

О. ГНАТЮК,¹ М. ОЛЕНЧУК,¹ І. КУПЧАК,^{1,2} А. НИКОЛЕНКО,^{1,2} Г. ДОВБЕШКО,¹ Є. КОВАЛЬСЬКА,³ З. СОФЕР⁴

¹ Інститут фізики НАН України
(Просп. Науки, 46, Київ 03028)

² Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
(Просп. Науки, 45, Київ 03028)

³ Університет Ексетера
(North Park Road, Exeter, EX4 4QF, United Kingdom)

⁴ Празький університет хімії та технологій
(Technická 5, 166 28 Prague 6, Czech Republic)

ФОСФОРЕНИ ЯК НОВИЙ МАТЕРІАЛ ДЛЯ ПОВЕРХНЕВО-ПІДСИЛЕНОЇ ІНФРАЧЕРВОНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ КЛІТИННИХ МЕМБРАН

УДК 539

Фосфорен – це перспективний двовимірний матеріал, що складається з моношару фосфору, штучно створеного з шаруватого чорного фосфору, відомого як найстабільніший алотроп фосфору. Ми очікуємо, що фосфорени демонструватимуть подібну поведінку до графенових підкладок для поверхнево-посиленої інфрачервоної спектроскопії (SEIRA). В даній роботі представлено експеримент SEIRA на модельній біологічній клітинній мембрані на основі ліпідів DOPC на поверхні з кількох шарів фосфору. Коефіцієнт підсилення, отриманий в експерименті, становить до 2–4 без зміни положень частот поглинання основних маркерних смуг ліпосом, що можна порівняти з даними на частинках металевого срібла. DFT-розрахунки системи DOPC-фосфорен показали високу реакційну здатність багатошарових фосфоренів і можливість швидкого, часто оборотного, залежно від рН середовища, окислення й відновлення фосфору ліпідними групами. Враховуючи, що оптичний сигнал від мембрани незначний, цю методику можна рекомендувати для експериментів із застосуванням 2D-фосфору як підкладки SEIRA та SERS у дослідженні мембран.

Ключові слова: фосфорени, спектральні маркери, модельні мембрани, поверхнево-підсилене інфрачервоне поглинання (SEIRA).

1. Вступ

Електричні, оптичні й хімічні властивості двовимірних матеріалів досліджуються для багатьох застосувань у галузі фізики, хімії, біології, медицини, а також у виробництві та зберіганні енергії [1–5]. У сфері біосенсорики для підвищення чутливості пристроїв використовують 2D-матеріали, ле-

вані металами та неметалами [1, 6, 7] Використання двовимірних матеріалів для задач біосенсорики має великі перспективи [8–10].

В останнє десятиліття активно досліджується фосфорен, який отримують з чорного фосфору [5, 11], і який має унікальні оптичні й електричні властивості [5, 12, 13]. Ці властивості можна модифікувати, застосовуючи механічне напруження, електричне або магнітне поле, інженерію дефектів, легування й зміну температури, кількість шарів у зразку [13–16]. Фосфорен – це двовимірний матеріал, що складається з одного чи кількох шарів чорного фосфору, у якому атоми фосфору розташовані шарами, вертикально один відносно одного. Тонкі шари чорного фосфору мають напівпровідникові властивості, високу рухливість носіїв заря-

Цитування: Гнатюк О., Оленчук М., Купчак І., Ніколенко А., Довбешко Г., Ковальська Є., Софер З. Фосфорени як новий матеріал для поверхнево-підсиленої інфрачервоної спектроскопії клітинних мембран. *Укр. фіз. журн.* **71**, № 4, 353 (2026).

© Видавець ВД “Академперіодика” НАН України, 2026. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

ISSN 2071-0194. *Укр. фіз. журн.* 2026. Т. 71, № 4

353

ду й ненульову ширину забороненої зони, яку можна змінювати шляхом легування, функціоналізації від $\sim 1,5$ еВ для моношару до $0,3$ еВ для об'ємного фосфору. Атом фосфору має п'ять електронів на $3p$ -орбіталах і sp^3 -гібридизацію. Кожен атом має 3 електрони, ковалентно зв'язані з трьома сусідніми атомами фосфору. Кожна p -орбіталь має власну неподілену пару електронів. Завдяки своїй sp^3 -гібридизації, фосфорени не мають "плоских" шарів, як графен, натомість утворюють складчасті стільникові шари, що утримуються разом слабкими силами Ван-дер-Ваальса. Відстані між верхнім і нижнім атомами становлять $d_1 = 2,244 \text{ \AA}$ та між двома сусідніми атомами – $d_2 = 2,224 \text{ \AA}$ [17]. Чорний фосфор має орторомбічну кристалічну ґратку [17], яка характеризується специфічними параметрами симетрії для різних структурних форм: базоцентрована орторомбічна для об'ємного кристалу, проста орторомбічна 2D-ґратка для одношарового фосфору з групою симетрії D_{2h} , для найбільш стабільного пакування типу АВ (як у об'ємному кристалі) симетрія залишається орторомбічною з групою симетрії D_{2h} для багатшарового фосфору.

Маючи високу біосумісність [18, 19], а також унікальні фотофізичні, фотохімічні, електрокаталітичні властивості, фосфорени використовують для прикладних задач біології та медицини, зокрема в онкології для фотодинамічної терапії [20, 21], фототермальної терапії [22, 23], і для фотоімунотерапії [24, 25], як антибактеріальний засіб [26, 27] в біосенсоріці [28, 29], для доставки ліків [30].

Базуючись на властивостях і структурі фосфору, ми передбачаємо краще підсилення коливальних ефектів SEIRA порівняно з 2D-MoS₂ або 2D-WS₂, а в деяких випадках з графеном, за безпосередньої близькості до неоднорідної поверхні мембрани. Тому завданням роботи є дослідити взаємодію наночастинок фосфору й ліпосом на основі DOPC, а також аналіз можливості отримання підсилення смуг поглинання в ІЧ спектрах складних біологічних молекул на прикладі модельної клітинної мембрани.

2. Методи і матеріали

Для отримання наночастинок фосфору в цій роботі використано метод контрольованої низькопотенціальної електрохімічної ексfolіації чор-

ного фосфору в неводному безкисневому середовищі. Цей метод дозволяє отримувати високоякісний малошаровий фосфорен із мікронними laterальними розмірами, 100% виходом і мінімальним окисленням поверхні. Технологія відпрацьована в Хіміко-технологічному університеті Праги авторами роботи [31]. Зразки передано в Україну згідно з українсько-чеським проектом. Електрохімічна ексfolіація чорного фосфору в кількшаровий фосфорен проводилася в $0,01 \text{ M}$ розчині тетрабутиламонію гексафторфосфату (TBAPF₆) в ацетонітрилі (АН) і $0,01 \text{ M}$ TBAPF₆ в N,N-диметилформаміді (DMFA). TBAPF₆, як відповідний електроліт для неводної електрохімії, використовувався для електрохімічної ексfolіації за рахунок хімічної інертності іонів солі, які роблять електролітичне середовище інертним у широкому діапазоні потенціалів. Для запобігання руйнівному впливу кисню й води використовували органічні розчинники з низькою температурою кипіння (DMFA і АН) та та контролювали безкисневе середовище продуванням аргонем під час процесу ексfolіації [31, 32].

Експериментальні дослідження проводилися з ліпідом DOPC (1,2-діолеоїл-сн-гліцери-3-фосфохолін (850375-18:1 ($\Delta 9$ -Cis) PC), Avanti Research), на основі якого синтезували ліпосоми, що є модельними мембранними структурами. Спочатку ліпід розчиняли у хлороформі та висушували в потоці газоподібного азоту. Після випаровування хлороформу на дні колби залишалась фосfolіпідна плівка. Для відшарування ліпідів від плівки в колбу додавали дистильовану воду (для одержання 4 mM розчину ліпиду) і за допомогою методу "заморожування-розморожування" [33, 34] формували ліпосоми. Цикл заморожування з подальшим розморожуванням за кімнатної температури та ультразвуковою обробкою протягом 1 хв перед наступним заморожуванням повторювали тричі. Після утворення ліпосом DOPC до них додавали розчин наночастинок фосфору з концентрацією $1,5 \text{ мг/мл}$ (1) і $1,3 \text{ мг/мл}$ (2) та досліджували зміни в ІЧ-спектрах Ця методика формування ліпосом з наночастинами була апробована, і результати представлено в роботах [35, 36], де також наведено дані з підсилення чи затухання коливальних у спектрах ліпосом з іншими 2D-матеріалами, такими як MoS₂ і WS₂.

Характеристики фосфорену визначалися за допомогою раманівської та інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії. Раманівські спектри зареєстровані за кімнатної температури в конфігурації зворотного розсіювання з використанням раманівського спектрометра T-64000 Horiba Jobin-Yvon з потрібним монохроматором. Спектрометр оснащено кремнієвим CCD детектором з електричним охолодженням і мікроскопом Olympus BX41. Для збудження використовувалась лазерна лінія з довжиною хвилі 488 нм іонного Ar-Kr лазера. Випромінювання збудження фокусувалося на поверхню зразка за допомогою оптичного об'єктива $\times 50/NA\ 0,75$ з діаметром лазерної плями близько 1 μm . Потужність лазерного променя на поверхні зразка змінювалася в межах 0,1–5 мВт.

Методом ІЧ спектроскопії досліджено й проаналізовано взаємодію між фосфореном і ліпосомами та підсилення коливань у спектрах ліпосом. ІЧ-спектри досліджуваних зразків фосфорену були зареєстровані за допомогою спектрометра INVENIO-R (Bruker, Німеччина) у режимі пропускання. Для цього зразки фосфорену, попередньо підготовлені в ДМСО (диметилсульфоксиді), наносились на ІЧ-прозорі підкладки CaF_2 та висушувались за кімнатної температури. Після реєстрації спектрів було проведено корекцію базової лінії. Обробка спектрів проводилася в програмі OPUS 4.0. Також для реєстрації спектрів використовувалася приставка BioATRCell II. Це приставка порушеного повного внутрішнього відбиття (Attenuated Total Reflectance) для Фур'є-ІЧ (FTIR) спектрометра INVENIO-R, яка призначена для дослідження спектрів розчинів і суспензій у водному середовищі.

Теоретичні дослідження взаємодії фосфорену з фрагментом ліпиду проведено з перших принципів з використанням теорії функціоналу густини – density functional theory (DFT) – для прогнозування властивостей наноматеріалів на основі фосфорену.

3. Експериментальні результати

3.1. Раманівські спектри фосфорену

В експериментальних спектрах зареєстровано три основні моди фосфорену, а саме A_g^1 , B_{2g} і A_g^2 , положення яких свідчать, що досліджувані зраз-

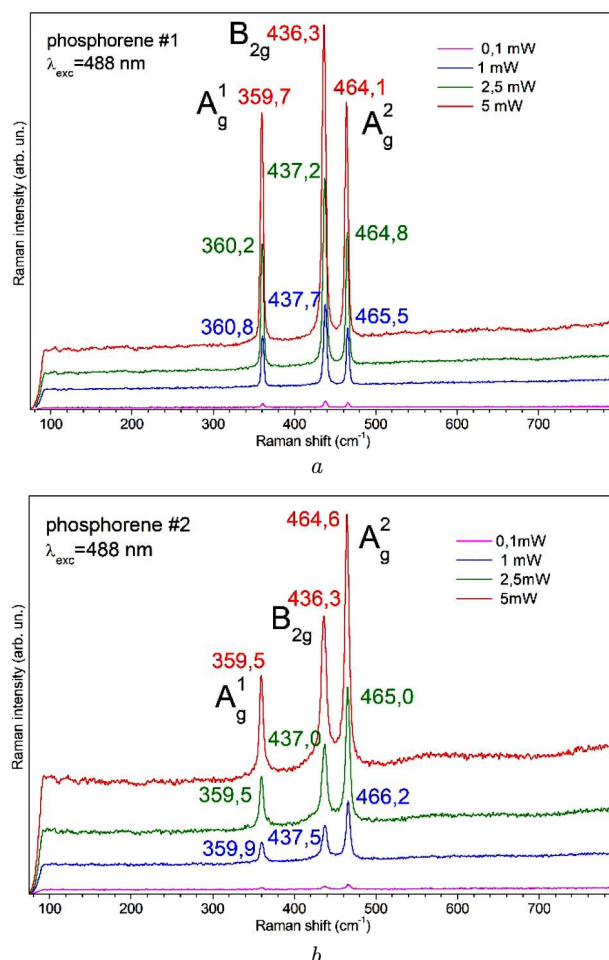


Рис. 1. Раманівські спектри фосфорену різної концентрації. Phosphorene 1 = 1,5 мг/мл (a), Phosphorene 2 = 1,3 мг/мл (b)

ки фосфорену містять кілька шарів (3–5 шарів) [37].

Хоча концентрації зразків фосфорену відрізняються не сильно – зразок 1 має концентрацію 1,5 мг/мл, а зразок 2 – 1,3 мг/мл, однак це суттєво впливає на вигляд раманівських спектрів. У випадку більшої концентрації фосфорену спостерігається нехарактерний для кількшарового фосфорену розподіл інтенсивностей трьох основних мод A_g^1 , B_{2g} і A_g^2 , а саме найбільшу інтенсивність має мода B_{2g} . Тоді як для зразка з меншою концентрацією розподіл інтенсивностей і положення основних мод A_g^1 , B_{2g} і A_g^2 відповідає зразку фосфорену товщиною 3–5 шарів (рис. 1). Можна припустити,

Таблиця 1. Ідентифікація коливань зразків фосфорену в DMSO

Зразок фосфорену	NH	CH кільцеві	CH ₂ вал.	CH ₂ str	C=O	C-N	CH деф.	сим. PO ₂ ⁻	C-O
Phosphorene 1	3227	3053	2916	2850	1734	1627	1458	1184	944
Phosphorene 2	3201	3053	2916	2850	1734	1600	1439	1157	934

що у випадку зростання концентрації можуть протікати процеси агрегації та окислення фосфорену.

3.2. Інфрачервоні спектри фосфорену

В експерименті використано зразки фосфорену, розчиненого в ДМСО з концентрацією 1,5 мг/мл (1) і 1,3 мг/мл (2). ДМСО у цьому випадку відіграє роль неполярного гідрофобного розчинника, який захищає фосфорен від окислення.

Аналізуючи положення частот (рис. 2), можна відмітити, що у випадку меншої концентрації фосфорену (зразок 2) деякі смуги мають більш низькочастотне положення. Реєстрація смуги в області 1734 см⁻¹, яка відноситься до валентних коливань молекулярних груп C=O, і в області 1184 (1157) см⁻¹, яка відноситься до валентних симетричних коливань молекулярної групи PO₂⁻, може свідчити про протікання процесу окислення під час висушування на повітрі, що є не бажаним для цих зразків. Реєструються також смуги, які відповідають валентним коливанням молекулярних

груп CH₂, NH, C-N, CH деформаційні, C-O, з положеннями, не характерними для розчинника ДМСО, однак ці смуги можуть бути частково пов'язані з його наявністю і модифікуватись через взаємодію з фосфореном (табл. 1). Найбільш інтенсивна смуга поглинання ДМСО, а саме S=O, є в області 1052 см⁻¹, крім того, характерними є смуги поглинання валентних коливань -CH₃, що пов'язані з атомом S в області 3001 і 2917 см⁻¹, а також деформаційні коливання цих же молекулярних груп в області 1437, 1406 і 1314 см⁻¹. Смуги поглинання з максимумами на 953 см⁻¹ і 933 см⁻¹ можна віднести до валентних коливань молекулярних груп C-O.

3.3. Інфрачервоні спектри ліпосом з фосфореном

Експериментальний спектр ліпосом з DOPC має характерні ознаки того, що ліпосоми справді утворилися (рис. 3, табл. 2). На це вказують смуги в області поглинання водневих зв'язків, а саме в області 3400 см⁻¹ є смуга валентних коливань OH, смуга деформаційних коливань OH в області 1640 см⁻¹, а також характерна область поглинання водневопов'язаних молекулярних груп PO₂⁻ – 1100–1000 см⁻¹ і 820 см⁻¹. Фосфоліпід DOPC характеризується подвійним зв'язком C=C. Область 3006–2700 см⁻¹ відноситься до валентних коливань молекулярних груп CH₂ та CH₃ і є особливою конформації фосфоліпідних хвостів. Про наявність групи C=O свідчить характерна смуга поглинання в області 1736 см⁻¹. Характеристичними й конформаційно чутливими є також смуги в області 1240–1220 см⁻¹ (асиметричне коливання PO₂⁻) і в області 1090 см⁻¹ (симетричне коливання PO₂⁻).

У комплексі з фосфоренами вдалося отримати підсилення основних коливальних мод ліпосом в 2–4 рази, причому коефіцієнт підсилення був вищий для зразка з меншою концентрацією фосфорену (табл. 3.) Частотних зсувів смуг поглинання ліпосом не зафіксовано.

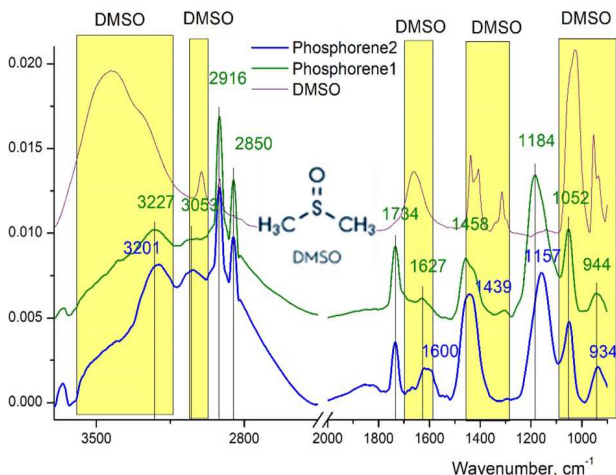


Рис. 2. Спектри ІЧ-поглинання фосфорену різної концентрації. Phosphorene 1 = 1,5 мг/мл, Phosphorene 2 = 1,3 мг/мл. Жовтим кольором позначено області поглинання DMSO. Зразок з більшою концентрацією є більш окисленим

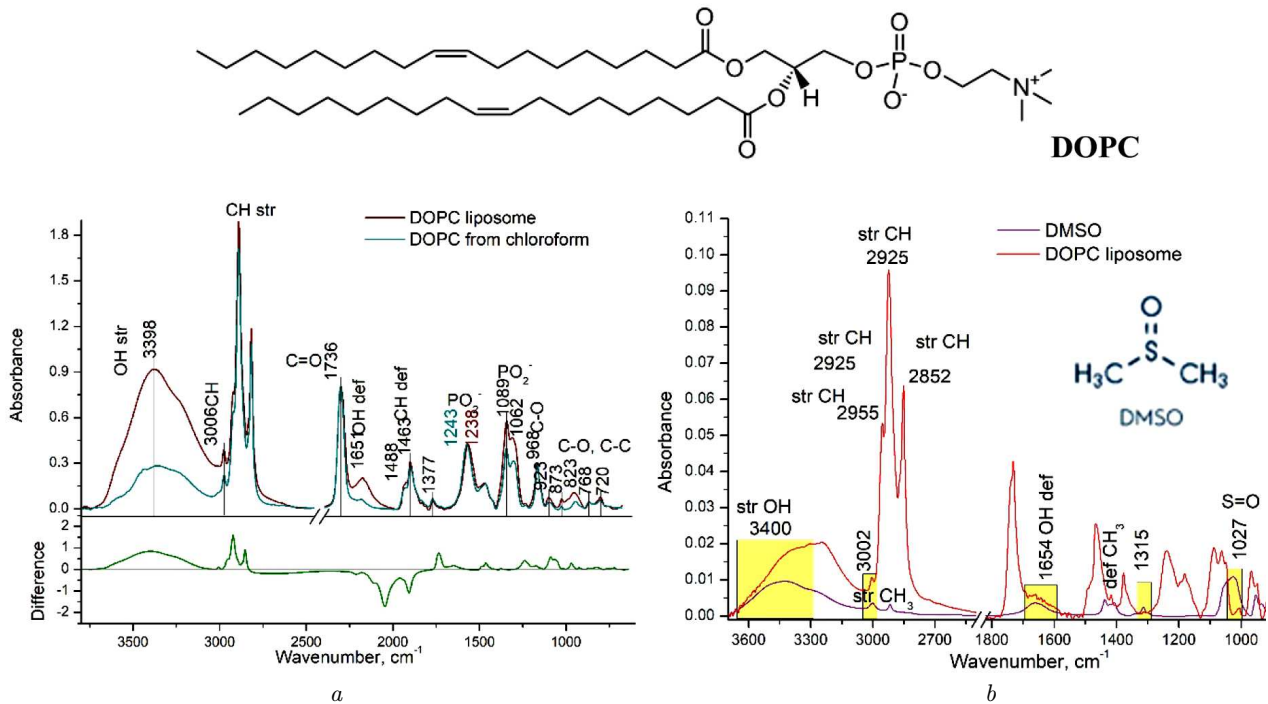


Рис. 3. Спектри ІЧ-поглинання ліпосом з DOPC і чистого DOPC, висадженого з хлороформу (а). Спектри ІЧ-поглинання ліпосом з DOPC і ДМСО (б). Жовтим позначено області поглинання ДМСО. Розраховуючи коефіцієнти підсилення в цих областях, варто враховувати адитивний внесок ДМСО

Порівнюючи ІЧ-спектри поглинання фосфорену й ДМСО, можна виділити області, де розчинник може давати адитивний внесок, однак у цьому випадку внески незначні, або не перекриваються зі смугами поглинання ліпосом (рис. 3, б). Загалом, у випадку використання фосфоренів для підсилення інших молекул, де вплив фосфорену може сильніше спотворювати ІЧ-спектр, бажано очищувати фосфорен від розчинника методом фільтрації.

Аналізуючи взаємодію фосфорену з ліпосомами, можна відмітити два процеси. Перший це підсилення смуг поглинання практично без зміни їх положення для основних смуг (табл. 2). Це спостерігається в області валентних і деформаційних коливань СН та для валентних коливань С=О. Водночас, характерним є те, що для фосфорену меншої концентрації спостерігається більше підсилення (в 4,1–4,8 раза), ніж для фосфорену більшої концентрації (від 1,6 до 2,7 раза). Другий процес – це поява нової інтенсивної смуги в області 1240 см^{-1} , яка може бути пов'язана з процесом взаємодії фосфорену з головками фосфоліпиду, а також з процесами окислення самого фосфорену

Таблиця 2. Ідентифікація коливань зразків фосфорену з ліпосомами DOPC

Ліпосоми DOPC	Ліпосоми DOPC + Phosphoren 1 = 1,5 мг/мл	Ліпосоми DOPC + Phosphoren 2 = 1,3 мг/мл	Віднесення коливань
3400	3400	3400	Вал. OH
3243	3243	3243	Вал. NH
3004	3004	3004	Вал. CH ring
2955	2955	2955	Вал. C-H ₃
2925	2925	2925	Вал. C-H ₂
2880	2880	2880	Вал. C-H ₃
2852	2852	2852	Вал. C-H ₂
1732	1732	1732	Вал. C=O
1658	1658	1658	Вал. C=C, деф. OH
1467	1467	1467	Деф. C-H ₂
1377	1377	1377	Деф. C-H ₃
1239	1239	1239	Вал. PO ₂ ⁻ асим.
1182	1182	1182	C-O
1087	1087	1087	Вал. PO ₂ ⁻ сим.
1062	1062	1062	C-O-PO ₂ ⁻
970	970	970	C-O, C-N-C

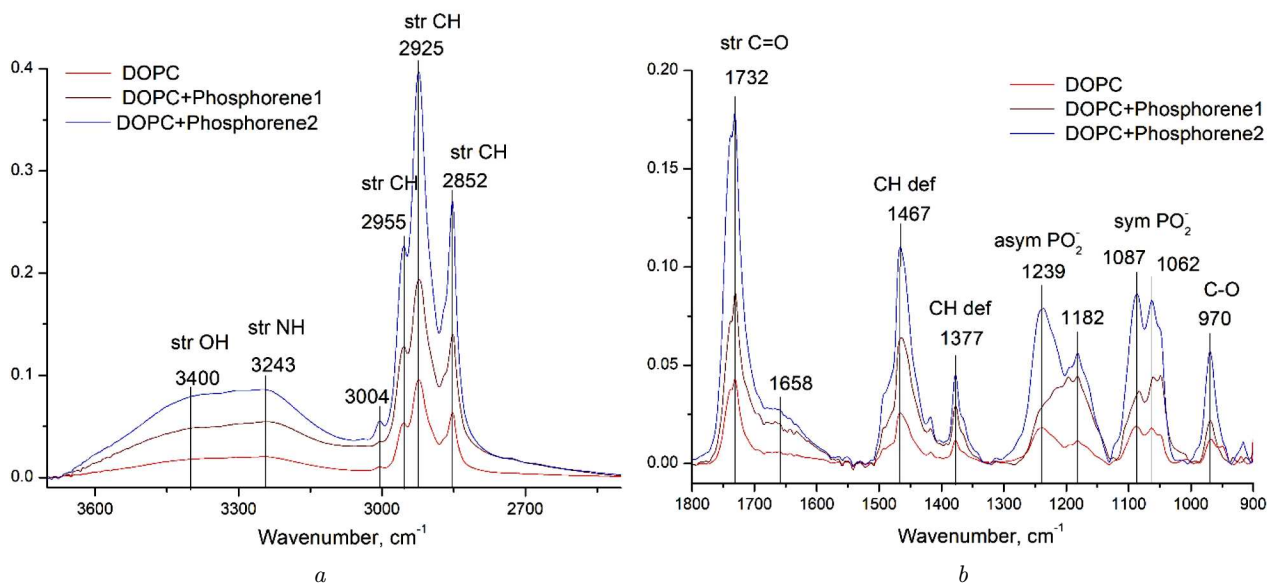


Рис. 4. Спектри ІЧ-поглинання ліпосом з DOPC з фосфореном різної концентрації. Phosphorene 1 = 1,5 мг/мл, Phosphorene 2 = 1,3 мг/мл

Таблиця 3. Коефіцієнти підсилення основних смуг поглинання фосфорену з ліпосомами

Зразок фосфорену	ОН*	NH	CH	CH	CH	C=O*	CH деф.	асим. PO ₂ ⁻	сим. PO ₂ ⁻	C-O*
Phosphorene 1	2,7	2,6	2,4	2,2	2,2	2,0	2,5	1,6	1,9	1,8
Phosphorene 2	4,4	4,1	4,2	4,1	4,2	4,1	4,3	4,4	4,5	4,8

* можливий внесок поглинання ДМСО а також внесок окиснення фосфорену.

у водному середовищі. Смуга в області 1182 см⁻¹ імовірно відображає адитивний внесок поглинання фосфорену.

4. Квантово-хімічні розрахунки

Розрахунки взаємодії ліпіда DOPC з наночастинкою фосфорену P проводилися методом функціоналу густини, реалізованим у програмному пакеті GAMESS-US [39, 40]. Обмінно-кореляційна взаємодія описувалася гібридним функціоналом B3LYP [41], що включає частку точного обміну Гартрі-Фока, що дає змогу отримувати ширину забороненої зони, близьку до експериментальних значень. Разом з набором базисних функцій та ефективних ядерних потенціалів LANL2DZ [42–44], цей підхід дає змогу з гарною точністю розраховувати енергетичні спектри систем, що містять сотні атомів. Ван-дер-ваальсова взаємодія враховувалася шляхом включення функціоналу DFT-D3 [45].

Геометрична оптимізація всіх досліджуваних систем проводилася за всіма внутрішніми змінними й без використання операцій симетрії, доки найбільша компонента градієнта потенціальної енергії системи не ставала меншою за 10⁻⁴ а.о.

Наночастинка фосфорену моделювалася у вигляді кластера P₃₂H₁₄, у якому обірвані зв'язки на краях пасивовані атомами Гідрогену. У процесі оптимізації без нав'язаних умов симетрії такий кластер зберігає armchair-конфігурацію, з довжиною зв'язків 2,45 Å та 2,42 Å відповідно в armchair- і zigzag-напрямах. Розрахунки густини станів (DOS) оптимізованого кластера показують чисту заборонену зону з шириною близько 3 еВ, що свідчить про повну відсутність поверхневих (дефектних) станів.

Маючи оптимізований кластер, ми дослідили процес його окиснення, для чого розглядалися два підходи: окиснення фосфорену атомом кисню =O

й окиснення гідроксильною групою $-\text{OH}^-$. Для цього відповідну групу приєднували замість атома Гідрогену до одного з крайніх атомів фосфору з подальшою оптимізацією геометрії. Загалом, окиснення є очікуваним явищем, оскільки у фосфорені трикратно координовані атоми Фосфору зв'язані sp^3 -гібридизованими електронними парами, а неподілена пара електронів забезпечує можливість утворення подвійного зв'язку з атомом Оксигену $=\text{O}$, тоді як гідроксильній групі $-\text{OH}^-$ для повноцінного зв'язку бракує одного електрона. Наші розрахунки підтвердили, що енергія подвійного зв'язку з Оксигеном становить близько -17 еВ, що на два порядки більше, ніж для гідроксильної групи. У свою чергу, у молекулі DOPC є 8 атомів Оксигену: по два в олійних групах, що мають зв'язаний заряд у 2 електрона, та 4 у фосфатній групі, два з яких зв'язані лише з атомом Фосфору, однак мають заряд у 1,5 електрона. Таким чином, для дослідження можливості окиснення фосфорену молекулою ліпиду DOPC, було вибрано атом Оксигену олійної групи, що утворює подвійний зв'язок з атомом Карбону.

Оптимізований кластер фосфорену розміщувався поблизу ліпідів таким чином, щоб атом Оксигену з $\text{P}=\text{O}$ зв'язку замінив атом Оксигену $\text{C}=\text{O}$ зв'язку олійної групи, після чого вся система була релаксована. Однак, у процесі релаксації відбулася реконструкція зв'язків кисню з кластером, що призвело до повного відштовхування останнього від ліпідів: відстань між киснем і найближчим атомом фосфору збільшилася до $3,2$ Å, що відповідає характерним відстаням для слабкої взаємодії за рахунок сил ван-дер-Ваальса. Енергія зв'язку, яка визначається як $E_b = E_{\text{DOPC}} + P - E_{\text{DOPC}} - E_P$, також мала характерне для ван-дер-ваальсової взаємодії значення $-0,232$ еВ. Якіхось помітних змін у геометричній структурі ліпідів чи кластера не спостерігалося, незважаючи на те, що у крайнього атома фосфору з'явився обірваний зв'язок.

Наступним кроком було перевірити, чи не вплине рівень рН на окиснення фосфорену ліпідом DOPC. Розглядаємо ситуацію, коли нейтральний ліпід поміщається у розчин, що містить частинки фосфорену й характеризується певним рівнем рН. Для цього ми повторили описану процедуру для заряджених $+1e$ (кисле середовище, в якому система віддає негативний заряд H^+) та $-1e$

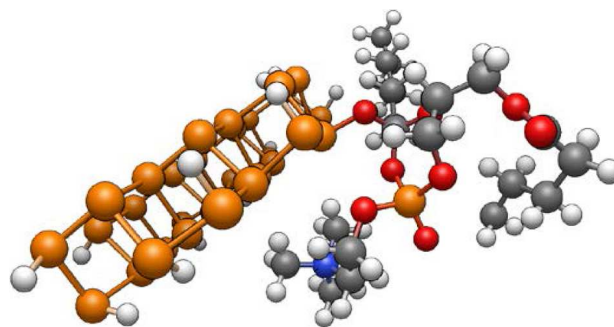


Рис. 5. Схематична структура ліпиду DOPC, зв'язаного з кластером фосфорену. Кольори позначають атоми: коричневий – P, сірий – C, червоний – O, синій – N, білий – H. Видно зв'язок між атомами фосфору й кисню олійної групи. Частина ланцюгів олійної кислоти не показана

(лужне середовище, в якому система віддає позитивний заряд OH^-) систем. Початкове геометричне положення атомів було однакове і таке ж, як і для нейтральної системи. У процесі релаксації виявилось, що лужне середовище не впливає на процес окиснення: у негативно зарядженій системі кластер фосфорену відділився від ліпідів як і у випадку нейтральної системи. Відстань знову виявилася рівною $3,2$ Å, а енергія зв'язку становила $-0,134$ еВ. Однак для позитивно зарядженої системи ситуація кардинально інша. У цьому випадку спостерігається значна деформація ліпідів, в результаті якої один атом кисню з фосфатної групи з'єднується з атомом вуглецю тієї олійної групи, що пов'язана з фосфореном. Зв'язок між атомом кисню й фосфореном зберігається, і його довжина становить $1,793$ Å, що дещо більше, ніж найдовший $\text{P}-\text{O}$ зв'язок фосфатної групи $1,730$ Å. Енергія зв'язку виявляється найнижчою і досягає $-3,6$ еВ, що значно перевищує типові значення для ван-дер-ваальсових зв'язків. Оптимізовану структуру ліпідів DOPC з частинкою фосфорену показано на рис. 5. Для спрощення, частину "хвостів" не показано, однак вони у повній мірі були враховані в розрахунках. З рис. 5 добре видно характерну структуру фосфорену, а також зв'язок між киснем фосфатної та вуглецем олійної групи. Другий "хвіст" залишається незмінним, хоча змінює своє положення відносно інших структурних частин ліпідів.

У процесі дослідження важливо було встановити, чи є такий процес окиснення фосфорену кисневмісною групою ліпідів зворотним. Для цього

ми провели оптимізацію геометрії системи ліпід-фосфорен, виходячи з оптимізованої позитивно зарядженої структури.

Виявилося, що зміна позитивного заряду на нейтральний чи на негативний, не порушує зв'язність системи, хоча вона і суттєво деформується. Головним чином деформація проявляється у переорієнтуванні "хвостів", тоді як зв'язок між фосфатною та олеїною групами залишається у стані з будь-яким зарядом. Слід відмітити, що у випадку перенесення окисованої системи до лужного середовища, де вона отримує заряд $-1e$, енергія зв'язку різко зменшується до $+0,3$ eV, тобто окислення в такій конфігурації з додатковим O-C зв'язком неможливе без зовнішнього впливу, тоді як реакція відновлення потенційно можлива. У нейтральному ж середовищі енергія зв'язку збільшується вдвічі – до $-0,6$ eV, що виключає відновлення фосфорену.

Базуючись на результатах квантово-хімічних розрахунків, можна зробити висновок про те, що механізми підсилення в системі частинка-DOPC можуть мати як хімічну, так і електромагнітну основу, а саме: 1) передача заряду між молекулою й наноструктурою в процесі окислення-відновлення, що стає сильнішим у випадку оптичних збуджень і як результат збільшення дипольного моменту молекули; 2) поява додаткових локальних електромагнітних полів на неоднорідних структурах складної поверхні ліпосом у випадку взаємодії збуджувального світла з електронними станами фосфоренів.

5. Висновки

1. За допомогою коливальної спектроскопії досліджено новий матеріал – кількашаровий (3–5 шарів) фосфорен у вигляді суспензії наночастинок і плівок. Відпрацьована технологія отримання зразків ліпосом з наночастинками фосфоренів на їхній поверхні.

2. Встановлено маркерні смуги фосфоренів у суспензії, оцінено вплив розчинника на ІЧ-спектри фосфоренів і запропоновано очищення фосфоренів від домішок для прецизійних вимірювань.

3. Методом FTIR-спектроскопії досліджено взаємодію фосфорену з модельними мембранами на основі DOPC. Показано, що внаслідок такої взаємодії можна отримати підсилення оптичних сигналів від 1,6 до 4,8 раз, для фосфорену з мен-

шою концентрацією коефіцієнт підсилення більший. Коефіцієнт підсилення в такій системі на порядок більше, ніж для шарів WS_2 та MoS_2 (30%–50%) і більше, ніж для колоїдних частинок срібла для подібної системи (порядку 3).

4. Квантово-хімічні розрахунки показали можливість окиснення-відновлення у випадку модельної молекули DOPC ліпиду на одному шарі фосфорену. Неоднорідний розподіл заряду на поверхні макромолекули ліпиду або ліпосоми може модулювати електронну густину в різних молекулярних групах і частинах шару фосфорену, що призведе до появи локальних полів і, як наслідок, до ефекту перерозподілу оптичного відгуку для ліпосоми поблизу наночастинок.

1. A.H. Khan, S. Ghosh, B. Pradhan, A. Dalui, L.K. Shrestha, S. Acharya, K. Ariga. Two-Dimensional (2D) Nanomaterials towards electrochemical nanoarchitectonics in energy-related applications. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **90**, 627 (2017).
2. A.V. Terebilenko, M.V. Olenchuk, D.O. Mazur, A.S. Nikolenko, V.I. Popenko, G.I. Dovbeshko, O. Bezkrivnyi, T. Sabov, B.M. Romanyuk, V.N. Poroshin, S.V. Ryabukhin, D.M. Volochnyuk, S.V. Kolotilov. Influence of formation temperature on the morphology of MoS_2 and its catalytic properties in the hydrogenation of isomeric bromoquinolines to bromo-1,2,3,4-tetrahydroquinolines. *Dalton Trans.* **54**, 13057 (2025).
3. M.V. Olenchuk, U.K. Afonina, O.P. Gnatyuk, V.V. Strelchuk, A.S. Nikolenko, G.I. Dovbeshko. Heat annealing influences the optical properties of 2D- MoS_2 nanoparticles. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **749**, 1 (2022).
4. G.I. Dovbeshko, U.K. Afonina, M.V. Olenchuk, I.M. Kupchak, O.P. Gnatyuk, G.P. Monastyrskiy, A.S. Nikolenko, H.V. Shevliakova, A.N. Morozovska. Effect of 2D- WS_2 nanoparticles on a local electrical field at a membrane vicinity: Vibrational spectroscopy data. *J. Phys. Chem. C* **128**, 1131 (2024).
5. V. Sorkin, Y. Cai, Z. Ong, G. Zhang, Y.W. Zhang. Recent advances in the study of phosphorene and its nanostructures. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **42**, 1 (2017).
6. S.M. Tan, M. Pumera. Two-dimensional materials on the rocks: Positive and negative role of dopants and impurities in electrochemistry. *ACS Nano* **13**, 2681 (2019).
7. J. Chao, M. Zou, C. Zhang, H. Sun, D. Pan, H. Pei, S. Su, L. Yuwen, C. Fan, L.A. Wang. A MoS_2 -based system for efficient immobilization of hemoglobin and biosensing applications. *Nanotechnology* **26**, 274005 (2015).
8. C.I. Idumah. Phosphorene polymeric nanocomposites for biomedical applications: A review. *Inter. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.* **73** 292 (2024).
9. K.H. Min, K.H. Kim, S.P. Pack. Two-dimensional materials for biosensing: Emerging bio-converged strategies for

- wearable and implantable platforms. *Chemosensors* **13**, 209 (2025).
10. J. Ko, C. Ock, H. Gim, K. Hong, Y. Lee, K.C. Kwon. Two-dimensional materials for artificial sensory devices: Advancing neuromorphic sensing technology. *npj 2D Mater. Appl.* **9**, 35 (2025).
 11. R. Gusmão, Z. Sofer, M. Pumera. Black phosphorus rediscovered: From bulk material to monolayers. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **56**, 8052 (2017).
 12. R.K. Mishra, J. Sarkar, I. Chianella, S. Goel, H.Y. Nezhad. Black phosphorus: The rise of phosphorene in 2D materials applications. *Next Materials* **4**, 100217 (2024).
 13. A. Chalechale, R. Melnik, and Z.L. Miškovic. Modeling of anisotropy effects in phosphorene devices. *Phys. Rev. Appl.* **23**, 064031 (2025).
 14. M.S. Islam, M.T. Islam, M.R. Hossain. Phosphorene: A novel nanomaterial revolutionizing biomedicine. *JCIS Open* **16**, 100123 (2024).
 15. A. Jain, A. McGaughey. Strongly anisotropic in-plane thermal transport in single-layer black phosphorene. *Sci. Rep.* **5**, 8501 (2015).
 16. X. Zhang, Q. Li, B. Xu, B. Wan, J. Yin, X.G. Wan. Tuning carrier mobility of phosphorene nanoribbons by edge passivation and strain. *Phys. Lett. A* **380**, 614 (2016).
 17. L. Kou, C. Chen, S.C. Smith. Phosphorene: fabrication, properties, and applications. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 2794 (2015).
 18. N.M. Latiff, C.C. Mayorga-Martinez, Z. Sofer, A.C. Fisher, M. Pumera. Cytotoxicity of phosphorus allotropes (black, violet, red). *Appl. Mater. Today* **13**, 310 (2018).
 19. M. Qiu, A. Singh, D. Wang, J. Qu, M. Swihart, H. Zhang, P.N. Prasad. Biocompatible and biodegradable inorganic nanostructures for nanomedicine: Silicon and black phosphorus. *Nano Today* **25**, 135 (2019).
 20. J. Ouyang, Y. Deng, W. Chen, Q. Xu, L. Wang, Z. Liu, F. Tang, L. Deng, Y.N. Liu. Marriage of artificial catalase and black phosphorus nanosheets for reinforced photodynamic antitumor therapy. *J. Mater. Chem. B* **6**, 2057 (2018).
 21. J. Liu, P. Du, T. Liu, B.J. Córdova Wong, W. Wang, H. Ju, J. Lei. A black phosphorus/manganese dioxide nanoplatfrom: Oxygen self-supply monitoring, photodynamic therapy enhancement and feedback. *Biomaterials* **192**, 179 (2019).
 22. J. Xie, T. Fan, J.H. Kim, Y. Xu, Y. Wang, W. Liang, L. Qiao, Z. Wu, Q. Liu, W. Hu, N. Yin, L. Yang, L. Liu, J.S. Kim, H. Zhang. Large-area flexible organic solar cells with a robust silver nanowire-polymer composite as transparent top electrode. *Adv. Funct. Mater.* **30**, 1 (2020).
 23. G. Yang, X. Wan, Z. Gu, X. Zeng, J. Tang. Near infrared photothermal-responsive poly(vinyl alcohol)/black phosphorus composite hydrogels with excellent on-demand drug release capacity. *J. Mater. Chem. B* **6**, 1622 (2018).
 24. M.A. Buabaid, E.S.A. Arafa, G. Murtaza, Emerging prospects for nanoparticle-enabled cancer immunotherapy. *J. Immunol. Res.* **2020**, Article ID 9624532 (2020).
 25. X. Shou, Y. Liu, D. Wu, H. Zhang, Y. Zhao, W. Sun, X. Shen. Black phosphorus quantum dots doped multifunctional hydrogel particles for cancer immunotherapy. *Chem. Eng. J.* **408**, 127349 (2021).
 26. Z.L. Shaw, S. Kuriakose, S. Cheeseman, E.L.H. Mayes, A. Murali, Z.Y. Oo, T. Ahmed, N. Tran, K. Boyce, J. Chapman, C.F. McConville, R.J. Crawford, P.D. Taylor, A.J. Christofferson, V.K. Truong, M.J.S. Spencer, A. Elbourne, S. Walia. Broad-spectrum solvent-free layered black phosphorus as a rapid action antimicrobial. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 17340 (2021).
 27. P. Zhang, B. Sun, F. Wu, Q. Zhang, X. Chu, M. Ge, N. Zhou, J. Shen. Wound healing acceleration by antibacterial biodegradable black phosphorus nanosheets loaded with cationic carbon dots. *J. Mater. Sci.* **56**, 6411 (2021).
 28. Ying Teng Yew, Z. Sofer, C.C. Mayorga Martinez, M. Pumera. Black phosphorus nanoparticles as a novel fluorescent sensing platform for nucleic acid detection. *Mater. Chem. Front.* **1**, 1130 (2017).
 29. V. Kumar, J.R. Brent, M. Shorie, H. Kaur, G. Chadha, A.G. Thomas *et al.* Nanostructured aptamer-functionalized black phosphorus sensing platform for label-free detection of myoglobin, a cardiovascular disease biomarker. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 22860 (2016).
 30. W. Chen, J. Ouyang, H. Liu, M. Chen, K. Zeng, J. Sheng, Z. Liu, Y. Han, L. Wang, J. Li, L. Deng, Y.-N. Liu, S. Guo. Black Phosphorus Nanosheet-based drug delivery system for synergistic photodynamic/photothermal/chemotherapy of cancer. *Adv. Mater.* **29**, 1603864 (2017).
 31. E. Kovalska, J. Luxa, T. Hartman, N. Antonatos, P. Shaban, E. Oparin, M. Zhukova, Z. Sofer. Non-aqueous solution-processed phosphorene by controlled low-potential electrochemical exfoliation and thin film preparation. *Nanoscale* **12**, 2638 (2020).
 32. P. Yasaei, B. Kumar, T. Foroozan, C. Wang, M. Asadi, D. Tuschel, J.E. Indacochea, R.F. Klie, A. Salehi-Khojin. High-quality black phosphorus atomic layers by liquid-phase exfoliation. *Adv. Mater.* **27**, 1887 (2015).
 33. M. Bogdanov, K. Pyrshev, S. Yesylevskyy, S. Ryabichko, V. Boiko, P. Ivanchenko, R. Kiyamova, Z. Guan, C. Ramseyer, W. Dowhan. Phospholipid distribution in the cytoplasmic membrane of Gram-negative bacteria is highly asymmetric, dynamic, and cell shape-dependent. *Sci. Adv.* **6** (23), eaaz6333 (2020).
 34. G.I. Dovbeshko, U.K. Afonina, M.V. Olenchuk, I.M. Kupchak, O.P. Gnatyuk, G.P. Monastyrskiy, A.S. Nikolenko, H.V. Shevliakova, A.N. Morozovska. Effect of 2D-WS₂ nanoparticles on a local electrical field at a membrane vicinity: Vibrational spectroscopy data. *J. Phys. Chem. C* **128** (3), 1131 (2023).
 35. G. Monastyrskiy, O. Gnatyuk, I. Gubareni, G. Levchenko, A. Nikolenko, M. Olenchuk, A. Tolochko, I. Kupchak, G. Dovbeshko. MoS₂ 2D nanoparticles as inducers of changes in liposomes formation and their spectroscopic properties. *Low Temp. Phys.* **51** (2), 261 (2025).

36. M. Olenchuk, G. Monastyrskiy, Yu.M. Barabash, O. Gnatyuk, Ie. Gubareni, G. Levchenko, A. Nikolenko, A. Tolochko, I. Kupchak, G. Dovbeshko. The influence of 2D WS₂ nanoparticles on the liposomes formation, morphology and spectral properties. *J. Molecul. Struct.* **1352**, Part 1, 144277 (2025).
37. Z. Guo, H. Zhang, S. Lu, Z. Wang, S. Tang, J. Shao, Z. Sun, H. Xie, H. Wang, X.-F. Yu, P.K. Chu. From black phosphorus to phosphorene: Basic solvent exfoliation, evolution of raman scattering, and applications to ultrafast photonics. *Adv. Funct. Mater.* **25** (45), 6996 (2015).
38. J. Gómez-Pérez, B. Barna, I.Y. Tóth, Z. Kónya, Á. kos Kukovecz. Quantitative tracking of the oxidation of black phosphorus in the few-layer regime. *ACS Omega* **3**, 12482 (2018).
39. GAMESS-US, version 15 JUL 2024 (R2 Patch 1).
40. G.M.J. Barca, C. Bertoni, L. Carrington *et al.* Recent developments in the general atomic and molecular electronic structure system. *J. Chem. Phys.* **152**, Article ID: 154102 (2020).
41. P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch. *Ab initio* calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *J. Phys. Chem.* **98** (45), 11623 (1994).
42. P.J. Hay, W.R. Wadt. *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg/ *J. Chem. Phys.* **82**, 270 (1985).
43. W.R. Wadt, P.J. Hay. *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi. *J. Chem. Phys.* **82**, 284 (1985).
44. P.J. Hay, W.R. Wadt. *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. *J. Chem. Phys.* **82**, 299 (1985).
45. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg. A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **132**, 154104 (2010).

Одержано 25.12.25

*O. Gnatyuk, M. Olenchuk, I. Kupchak,
A. Nikolenko, G. Dovbeshko, E. Kovalska, Z. Sofer*

PHOSPHORENE AS A NEW
MATERIAL FOR SURFACE-ENHANCED INFRARED
SPECTROSCOPY OF CELL MEMBRANES

Phosphorene is a promising two-dimensional (2D) material consisting of a single-layer phosphorus artificially created from layered black phosphorus, which is known to be the most stable allotrope of phosphorus. Phosphorene, similar to graphene-based substrates used in surface-enhanced infrared spectroscopy (SEIRA), is expected to exhibit similar behavior. The results of a SEIRA experiment with a model biological cell membrane, formed on the basis of dioleoylphosphatidylcholine (DOPC) lipids, and deposited onto the surface of several phosphorene layers are presented. The enhancement of the absorption factor by up to 2–4 times was observed without changing the positions of the absorption frequencies of the bands corresponding to the main spectral markers of liposomes, which is comparable to that observed for metallic silver particles. Density functional theory (DFT) calculations of the DOPC-phosphorene system indicate a high reactivity of multilayer phosphorene and a possibility of the rapid, often reversible oxidation and reduction processes depending on the pH of the medium. Taking into account that the optical signal from the membrane is insignificant, this technique can be recommended for the use of two-dimensional phosphorene as SEIRA and SERS substrates for membrane studies.

Keywords: phosphorenes, spectral markers, model membranes, surface-enhanced infrared absorption.