі буде перебувати у зв'язаному стані. Під зв'язуванням води при цьому розуміється значна зміна її структури поблизу розчинених речовин або біля границі з іншою речовиною в дисперсній системі.

Відомо, що вода зі зміненою структурою біля поверхні біологічних макромолекул і клітин (так звана гідратна вода) відіграє важливу роль у їх функціональній активності. Висока здатність частинок УДА структурувати воду може лежати в основі фізичного механізму біологічної

активності УДА в наднизьких концентраціях. Так, передбачається, що виявлене вибіркоче накопичення опіатів у шарах гідратної води навколо УДА може бути основою біологічної активності опіатів у зв'язку з їх накопиченням у шарі гідратної води біля поверхні клітин [12]. Останнє особливо зацікавлює у зв'язку з добре відомою зниженою розчинювальною здатністю гідратної води [13]. Таким чином, дослідження стану води в суспензіях наноалмазів є актуальним завданням, вирішення якого може не лише допомогти в розробці методів підвищення стійкості суспензій, але і сприятиме виявленню механізмів дії УДА на біологічні системи, зокрема їх радіопротекторну ефективність, що дозволить адекватно і цілеспрямовано використовувати наноалмази для здійснення будь-яких біомедичних завдань.

Прямим методом, який інформує про стан води в дисперсній системі, є метод НВЧ-діелектрометрії у діапазоні дисперсії молекул води ( $9,2\text{ ГГц}$ ). Цей метод і був обраний для проведення нашого дослідження. Таким чином, метою даної роботи стало вивчення стану води в суспензіях УДА при різних концентраціях наночастинок методом НВЧ-діелектрометрії. Отримані дані можуть дати пояснення протипроменевим ефектам водних суспензій НА.

## Методика дослідження

У роботі досліджували УДА детонаційного синтезу, що виробляє підприємство SINTA (Харків). Вихідну водну суспензію УДА з концентрацією частинок  $3,5\text{ мас. \%}$  розводили бідистильованою водою для отримання суспензій з нижчою концентрацією частинок ( $1,75, 0,875$  і  $0,438\text{ мас. \%}$ ). Дійсну ( $\epsilon'$ ) і уявну ( $\epsilon''$ ) частини комплексної діелектричної проникності ( $\epsilon = \epsilon' - j \cdot \epsilon''$ ) зразків вимірювали методом НВЧ-діелектрометрії на частоті  $9,2\text{ ГГц}$  [14]. Низькочастотну електропровідність вимірювали за допомогою моста змінного струму на частоті  $1\text{ кГц}$ , використовуючи комірку з платиновими електродами [15]. Проводили 2–5 серій вимірювань. У кожній серії зразок вимірювали 4–6 разів, обчислювали середнє арифметичне і стандартне відхилення вимірюваного параметра. Підсумкові результати по декількох серіях отримували шляхом обчислення середнього арифметичного зваженого і відповідного стандартного відхилення [16]. Вплив концентрації УДА в суспензіях на значення досліджуваних параметрів оцінювали за допомогою дисперсійного аналізу. Значущість відмінностей середніх значень визначали за допомогою критерію Стьюдента з поправкою Бонфероні. Відмінності вважали значущими при  $p < 0,05$ .

## Результати та їх обговорення

Значення  $\epsilon'$  і  $\epsilon''$  суспензій УДА представлені в табл. 1. Як випливає з неї, величина  $\epsilon'$  зі збільшенням концентрації до 3,5 мас. % лінійно зменшується ( $R^2 = 0,996$ ,  $\rho < 0,01$ ). Для суспензії з максимальною концентрацією наночастинок (3,5 мас. %) це зменшення, або так званий концентраційний декремент діелектричної проникності, становить  $\sim 1,7$  од.  $\epsilon'$ . Виміряна величина уявної частини комплексної діелектричної проникності або діелектричних втрат зразків ( $\epsilon''_{\text{вим}}$ ) також зі збільшенням концентрації наночастинок лінійно зменшується ( $R^2 = 0,986$ ,  $\rho < 0,01$ ), для суспензії 3,5 мас. % на  $\sim 0,6$  од.  $\epsilon''$ . Оскільки досліджувані зразки мають низькочастотну провідність до  $0,13 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$  (див. табл. 1), виміряні діелектричні втрати мають дві складові — поляризаційні втрати і втрати на низькочастотну провідність. Втрати на низькочастотну провідність обчислювали з виразу [17]

$$\epsilon''_{\sigma} = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \cdot \omega}, \quad (1)$$

де  $\epsilon_0$  — електрична постійна,  $\omega$  — колова частота,  $\sigma$  — питома електропровідність. Результати розрахунків показали, що втрати на провідність роблять помітний внесок до величин діелектричних втрат. Так, для зразка з максимальною концентрацією УДА значення  $\epsilon''_{\sigma}$  досягає 0,25 од.  $\epsilon''$ . Проте поляризаційні втрати,

або як ще їх називають Дебаївські втрати, переважають. Вони є різницевою величиною:  $\epsilon'' = \epsilon''_{\text{вим}} - \epsilon''_{\sigma}$ , і мають значення діелектричних втрат на переорієнтацію молекул розчинника в процесі їх поляризації. Зі збільшенням концентрації наночастинок Дебаївські втрати, так само, як і виміряні значення  $\epsilon''_{\text{вим}}$ , зменшуються. Таким чином, саме вони великою мірою визначають характер залежності  $\epsilon''$  від концентрації, а саме призводять до зменшення діелектричних втрат суспензії УДА в порівнянні з чистим розчинником.

В інтервалі частот  $5 \cdot 10^9 - 10^{11}$  Гц діелектричні параметри водних систем, у тому числі і суспензій при об'ємній частці дисперсної речовини  $\phi < 1$ , обумовлюються переважно орієнтаційною поляризацією молекул води, пов'язаною з динамікою розриву і утворенням водневих зв'язків [18]. Тому до таких систем можуть бути застосовані рівняння Дебая для опису їх діелектричних властивостей у діапазоні дисперсії молекул води. Припускаючи справедливості застосовності Дебаївської теорії релаксації для суспензій УДА в досліджуваному інтервалі концентрацій наночастинок, в роботі використовували формули Дебая [17] для визначення частоти діелектричної (Дебаївської) релаксації молекул води в суспензіях УДА ( $f_D$ ) і діелектричної проникності на низькочастотній ділянці релаксації молекул води ( $\epsilon_s$ ), яку далі називатимемо статичною діелектричною проникністю. Слід відзначити, що остання, проте, не дорівнює статичній діелект-

Таблиця 1

Експериментальні і теоретичні значення діелектричних і електричних параметрів суспензій УДА  
Experimental and theoretical value of dielectric and electric parameters of UDD suspensions

Показник	Середнє зважене $\pm$ стандартне відхилення				
	0	0,00125	0,0025	0,005	0,01
Об'ємна частка УДА, $\phi$	0	0,00125	0,0025	0,005	0,01
Концентрація УДА, %	0	0,4375	0,875	1,75	3,5
Діелектрична проникність, $\epsilon'$	62,27 $\pm$ 0,10	62,03 $\pm$ 0,11	61,83 $\pm$ 0,12	61,45 $\pm$ 0,09	60,57 $\pm$ 0,05
Діелектричні втрати, $\epsilon''_{\text{вим}}$	31,88 $\pm$ 0,02	31,78 $\pm$ 0,04	31,72 $\pm$ 0,05	31,59 $\pm$ 0,02	31,29 $\pm$ 0,02
Діелектричні втрати, $\epsilon''$	31,88 $\pm$ 0,02	31,74 $\pm$ 0,04	31,64 $\pm$ 0,05	31,45 $\pm$ 0,02	31,04 $\pm$ 0,02
Питома електропровідність, $\sigma, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$	–	0,02 $\pm$ 0,01 <sup>1</sup>	0,04 $\pm$ 0,01 <sup>1</sup>	0,07 $\pm$ 0,01	0,13 $\pm$ 0,01
Частота діелектричної релаксації молекул води, $f_D \times 10^{10}, \text{Гц}$	1,635 $\pm$ 0,003 <sup>1</sup>	1,635 $\pm$ 0,004 <sup>1</sup>	1,635 $\pm$ 0,003 <sup>1</sup>	1,634 $\pm$ 0,003 <sup>1</sup>	1,629 $\pm$ 0,001
Статична ДП, $\epsilon_s$	80,21 $\pm$ 0,07	79,89 $\pm$ 0,08	79,64 $\pm$ 0,13	79,16 $\pm$ 0,07	78,10 $\pm$ 0,05
Ефективна ДП, $\epsilon_{\text{eff}}$	–	80,07	79,92	79,64	79,07

Примітка. <sup>1</sup> — індекс, який означає ті значення параметрів, які вірогідно не відрізняються при  $p < 0,05$ .

ричній проникності суспензії, істотний внесок у яку робить також релаксація наночастинок у низькочастотному діапазоні. Розраховані значення  $\epsilon_s$  зі збільшенням концентрації наночастинок лінійно зменшуються ( $R^2 = 0,995$ ,  $\rho < 0,01$ ),  $f_D$  для зразка з концентрацією 3,5 мас. % також дещо зменшується (див. табл. 1). Зменшення  $\epsilon_s$  пов'язано зі зменшенням кількості води в зразках, що містять нанодіамази, а  $f_D$  — зі зміною структури води в бік її більшого впорядкування. Впорядкування розуміють як утворення додаткової кількості водневих зв'язків в об'ємі розчинника, так що при цьому збільшується середнє число водневих зв'язків, які припадають на одну молекулу води. При концентрації УДА 3,5 мас. % частота діелектричної релаксації молекул води в суспензії зменшується в порівнянні з чистою водою на  $6 \cdot 10^6$  Гц. Це відповідає такому ж загальмовуванню молекул води в об'ємі розчинника, як і охолодження чистої води на  $\sim 0,1$  °C [19], що складає близько 0,6 % від можливого діапазону зміни  $f_D$ . Зменшення ж  $\epsilon_s$  складає при цьому близько 2,6 % від можливого діапазону зміни  $\epsilon_s$  для суспензій УДА. Таким чином, можна зробити висновок, що в суспензіях УДА зменшення статичної діелектричної проникності є більш значимим, ніж частоти релаксації.

Отже, спостережувані в дослідах зміни  $\epsilon'$  і  $\epsilon''$  зі зростанням концентрації УДА обумовлені, в основному, двома чинниками — заміщенням частини об'ємної води наночастинами і збільшенням ступеня її впорядкованості. Ці обидва чинники у випадку  $\epsilon'$  діють односпрямовано і спричиняють зменшення величини  $\epsilon'$ . У випадку ж  $\epsilon''$  вплив вищезазначених чинників протилежний. Перший обумовлює зменшення діелектричних втрат за рахунок зменшення в системі кількості молекул води, здатних до орієнтації у НВЧ-полі, а другий, навпаки, збільшення, оскільки збільшення ступеня впорядкованості води вимагає більшої енергії на переорієнтацію її молекул. Перший чинник у разі суспензій УДА переважає.

Експериментально отримані результати можна перевірити при їх зіставленні з теоретично розрахованими діелектричними параметрами суспензій УДА на основі теорії діелектрич-

ної проникності дисперсних систем [20]. При теоретичному розгляді діелектричних властивостей суспензій УДА були зроблені такі припущення:

1. Суспензія УДА розглядається як матрична система комірчастого типу, в якій роль матриці (середовища з однорідною ДП) відводиться розчиннику (воді), а роль осередків займають наночастинок УДА.

2. Передбачається, що наночастинок мають сферичну форму, що узгоджується з даними літератури [11];

3. Діелектрична проникність розчинника (об'ємної води) є константою і дорівнює 80,21 (отриманому експериментально значенню статичної діелектричної проникності чистої води при 20 °C).

4. Діелектрична проникність часток УДА є константою і приймається такою, що дорівнює 2,7, згідно з [21].

5. Об'ємну частку УДА в суспензіях обчислювали з урахуванням значень пікнометричної густини УДА 3,5 г/см<sup>3</sup> і густини води 1 г/см<sup>3</sup>.

Ефективну діелектричну проникність суспензій розраховували за рівнянням Бругемана, яке є справедливим при будь-якій об'ємній частці частинок-включень [20]

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_1}{\epsilon_0 - \epsilon_1} \left( \frac{\epsilon_0}{\epsilon_{eff}} \right)^{\frac{1}{3}} = 1 - \phi, \quad (2)$$

де  $\phi$  — об'ємна частка УДА в суспензії,  $\epsilon_{eff}$  — ефективна діелектрична проникність суспензії УДА,  $\epsilon_0$  — діелектрична проникність розчинника,  $\epsilon_1$  — діелектрична проникність наночастинок УДА. Результати розрахунків подані в табл. 1.

З наведених даних видно, що експериментальні значення діелектричної проникності суспензій УДА менше теоретично розрахованих. Це можна пояснити гідратацією наночастинок у суспензії, яка не враховувалася при проведенні розрахунків. Як впливає з табл. 1, різниця між експериментальними даними і теоретичними тим більша, чим більша об'ємна частка УДА в суспензії. Ця різниця, поділена на концентрацію наночастинок, є близькою для різних зразків, з чого можна припустити, що гідратація нанодіамазів у досліджуваному діапазоні концентрацій

УДА є постійною. Розрахувати ступінь гідратації УДА можна на основі формули для діелектричної проникності матричних систем, що враховують ефект виключеного об'єму, з об'ємною часткою включень  $\varphi < 1$  [22]

$$\omega_1 = \frac{100(\varepsilon_0 - \varepsilon_s) - (\varepsilon_0 - \varepsilon_1)v\beta C}{\beta C(\varepsilon_0 - \varepsilon_{0\infty})}, \quad (3)$$

де  $C$  — концентрація УДА в суспензії в г на 100 мл,  $\varepsilon_s$  — статична діелектрична проникність суспензії УДА,  $\varepsilon_0$  — діелектрична проникність розчинника,  $\varepsilon_{0\infty}$  — високочастотна діелектрична проникність розчинника (5,6 для води),  $\varepsilon_1$  — діелектрична проникність наночастинок УДА,  $\beta$  — чинник форми, для сферичних частинок дорівнює 1,5,  $v$  — парціальний питомий об'єм включень, який дорівнює для УДА 0,286 см<sup>3</sup>/г.

Розрахунок кількості зв'язаної УДА води проводили також безпосередньо за зменшенням діелектричної проникності, яке пропорційне кількості вільних молекул води в суспензії [22]. Формула для розрахунків остаточно має вигляд:

$$\omega_2 = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_s)C_{H_2O}}{C_{УДА}\varepsilon_0}, \quad (4)$$

де  $C_{H_2O}$  — концентрація води в суспензії в г на 100 мл,  $C_{УДА}$  — концентрація УДА в суспензії в г на 100 мл. Результати розрахунків ступеня гідратації УДА наведені в табл. 2.

Можна побачити, що зі збільшенням об'ємної частки УДА в суспензії ступінь гідратації

наночастинок УДА у межах похибки є постійним і складає 0,2–0,3 г води/г УДА при розрахунку за формулою (3), і 0,7–0,9 г води/г УДА при розрахунку за формулою (4). Використовуючи отримані значення ступеня гідратації, ми оцінили товщину гідратного шару навколо наночастинок. Вважаючи, що частинки УДА мають сферичну форму [11] і знаючи, що середній діаметр наночастинок УДА дорівнює 4,3 нм, ми обчислили площу поверхні наночастинок та її об'єм ( $58 \cdot 10^{-18}$  м<sup>2</sup>,  $4,16 \cdot 10^{-26}$  м<sup>3</sup>). Приймаючи, що густина наночастинок дорівнює 3,5 г/см<sup>3</sup>, розраховували молярну вагу наночастинок (87700 г/моль). Потім оцінювали кількість молекул зв'язаної води, що припадає на одну наночастинку. Знаючи число молекул води, які припадають на 1 наночастинку, площу її поверхні, і враховуючи відстань між молекулами води в шарі (2,8 Å), обчислили кількість шарів гідратної води навколо наночастинок. Вважаючи, що відстань між шарами дорівнює 4,5 Å, визначали товщину гідратного шару (див. табл. 2).

Зі збільшенням об'ємної частки наночастинок у суспензії товщина гідратного шару незначно має тенденцію до зменшення. В середньому ж наші дані узгоджуються з результатами, отриманими методами ЯМР і ДСК. Згідно з першими, ефективна товщина гідратної оболонки на наночастинках або їх малих міцних агрегатах порівнянна з їх радіусом [11], згідно з другими, у рамках двошарової моделі гідратної оболонки її товщина складає 1 нм при діаметрі

Таблиця 2

Характеристика гідратної води навколо наночастинок в суспензіях УДА  
The characteristics of hydrate water near nanopurification in UDD suspensions

Показник	Ступінь гідратації УДА			
	0,4375	0,875	1,75	3,5
Концентрація УДА, %	0,4375	0,875	1,75	3,5
$\omega_1$ , г води/г УДА	$0,3 \pm 0,2^1$	$0,3 \pm 0,1^1$	$0,24 \pm 0,03^1$	$0,24 \pm 0,01^1$
Кількість молекул води на 1 наночастинку (згідно $\omega_1$ )	$1672 \pm 800^1$	$1353 \pm 630^1$	$1140 \pm 160^1$	$1161 \pm 70^1$
Кількість шарів молекул води (згідно $\omega_1$ )	$1,9 \pm 0,9^1$	$1,6 \pm 0,7^1$	$1,3 \pm 0,2^1$	$1,3 \pm 0,1^1$
Товщина шару (h), нм (згідно $\omega_1$ )	$0,9 \pm 0,4^1$	$0,7 \pm 0,3^1$	$0,6 \pm 0,1^1$	$0,60 \pm 0,03^1$
$\omega_2$ , г води/г УДА	$0,9 \pm 0,2^1$	$0,8 \pm 0,2^1$	$0,73 \pm 0,05^1$	$0,72 \pm 0,02^1$
Кількість молекул води на 1 наночастинку (згідно $\omega_2$ )	$4500 \pm 1000^1$	$4000 \pm 900^1$	$3600 \pm 200^1$	$3560 \pm 90^1$
Кількість шарів молекул води (згідно $\omega_2$ )	$5 \pm 1^1$	$5 \pm 1^1$	$4,1 \pm 0,3^1$	$4,1 \pm 0,1^1$
Товщина шару (h), нм (згідно $\omega_2$ )	$2,3 \pm 0,6^1$	$2,0 \pm 0,5^1$	$1,9 \pm 0,1^1$	$1,8 \pm 0,1^1$

Примітка. <sup>1</sup> — індекс, який означає ті значення параметрів, які вірогідно не відрізняються при  $p < 0,05$ .

наночастинок 4,8 нм [2]. В порівнянні з цими даними метод розрахунку ступеня гідратації на основі теорії ДП матричних систем (за формулою (3)) дає дещо занижені значення ступеня гідратації. Це може бути зумовлено невідповідністю реальної дисперсної системи моделі, що приймається для розрахунків. Так, у цій моделі зв'язана вода представляється у вигляді окремої від частинок УДА фази. Крім того, ця модель не враховує агрегації частинок, яка в реальній системі має місце. Другий метод розрахунку дає, ймовірно, вірогідніші значення, оскільки в цьому методі враховується менше параметрів, що зменшує можливість помилки.

Таким чином, можна вважати, що в суспензії УДА присутні два типи структурованої води. Перший тип — значно структурована вода гідратного шару, яка не робить внеску до орієнтаційної поляризації в НВЧ-діапазоні. Це граничний шар води біля поверхні частинок, який стабілізується взаємодією з поверхневими групами УДА. Молекули води цього шару сорбуються на активних центрах поверхні наночастинок УДА. Такими центрами можуть бути функціональні групи, здатні утворювати водневі зв'язки з молекулами води (гідроксидні групи, атоми кисню, обмінні катіони), а також дефекти структури УДА. Перекриття граничних шарів при зближенні частинок призводить до появи структурної складової розклинюючого тиску, що забезпечує стійкість дисперсної системи. Другий тип — структурована об'ємна вода. Це вода, яка міститься, ймовірно, на відстані понад десяти молекулярних шарів води. Зі збільшенням концентрації УДА кількість сильно структурованої (гідратної) води в суспензії має тенденцію до зменшення, а структурованість об'ємної води дещо збільшується. Відбувається, таким чином, зміна співвідношення між кількістю зв'язаної води і ступенем структурованості води в об'ємі. Ймовірно, що ці ефекти обумовлені зменшенням відстані між частинками УДА в суспензії зі зростанням їх концентрації, а також агрегаційними процесами. Так, методом малокутового розсіяння ікс-проміння [23] показано, що агрегати УДА мають фрактальну структуру. Під впливом УДА тип фракталів і фрактальна розмірність істотно змінюються на нанорівні,

а УДА проявляють себе структуруючим агентом [23, 24]. На близьких відстанях структуровання може виникати за рахунок іон-дипольної і диполь-дипольної взаємодій, тоді як на великих відстанях може бути результатом кооперативних взаємодій [13]. Наявність вказаних типів води у присутності наночастинок УДА може бути одним із чинників, які визначають біологічну активність і, зокрема, радіопротекторні [7] властивості їх водних суспензій. Фізичні механізми цих процесів нині ще не з'ясовані, проте можна провести деякі аналогії, наприклад, з водними розчинами гідратованих фулеренів, антивільнорадикальну дію яких пояснюють рекомбінацією гідратованих вільних радикалів, каталізованою специфічною структурою впорядкованої фулеренами води [25]. На організмовому рівні, ймовірно, причиною радіопротекторних властивостей УДА може бути їх здатність сорбувати і структурувати воду поблизу радіочутливих клітин і тим самим зменшувати їх ураження.

## ВИСНОВКИ

1. У роботі наведені характеристики діелектричних властивостей водних суспензій УДА на частоті 9,2 ГГц при різних концентраціях наночастинок (дійсна ( $\epsilon'$ ) і уявна ( $\epsilon''$ ) частини комплексної діелектричної проникності ( $\epsilon'' = \epsilon''_{\text{вільн}} - \epsilon''_{\sigma}$ ) суспензій УДА, розраховані значення частоти діелектричної релаксації молекул води ( $f_D$ ) у суспензіях УДА, а також статична діелектрична проникність ( $\epsilon_s$ ) зразків.

2. Виявлено, що зі збільшенням концентрації УДА у водних суспензіях значення  $\epsilon'$  і  $\epsilon''$  суспензії зменшуються, що пояснюється заміщенням частини об'ємної води наночастинками і її структурізацією біля поверхні частинок.

3. Показано, що у водних суспензіях УДА присутні два типи структурованої води, з якими можна пов'язати наявність біологічної активності і, зокрема, їх радіопротекторну дію.

## Література

1. Бондарь В.С., Пузырь А.П. // *Физика твердого тела.* – 2004. – Т. 46, вып. 4. – С. 698–701.
2. *Nanodiamonds: Applications in Biology and Nanoscale Medicine* // Dean Ho (Ed.) Springer. – 2010. – 288 p.
3. Schrand A.M., Cifitan Hens S.A., Shenderova O.A. // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences.* – 2009. – Vol. 34, Iss. 1 & 2. – P. 18–74.

4. Houjin Huang, Erik Pierstorff, Eiji Osawa, Dean Ho. // *Nano Letters*. – 2007. – Vol. 7, № 11. – P. 3305–3314.
5. Шугалей И.В., Долматов В.Ю., Целинский И.В. и др. // *Наноконкомпозиты: перспективные материалы и технологии*. – М., 2005. – С. 33–35.
6. Schrand A. M., Huang H., Carlson C. et al. // *J. Phys. Chem. B*. – 2007. – Vol. 111, № 1. – P. 2–7.
7. Мамотюк Е.М., Гусакова В.А., Узленкова Н.Е. и др. // *УРЖ*. – 2009. – Т. XVII, вып. 1. – С. 65–71.
8. Бондарь В.С., Пузырь А.П., Пуртов К.В. и др. : *Международный форум по нанотехнологиям «Rusnanotech» (Москва, 3–5 декабря 2008 г.)*. – М., 2008.
9. Голикова Е.В., Чернобережский Ю.М. О роли граничных слоев воды в агрегативной устойчивости дисперсий гидрофильных частиц: сб. «Вода в дисперсных системах». – М.: Химия, 1989. – 288 с.
10. Ефимов О.Н., Вершинин Н.Н., Тацкий В.Ф. и др. // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2007. – Т. 6, № 50. – P. 98–109.
11. Чиганова Г.А. *Разработка методов, способов и технологии направленного изменения свойств ультрадисперсных порошков, синтезированных детонационными методами* : автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – Красноярск, 2006. – 41 с.
12. Кузнецов П.Е., Назаров Г.В., Чиганова Г.А. и др. *Действие физико-химических факторов на биологические системы. Раздел 10 : сб. тезисов II съезда биофизиков России*. – М., 1999.
13. Дерягин Б.В. *Свойства и кинетика влаги в пористых телах* : сб. «Вода в дисперсных системах». – М.: Химия, 1989. – 288 с.
14. Haskl E.V., Gatash S.V., Nikolov O.T. // *J. Biochem. Biophys. Meth.* – 2005. – Vol. 63, № 2. – P. 137–148.
15. Лопатин Б.А. *Теоретические основы электрохимических методов анализа : учеб. пособие для ун-тов*. – М.: Высшая школа, 1975. – 295 с.
16. Атраментова Л.А. *Статистические методы в биологии*: [учебник для студентов высш. уч. завед.] / Л.А. Атраментова, О.М. Утевская. – Горловка: Ліхтар, 2008. – 248 с.
17. Потапов А.А. *Ориентационная поляризация: поиск оптимальных моделей*. – Новосибирск: Наука, 2000. – 336 с.
18. Grant E.H., Sheppard R.J., South G.P. *Dielectric behavior of biological molecules in solution*. – Clarendon Press, Oxford, 1978. – 237 p.
19. Шахпаронов М.И., Ахадов Я.Ю. // *Журн. структур. хим.* – 1965. – Т. 6, № 1. – С. 21–26.
20. Духин С.С., Шилов В.А. *Диэлектрические явления и двойной слой в дисперсных системах и полиэлектролитах*. – К.: Наукова думка, 1972. – 207 с.
21. Vereshchagin A.L., Komarov V.F., Mastikhin V.M. et al. // *Proceedings of the V-th All-Union Meeting on Detonation (Krasnoyarsk, 1991)*. – Krasnoyarsk, 1991. – Vol. 1. – P. 99.
22. Степин Л.Д. *Исследование диэлектрических свойств дисперсных систем* : дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Харьков, 1965. – 196 с.
23. Shilov V.V., Gomza Yu.P., Shilova O.A. et al. // *Nano Science Series: II. Mathematis, Physics and Chemistry*. – 2005. – Vol. 192. – P. 299.
24. Shilova O.A. *Ceramics and New Materials Forum [Electronic resource]* / O.A. Shilova // *Techna Group series: Advances in Sciences and Technology*. – 2006. – Vol. 45, № 4. – P. 793. – Access mode to magazine: <http://www.scientific.net>.
25. Andrievsky G.V., Bruskov V.I., Tykhomyrov A.A., Gudkov S.V. // *Free Radic. Biol. Med.* – 2009. – Vol. 47, Iss. 6. – P. 786–793.

Надходження до редакції 07.06.2010.

Прийнято 24.06.2010.

Адреса для листування:

Мамотюк Євгеній Михайлович,  
ДУ Інститут медичної радіології ім. С.П. Григор'єва  
НАМН України,  
вул. Пушкінська, 82, Харків, 61024, Україна