

# SPRÁVA

## o výsledkoch výskumov špecialistov Slovenskej Republiky v Inštitúte Laue-Langevin v Grenobli (Francúzsko) za r. 2021

### CENI – ILL

Institut Laue Langevin (ILL) je medzinárodné výskumné centrum prevádzkujúce popredné svetové zariadenia v oblasti neutrónovej vedy a technológie. Neutróny sa v ILL používajú na výskum mikroskopických štruktúr a dynamiky širokého rozsahu materiálov na molekulárnej, atómovej a jadrovej úrovni. ILL prevádzkuje najintenzívnejší zdroj neutrónov na svete, jadrový reaktor s výkonom 58,3 MW navrhnutý pre vysoký tok neutrónov. Reaktor dodáva neutróny komplexu 40 vysokovýkonných spektrometrov. Samotný zdroj aj komplex spektrometrov sú neustále udržiavané na najvyššom stupni technického stavu a vývoja.

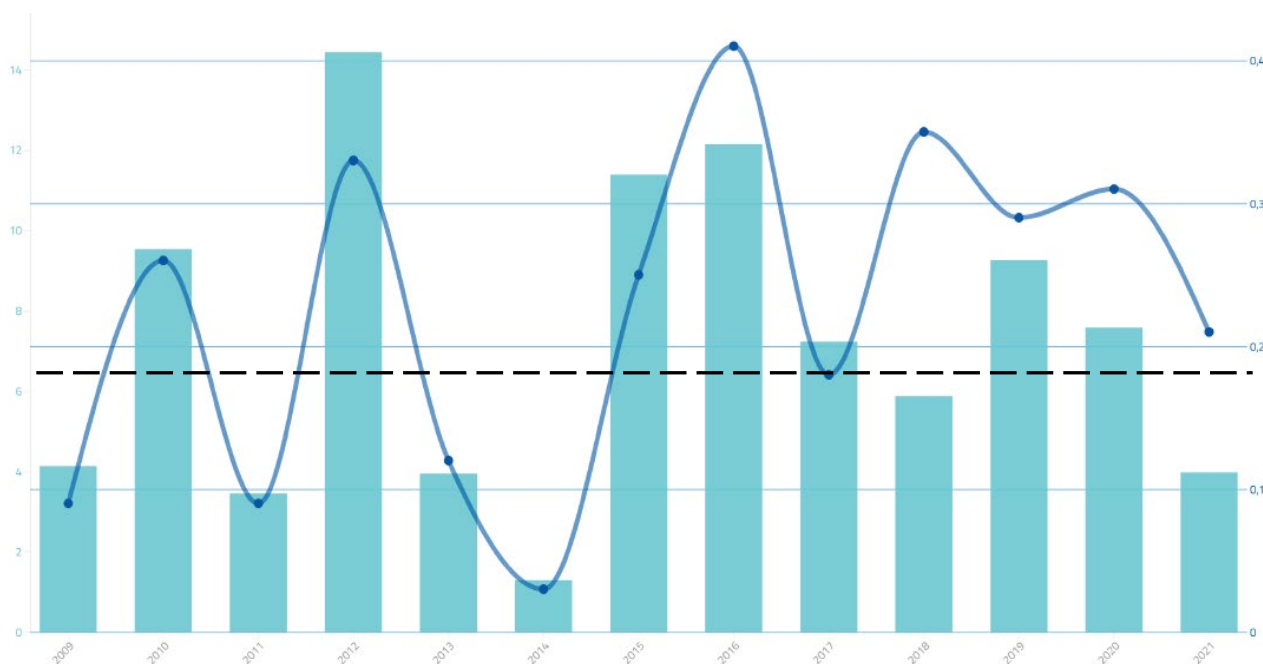
ILL vlastní tri zakladajúce krajiny — Francúzsko, Nemecko a Spojené kráľovstvo, a vedeckými členskými krajinami sú Rakúsko, Belgicko, Česká republika, Dánsko, Taliansko, Poľsko, Slovensko, Španielsko, Švédsko, Švajčiarsko a nedávno aj Slovinsko.

Slovenská republika je vedeckým členom ILL od roku 2009. Počas tohto obdobia slovenskí vedci mali záujem o vedecký výskum v odboroch fyziky, chémie a kryštalografie, biológie, biochémie, výskumu liečiv, materiálového výskumu, inžinierskych vied, ale aj vo vedách o Zemi (mineralógii, geológii), výskume palív a v štúdiu životného prostredia (viď Obr. 1).



Obr. 1: Rozdelenie meracieho času prideleného do roku 2021 špecialistom zo SR podľa vedných disciplín.

V roku 2021 boli uskutočnené dva 62 a 64 dňové cykly reaktora pri jeho výkone ~42 MW a jeden cyklus skrátený na 50 dní pri výkone reaktora zvýšenom na 54 MW. Špecialisti zo SR žiadali prostredníctvom 7 regulárnych návrhov na experimentálne merania v tomto období úhrnom 23 meracích dní, z ktorých bol na základe rozhodnutia expertných komisií ILL vybraný 1 návrh s pridelenými 4 meracími dňami. V pomere k celkovému meraciemu času za rok 2021 predstavuje podiel SR 0,21% (viď Obr. 2). Je nutné podotknúť, že ILL pristúpila v ostatných rokoch k prísnemu dodržiavaniu rozdelenia meracieho času vzhľadom k podielu zakontraktovanému s jednotlivými krajinami. Oficiálny podiel SR je 0,18%. Celkový rozpočet ILL v roku 2021 bol 105,4 M€, do ktorého je Slovensko zmluvne zaviazané sumou 190 k€.



Obr. 2: Počet meracích dní pridelených špecialistom zo SR (stĺpiky) a ich podiel k celkovému meraciemu času (body spojené krivkou) do roku 2021. Prerušovaná čiara znázorňuje oficiálne zakontraktovaný podiel SR.

## Slovenskí špecialisti v ILL 2021

Vzhľadom na celosvetovú pandémiu vyvolanú vírusom SARS-CoV-2 boli experimenty pôvodne plánované na rok 2020 presunuté na rok 2021. V podmienkach stále pretrvávajúcej pandemickej situácii sa začiatkom roku 2021 uskutočňovali experimentálne merania diaľkovo – bez fyzickej prítomnosti špecialistov. Takto boli prevedené aj doplňujúce experimentálne merania projektu začatého ešte v roku 2019 (spolupráca FaF UK v Bratislave a FaF UK v Hradci Králové) 9-13-902: *A complex model of skin lipid barrier from isolated human stratum corneum lipids*. Už za prítomnosti špecialistov boli uskutočnené experimentálne merania projektu preneseného z roku 2020 (FaF UK v Bratislave) 8-02-927: *Phospholipid bilayer of pulmonary surfactant: the effect of lipopolysaccharide and Polymyxin B*. Obidva spomenuté experimentálne návrhy sú súčasťou projektov z oblasti medicíny a farmácie.

Zmluva medzi CENI a ILL umožňuje získať štipendium na doktorandské/post-doktorandské štúdium priamo v ILL. V auguste 2020 (pôvodne plánovaný dátum marec 2020 bol oddialený z dôvodu vzniknutej pandemickej situácii) nastúpil na doktorandské štúdium študent UPJŠ v Košiciach (téma práce: *Neutron scattering on high performance thermoelectric half-Heusler materials*). V rámci tohto štúdia prebehli v roku 2021 experimentálne merania 7-01-568: *Phonon properties of materials for wearable thermoelectric generators*.

## Dosiahnuté výsledky

Za pomoci neutrónov pokračovala v roku 2021 štúdia štruktúrnych zmien v lipidových dvojvrstvách pľúcneho surfaktantu. Výskum súvisí s riešením grantovo podporeného APVV projektu „Pľúcny surfaktant ako modulátor odpovede organizmu na expozíciu endotoxínu: efekty a mechanizmy“, zodp. riešiteľ prof. MUDr. A. Čalkovská, DrSc. (Jesseniova LF UK). Experimenty

za spolupráce vedeckej skupiny prof. Uhríkovej z FaFUK v Bratislave boli vykonané na difraktometri D16 a experimentálne dáta sa momentálne vyhodnocujú. Štúdia si dajú za cieľ prispieť významným spôsobom k objasneniu lokalizácie bakteriálneho endotoxínu (lipopolysacharidu, LPS) v lipidovej dvojvrstve pľúcneho surfaktantu. Experimenty vykonané inými experimentálnymi metódami nedali jednoznačnú odpoveď o vplyve patogénu na hrúbku lipidového filmu pľúcneho surfaktantu, zatiaľčo použitie neutrónov má potenciál tieto odpovede získať.

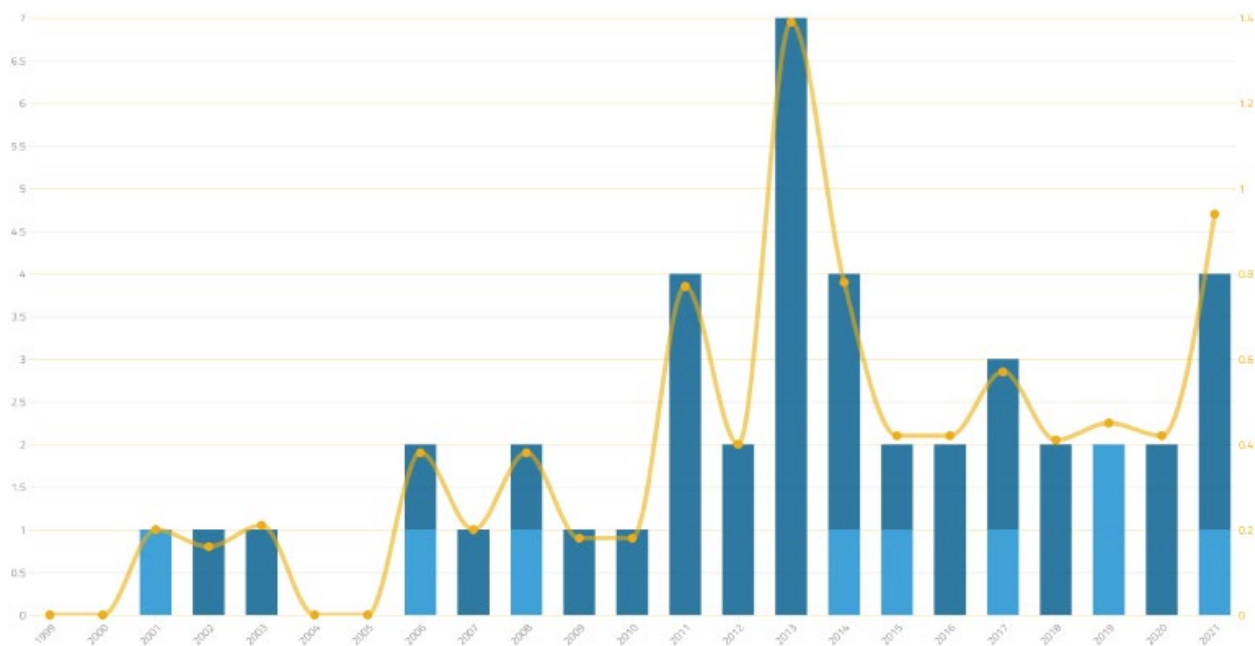
Podobne komplexná štúdia bola rozšírená o merania za pomoci neutrónov na difraktometri D16 v spolupráci s farmaceutickou fakultou Univerzity Karlovej v Hradci Králové. Skúmala sa prítomnosť dlhej fázy v štruktúrnych modeloch bariéry kože, ktorá je predpokladom molekulárnej organizácie dôležitej pre správnu funkciu kože.

Difrakcia neutrónov na difraktometri D20 bola použitá aj pri výskume fyzikálnych vlastností termoelektrických materiálov, so špeciálnym záujmom v nositeľných materiáloch. Nositeľné generátory obnoviteľnej energie (alebo harvestery) sú alternatívou k systémom založeným na batériách a môžu generovať elektrickú energiu až do niekoľkých wattov pre prenosné elektronické zariadenia. Väčšina dnes známych vysokovýkonných TE materiálov sa však skladá z krehkých polovodivých (často toxických) zlúčenín, vďaka čomu je ich použitie pre nositeľné zariadenia nepohodlné. V tomto ohľade je zaujímavý nedávno objavený TE materiál Ag<sub>2</sub>S. Vyšetrenie hustôt fonónových stavov v systémoch Ag<sub>2</sub>S/Se/Te bolo v roku 2021 uskutočnené na neutrónovom spektrometri PANTHER. Analyzované údaje potvrdzujú, že prídanie Te do matrice Ag<sub>2</sub>S stabilizuje kubickú β-štruktúru a vedie k výraznej Ag<sup>+</sup> iónovej difúzii. Tam, kde je prídanie Se v prospech ortorombickej – monoklinickej premeny, vedie nadbytok Te ku kubickej fáze a bežná adícia Se/Te spôsobuje ortorombicko – kubickú premenu. Tieto zistenia inšpirovali k ďalšiemu štúdiu štruktúry Ag<sub>2</sub>S/Se/Te prostredníctvom rozptylu synchrotrónového žiarenia a kalorimetrii.

Výskum sa zamerail aj na odhalenie vplyvu fyzikálno-chemických vlastností vodného prostredia (množstvo železa, pH, teplota syntézy) na štruktúru organického a anorganického magnetoferitínu pomocou rôznych komplementárnych techník a metódy rozptylu neutrónov pod malými uhlami. Tieto štúdie objasňujú, do akej miery je možné optimalizovať štruktúru magnetoferitínu, pokiaľ ide o koncentráciu železa a štruktúrnu stabilitu. Štúdia ukázala, že redoxný potenciál železných fáz vo vodnom prostredí magnetoferitínu otvára široké spektrum možností v biomedicínskej, forenznej, nanotechnológii alebo environmentálnej praxi.

Vďaka prispôbenej povrchovej úprave magnetických častíc predstavujú ich kompozity s tekutými kryštálmi stabilné systémy, preto sa študujú také feromagnetické zmesi, ktoré obsahujú anizotropné zhluky mezogén-hybridizovaných nanočastíc kobaltového feritu rozptýlených v tekutom kryštáli rôznymi experimentálnymi metódami - magnetizačné merania, malouhlový rozptyl RTG žiarenia (SAXS), resp neutrónov (SANS) a meranie kapacity. Tieto merania odhaľujú nemonotónne závislosti magnetizačných kriviek a Freederickszových prechodov v závislosti od koncentrácie magnetických nanočastíc. Tieto experimentálne údaje možno vysvetliť tvorbou zhlukov, ktorých štruktúry boli určené meraniami SAXS a SANS. Ďalšie merania týchto materiálov pomocou SANS sa uskutočnili pre rôzne intenzity magnetického poľa, aby sa získali informácie o orientácii molekúl tekutých kryštálov a zhlukov magnetických nanočastíc. Ukázalo sa, že takéto hybridné materiály ponúkajú nové možnosti použitia vďaka tomu, že je možné vyladiť ich vlastnosti, teda spomínanú citlivosť na vonkajšie magnetické polia.

Získané výsledky sú pripravované a priebežne publikované vo vedeckých časopisoch a prezentované na domácich a medzinárodných konferenciách v súlade so zoznamom uvedeným nižšie (viď aj Obr. 3).



Obr. 3: Počet publikácií výsledkov špecialistov zo SR získaných za pomoci inštrumentálnej bázy ILL (stĺpiky) a ich podiel k celkovému počtu publikácií ILL (body spojené krivkou) do roku 2021.

## Ciele na rok 2022

V spojitosti s dlhodobou plánovanými prácami na modernizácii reaktora je v prípade priaznivého postupu týchto prác naplánovaný na rok 2022 len jeden krátky reaktorový cyklus na konci roka.

V problematike štúdia pľúcneho surfaktantu je cieľom dokončiť analýzu už nameraných experimentálnych dát a v prípade možnosti pokračovať v meraniach pre štúdium interakcií s molekulami antivirotik v súlade so zámerom grantovo podporených projektov riešených na FaF UK.

V oblasti materiálového výskumu termoelektrických materiálov je cieľom dokončiť analýzu údajov z predchádzajúcich meraní na spektrometri PANTHER, podporiť výsledky výpočtami DFT a MD, zmerať parametre TE nad izbovou teplotou, vyriešiť fázové prechody systému Ag<sub>2</sub>S/Se/Te pomocou difrakcie RTG žiarenia. Získané výsledky budú opublikované vo vedeckej literatúre a spracované v dizertačnej práci. Študijný pobyt v ILL bude zakončený v auguste 2022.

Pokračujúcim cieľom bude získať prehľadujúce informácie o štruktúrnych efektoch v magnetických kvapalinách v externých magnetických a elektrických poliach. Okrem štandardnej magnetickej kvapaliny na báze magnetických nanočastíc a transformátorového oleja, bude záujem orientovaný na hybridné nanokvapaliny pozostávajúce z dvoch disperzných fáz, a to fullerénu a nanočastíc oxidov železa. Cieľom bude zistiť ich kolektívne správanie a štruktúrne usporiadanie v dôsledku pôsobenia elektrických a magnetických síl. V súvislosti s týmto cieľom budú pripravené experimentálne návrhy a žiadosti o merací čas na zariadeniach D33, D11, FIGARO.

Spolupráca bude zameraná aj na výskum textilných nanomateriálov. Pre celkovú charakterizáciu pripravených modifikovaných textilných vlákien nanočasticami je potrebné použitie čo najrôznejších experimentálnych techník. Metóda SANS bude preto použitá ako doplnková metodika k SEM, AFM a TEM pre štúdium homogenity rôznych typov a koncentrácií inkorporovaných nanočastíc a ich depozícií na vláknach v celkovom objeme pre budúcu generáciu multifunkčných textílií.

## Publikačné výstupy:

### A. Publikácie výsledkov v medzinárodných odborných časopisoch

1. Kučerka N., Ermakova E., Dushanov E., Kholmurodov K.T., Kurakin S., Želinská K., Uhríková D.; Cation-zwitterionic lipid interactions are governed by the lateral area per lipid. *Langmuir* 37 (2021) 278-288.
2. Lacková V., Schroer M.A., Honecker D., Hähsler M., Vargová H., Zakutanská K., Behrens S., Kováč J, Svergun D.I., Kopčanský P., Tomašovičová N., Clustering in ferronematics—The effect of magnetic collective ordering, *iScience*, Volume 24, Issue 12 (2021) 103493.
3. Balejíčková L, Saksl K, Kováč J, Martel A, Garamus VM, Avdeev MV, Petrenko VI, Almásy L, Kopčanský P. The Impact of Redox, Hydrolysis and Dehydration Chemistry on the Structural and Magnetic Properties of Magnetoferritin Prepared in Variable Thermal Conditions. *Molecules*. 2021; 26(22):6960.
4. Klacsová M., Bóta A., Westh P., Funari S.S., Uhríková D., Balgavý P.: Thermodynamic and structural study of DMPC-alkanol systems. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 23 (2021) 8598 – 8606
5. Královič- Kanjaková N., Hubčík L., Búcsi A., Klacsová M., Combet S., Teixeira J., Martínez J.C., Uhríková D.: Calcium mediated DNA binding in non-lamellar structures formed by DOPG/glycerol monooleate. *Chem. Phys. Lipids* 239 (2021) 105118: 1 – 12

### B. Práce vydané vo forme preprintov a v nekarentovaných časopisoch

1. Uhríková D.: Phospholipid bilayers in model membranes and drug delivery systems: from physics to pharmacy. *Eur. Pharm. J.* 68 (2021) 66 – 71, publikovaná pozvaná prednáška, 38. Technologické dni, September 9-10, Bratislava
2. P. Pullmannova, E. Ermakova, N. Kučerka, V. Sommerova, A complex model of skin lipid barrier from isolated human stratum corneum lipids. *ILL experimental report*.

### C. Práce prezentované na rôznych medzinárodných konferenciách

1. N. Kučerka, E. Ermakova, E. Dushanov, K.T. Kholmurodov, S. Kurakin, K.Želinská, and D. Uhríková; Cation–zwitterionic lipid interactions are governed by the lateral area per lipid. 7th European Joint Theoretical/Experimental Meeting on Membranes, Graz, Austria, April 7-9, 2021, (poster). *Book of Abstracts* p. 80
2. M. Klacsová, Bóta A., Westh P., S.S. Funari, Uhríková D., P. Balgavý: DMPC-CnOH system: Thermodynamic and structural behaviours. 7th European Joint Theoretical/Experimental Meeting on Membranes, Graz, Austria, April 7-9, 2021, (poster). *Book of Abstracts* p. 54
3. L. Hubčík, N. Královič, Z. Stašková, D. Uhríková: Effect of lipopolysaccharide and Polymyxin B on membrane fluidity of pulmonary surfactant model systems. 7th European Joint Theoretical/Experimental Meeting on Membranes, Graz, Austria, April 7-9, 2021, (poster). *Book of Abstracts* p. 93
4. D. Uhríková, G. Liskayová, L. Hubčík, F. Devínsky, J.C. Martínez: Relevance of cubic phases in DNA delivery. 7th European Joint Theoretical/Experimental Meeting on Membranes, Graz, Austria, April 7-9, 2021, (poster). *Book of Abstracts* p. 102
5. N. Královič Kanjaková, S. Combet, J. Teixeira, A. Čalkovská, J.C. Martínez, D. Uhríková: Does meconium affect the structure of pulmonary surfactant? 7th European Joint

Theoretical/Experimental Meeting on Membranes, Graz, Austria, April 7-9, 2021, (poster).  
Book of Abstracts p. 123

6. N. Kučerka: Revealing the interactions in conformational diseases modeling membranes by neutron scattering, 4th International Summer School and Workshop "Complex and Magnetic Soft Matter Systems: Physico-Mechanical Properties and Structure", Timisoara, Romania, Google Meet: April 23, 2021.
7. D. Uhríková, N. Královič-Kanjaková, L. Hubčík, A. Čalkovská, M. Kolomazník, S. Combet, J. Texeira, J.C. Martínez: Structural changes of pulmonary surfactant induced by endotoxin and Polymyxin B: SAXS and SANS. 4th International Summer School and Workshop "Complex and Magnetic Soft Matter Systems: Physico-Mechanical Properties and Structure", Timisoara, Romania, Google Meet: April 23, 2021. CMSMS 2021 Book of Abstracts, p. 56-57 (invited)
8. N. Kučerka: Perspectives of Neutrons in Studying the Biophysics of Membranes, 4th Autumn School on Physics of Advanced Materials (PAMS4), Sant Feliu de Guixols, Costa Brava, Spain, September 24-30, 2021 (invited).
9. N. Kučerka: Interactions in the pre-AD mimicking model membranes, 13th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM13), Sant Feliu de Guixols, Costa Brava, Spain, September 24-30, 2021 (plenary).
10. M. Karpets, M. Rajnak, D. Honecker, V. Petrenko, A. Feoktystov, M. Timko, P. Kopčanský: Investigation of structural and magnetic changes in transformer oil based ferrofluids induced by electric field. 725. WE-Heraeus-Seminar "Magnetic Small Angle Neutron Scattering – from Nanoscale Magnetism to Long-Range Magnetic Structures", Germany, 31 May - 03 June 2021 (poster, online).
11. M. Karpets. School HERCULES 2021 "Higher European Research Course For Users Of Large Experimental Systems" (Grenoble, France, 22 February - 26 March, 2021) – online. Poster: M. Karpets, M. Rajnak, P. Kopcansky, M. Timko, K. Paulovicova, I. Gapon, T. Tropin, L. Bulavin: SANS, neutron and X ray reflectometry investigations of nanomaterials.

#### **D. Práce prijaté resp. zaslané do medzinárodných odborných časopisov**

1. Karpets, M.; Rajnak, M.; Petrenko, V. I.; Gapon I.; Avdeev, M. V.; Bulavin, L.; Timko, M.; Kopcansky, P. Electric field-induced assembly of magnetic nanoparticles from dielectric ferrofluids on planar interface. Journal of Molecular Liquids, under revision

**Správu vypracoval:**



**Mgr. Norbert Kučerka, DrSc.  
Akademický garant SR v konzorciu CENI  
KFChL FaFUK v Bratislave**