УДК 544.72.023.2:547.551.1:544.225.22;535.323

https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2024.75.127

Юлія СТЕЦІВ, Михайло ЯЦИШИН, Олександр РЕШЕТНЯК

ОПТИЧНІ ПАРАМЕТРИ ПЛІВОК ПОЛІАНІЛІНУ НА ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНОМУ СУБСТРАТІ

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна e-mail: yuliia.stetsiv@lnu.edu.ua

Плівки поліаніліну (ПАн), доповані цитратною кислотою, на поліетилентерефталатному субстраті синтезовано шляхом хімічної окиснювальної полімеризації з використанням амоній пероксидисульфату як окисника. Оптичну спектроскопію використано для проведення комплексного аналізу синтезованих матеріалів з метою оцінки оптичних параметрів, таких як коефіцієнт поглинання (а), ширина забороненої зони (E_g), енергія Урбаха (E_u), коефіцієнт екстинкції (k), глибина проникнення шару (δ) та показник заломлення (n). Досліджено вплив товщини плівок ПАн на оптичні властивості отриманих матеріалів. З'ясовано, що ширина забороненої зони прямого дозволеного переходу ПАн зменшується зі збільшенням товщини осаджених плівок ПАн.

Розраховано значення показника заломлення плівок ПАн і порівняно ці результати зі значеннями, які отримали за результатами експерименту.

Keywords: поліанілін, плівки, ширина забороненої зони.

Вступ

Одним із найбільш досліджуваних електропровідних полімерів є поліанілін (ПАн), властивості якого залежать від його ступенів окиснення, допування, природи допанта, структури та морфології частинок тощо [1–2]. Це у поєднанні з низькою вартістю мономера аніліну, окисно-відновною оборотністю, багатобарвністю, екологічною стабільністю робить ПАн перспективним матеріалом для багатьох застосувань. Поліанілін може існувати як мінімум у шести різних формах-станах, що відрізняються ступенем окиснення та станом допування [2]. Сукупність важливих фізико-хімічних властивостей ПАн, зумовлених його структурою, робить його унікальним полімером для досліджень і можливих застосувань. Зокрема, ПАн використовують як матеріал для сенсорів, суперконденсаторів, пристроїв накопичення енергії, інгібіторів корозії, сонячних елементів, екранування електромагнітного випромінювання, сорбентів тощо [3–4].

Дослідження фізико-хімічних властивостей матеріалів відіграє важливу роль, бо за допомогою цих знань можна спрогнозувати можливості їхнього потенційного застосування. З цією метою зазвичай розглядають електричні, оптичні, структурні характеристики синтезованих матеріалів. Інтерес до застосування ПАн мотивує дослідників вивчати його оптичні властивості. Вимірювання оптичного поглинання можна використовувати для отримання інформації про різні форми-стани ПАн, оптичні властивості ПАн, досліджуючи його можливі використання в оптоелектронних пристроях. Однак порошкоподібний стан ПАн накладає певні особливості на його використання та дослідження. Одним зі способів поліпшення властивостей ПАн і розширення меж застосування є його осадження на полімерні підкладки-матриці, серед яких і поліетилентерефталат (ПЕТ) [5].

Мета нашої праці – дослідити оптичні властивості плівок ПАн різної товщини, нанесених *in situ* на поліетилентерефталатний субстрат, використовуючи цитратну кислоту як допант.

2. Матеріали та методики дослідження

Анілін (Ан) 99,5 %, амоній пероксидисульфат (АПС) ≥98 % і цитратну кислоту (ЦК) 99,5 % придбано в Sigma-Aldrich. Як полімерний субстрат використовували комерційний поліетилентерефталат (ПЕТ), розміром 4×5 см, товщиною ~70 мкм та ступенем кристалічності ~70 %. Тонкі плівки ПАн на ПЕТ субстраті синтезували хімічним окисненням аніліну АПС *in situ* на ПЕТ субстраті у водному розчині ЦК, відповідно до методики, описаної в [5]. Товщину плівки ПАн варіювали шляхом різної кількості експозицій (1–3) зразків у полімеризаційному розчині за однакових умов. Спектри поглинання плівок ПАн, нанесених на ПЕТ, реєстрували за допомогою спектрофотометра Cadas 100 (діапазон довжин хвиль 300–900 нм, роздільна здатність сканування 10 нм) стосовно ПЕТ субстратів.

Товщину (*l*, нм) плівок ПАн розраховували, використовуючи електронні спектри, за співвідношенням [6]

$$l = 185 \times (A_{400}), \tag{1}$$

де A₄₀₀ – абсорбція плівки ПАн при довжині хвилі 400 нм.

2.2. Визначення оптичних параметрів плівок поліаніліну

Оптичні параметри плівок ПАн визначали зі спектрів оптичного поглинання, використовуючи такі співвідношення:

коефіцієнт поглинання (
$$\alpha$$
, см⁻¹) [7]: $\alpha = \frac{2,303 \cdot A}{l}$; (2)

коефіцієнт екстинкції (k) [8]:
$$k = \frac{\alpha \cdot \lambda}{4\pi}$$
; (3)

енергія забороненої зони (E_g , eB) [9]: $(\alpha hv) = c(hv - E_g)^{\gamma}$; (4)

енергія Урбаха (
$$E_u$$
, eB) [10]: $\alpha(v) = \alpha_0 exp(hv/E_u)$; (5)

параметр крутизни (
$$\sigma_s$$
) [11]: $\sigma_s = \frac{k_B T}{E_u}$; (6)

глибина проникнення (
$$\delta$$
) [12]: $\delta = \frac{1}{a}$; (7)

кількість атомів Карбону в кластері (N) [13]:
$$E_g = \frac{34,3}{\sqrt{N}};$$
 (8)

кількість карбонових гексагональних кілець у кластері (М) [14]:

$$E_g = 2|-2,9|M^{-0,5}, (9)$$

де l – товщина плівки, см; A – поглинання; c – константа, яка залежить від природи оптичних переходів; γ – константа, яка залежить від типу оптичного електронного переходу; v – частота випромінювання; h – постійна Планка; α_0 – константа; T – температура, К; k_B – постійна Больцмана.

Для визначення взаємозв'язку показника заломлення (n) та оптичної ширини забороненої зони ми використали низку відомих емпіричних співвідношень [15-16], значення яких записано у табл. 3:

співвідношення Moss (*M*): $E_g n^4 = 95$; (10)

співвідношення Ravindra (*R*): $n^4 = \frac{108}{r}$; (11)

співвідношення Ravindra-Gupta
$$(R-G)$$
: $n = 4,084 - 0,62 E_g$; (12)

співвідношення Herve-Vandamme (*H-V*):
$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{13.6}{E_g + 3.47}\right)^2};$$
 (13)

співвідношення Reddy-Ahammed (*R-A*):
$$n = \left(\frac{154}{E_g - 0.365}\right)^{1/4}$$
; (14)

співвідношення Kumar-Singh (*K-S*):
$$n = \frac{3,3668}{E_g^{0,32234}};$$
 (15)

співвідношення Annani (*A*): $n = 3, 4 - 0, 2E_{g_{i}}$ (16)(17)

співвідношення Duffy-Reddy (*D-R*): $n=-\ln(0.027 E_{e})$.

Розрахункові значення *п* для плівок ПАн отримано за формулою [17]

$$n = \frac{(1+R)}{(1-R)} + \sqrt{\left(\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2\right)}.$$
 (18)

Тут k – коефіцієнт екстинкції; R – коефіцієнт відбиття (обчислювали за значеннями оптичного поглинання (A) і коефіцієнта пропускання (T) [18]: R = 1 - 1 $A - T; T = 10^{-A}$).

3. Результати досліджень та обговорення

Спектри поглинання плівок ПАн, синтезованих на ПЕТ субстраті, зображено на рис. 1. Зокрема, на електронних спектрах ПАн (див. рис. 1) наявні три характеристичні смуги з максимумами при ~340, 420 та 840 нм, які зумовлені π-π*, полярон- π^* та π -полярон переходами, відповідно [6, 19–20]. З рис. 1 бачимо, що край поглинання зростає зі збільшенням товщини плівки ПАн. Це пов'язано зі збільшенням спряжених ненасичених зв'язків [21]. Також простежується синій зсув максимуму поглинання від 840 до ~770 нм (див. рис. 1), що свідчить про утворення ПАн з вищим ступенем окиснення [22].

Енергію забороненої зони тонких плівок ПАн, нанесених на ПЕТ субстрат, отримано графічно з залежності $(\alpha hv)^{1/2} - hv$ (див. рис. 2), екстраполюючи прямолінійну ділянку до $(\alpha hv)^{1/2}=0$, де E_g – точка перетину з віссю X [9]. Обернена величина нахилу лінійної ділянки залежності lna-hv (див. вставка рис. 2) дає значення E_u [21]. Значення E_g та E_u плівок ПАн, синтезованих на ПЕТ субстраті, наведено в табл. 1.

Аналіз отриманих даних підтвердив (див. табл. 1), що оптична ширина забороненої зони зменшується зі збільшенням товщини плівок ПАн на ПЕТ субстраті. Зменшення Eg із збільшенням товщини плівки ПАн можна пояснити зростанням структурного розладу, що підтверджено збільшенням енергії Урбаха. Зсув краю поглинання (або зменшення хвоста смуги краю поглинання), ймовірно, пов'язаний із кон'югацією ароматичних кілець у вуглецеві кластери, які характеризуються великою кількістю носіїв заряду. Це зумовлює утворення низькоенергетичних станів, що призводить до зменшення оптичної ширини забороненої зони [24]. Розмір цих кластерів збільшується зі збільшенням кількості карбонових гексагональних кілець (див. табл. 1).



Рис. 1. Абсорбційні спектри зразків ПЕТ/ПАн. Товщина плівки ПАн, нм: *1* – 76; *2* – 156; *3* – 270.

Fig. 1. Absorbance spectra of PET/PAn samples. PAn film thickness, nm: l - 76; 2 - 156; 3 - 270.



Рис. 2. Графік Тауца: *αhv* як функція енергії фотона для зразків ПЕТ/ПАн. Товщина плівки ПАн, нм: *1* – 76; *2* – 156; *3* – 270. Вставка: залежність Іпα від енергії фотона.

Fig. 2. Tauc plot: ahv as a function of photon energy for PET/PAn samples. PAn film thickness, nm: 1 - 76; 2 - 156; 3 - 270. Inset: dependence of lna on photon energy.

Таблиця 1

Вплив товщини плівки ПАн на оптоелектронні параметри

Table 1

l±10 %, нм	Eg, eB	Eu, eB	σ	Ν	Μ
76	2,45	0,57	0,045	196	7,4
156	2,32	0,84	0,031	219	7,8
270	2,04	2,24	0,012	283	8,9

The influence of the thickness of the PAn film on the optoelectronic parameters

З табл. 1 бачимо, що значення параметра крутизни (σ), який характеризує розширення краю оптичного поглинання через електрон-фононної або екситонфононної взаємодії [25], зменшується зі збільшенням товщини плівки ПАн.

На рис. 3 показано залежність δ від довжини хвилі. Як видно з рис. 3, глибина проникнення для всіх зразків зменшується зі збільшенням товщини плівки ПАн. Це свідчить про те, що ефективна дистанція проникнення електромагнітних хвиль збільшується. Отже, матеріал стає більш непрозорим і поглинає електромагнітне випромінювання.



Рис. 3. Залежність глибини проникнення зразків ПЕТ/ПАн від довжини хвилі. Товщина плівки ПАн, нм: 1 – 76; 2 – 156; 3 – 270.

Fig. 3. Dependence of the skin depth of PET/PAn samples on the wavelength. PAn film thickness, nm: 1-76; 2-156; 3-270.

Використовуючи вищенаведені рівняння (10–18), ми виконали розрахунок показників заломлення тонких плівок ПАн на ПЕТ субстратах, значення яких записано у табл. 2.

Як видно з результатів табл. 2, значення показника заломлення, отримані зі співвідношення Редді-Ахаммед (R-A), є найвищими, тоді як значення n, отримані з співвідношення Мосса (M), найнижчі для всіх синтезованих зразків. Крім того, значення n зростає зі збільшенням товщини плівки ПАн (див. табл. 2). З даних табл. 2 видно, що значення коефіцієнтів заломлення плівок ПАн, розраховані за

співвідношеннями Равіндра, практично наближаються до експериментальних. Інші співвідношення продемонстрували дещо більші відхилення порівняно з експериментальними значеннями (див. табл. 2).

Таблиця 2

Значення показників заломлення плівок ПАн, розрахованих із різних співвідношень

Table 2

The value	es of refra	active indi	ices of thi	n films of	PAn, calo	culated us	sing differ	ent ratios	3
IAн)±10 %, нм			Зн	ачення по	жазника з	валомлени	ня (n)		
	М	D	PC	$D \Lambda$	U V	VS	4	DP	Doon

1(1111)=10 /0, 100	M	R	R-G	R-A	H-V	K-S	A	D-R	Розрах.
76	2,495	2,577	2,565	2,932	2,932	2,506	2,522	2,716	2,579
156	2,530	2,612	2,646	2,979	2,553	2,567	2,936	2,770	2,604
270	2,612	2,697	2,819	3,097	2,663	2,676	2,992	2,899	2,702

Одержані результати добре корелюють із даними оприлюдненими в працях [26–28].

Висновки

Тонкі плівки поліаніліну на поліетилентерефталатному субстраті отримано хімічним окисненням аніліну *in situ* з використанням ЦК як допанта. Досліджено вплив товщини плівок ПАн на їхні оптоелектронні параметри. Оцінено енергію забороненої зони для синтезованих зразків і з'ясовано, що ширина забороненої зони зменшується зі збільшенням товщини плівок ПАн, осаджених на ПЕТ субстраті. Підтверджено, що енергія забороненої зони плівок ПАн, розрахована за допомогою методів Тауца, перебуває в діапазоні 2,45–2,04 еВ для плівок товщиною 76–270 нм, відповідно. Тоді як показник заломлення плівок ПАн зростає зі збільшенням їхньої товщини.

Подані у цій статті результати досліджень отримано за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (№ державної реєстрації 0123U101857 держбюджетної теми «Фізико-хімія функціональних наноматеріалів для електрохімічних систем»).

This work was partly supported by the Simons Foundation (Award ID: 1290588).

ЛІТЕРАТУРА

- Wadatkar N.S., Waghuley S.A. Characterizing the electro-optical properties of polyaniline/poly(vinyl acetate) composite films as-synthesized through chemical route. Results Surf. Interfaces. 2021. Vol. 4. P. 100016. https://doi.org/10.1016/j.rsurfi.2021. 100016.
- Giri H., Dowell T.J., Almtiri M. et al. Chapter Polyaniline derivatives and their applications / Polyaniline – From Synthesis to Practical Applications. 2023. P. 1–30. htps://doi.org/ 10.5772/intechopen.1001940.
- Sharma N., Singh A., Kumar N. et al. A review on polyaniline and its composites: from synthesis to properties and progressive applications. J. Mater. Sci. 2024. Vol. 59. P. 6206– 6244. htps://doi.org/10.1007/s10853-024-09562-z.

1/T

- Majeed A.H., Mohammed L.A., Hammoodi O.G. et al. A Review on Polyaniline: Synthesis, Properties, Nanocomposites, and Electrochemical Applications. Int. J. Polym. Sci. 2022. P. 1–19. https://doi.org/10.1155/2022/9047554.
- Stetsiv Yu.Â., Yatsyshyn M.M., Nykypanchuk D. et al. Characterization of polyaniline thin films prepared on polyethylene terephthalate substrate. Polym. Bull. 2021. Vol. 78. P. 6251– 6265. https://doi.org/10.1007/s00289-020-03426-7.
- Shishkanova T.V., Matějka P., Král V. et al. Optimization of the thickness of a conducting polymer, polyaniline, deposited on the surface of poly(vinyl chloride) membranes: a new way to improve their potentiometric response. Anal. Chim. Acta. 2008. Vol. 624(2). P. 238– 246. https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.07.001.
- Kolhar P., Sannakki B., Verma M.et al. Synthesis, Characterization and Investigation of Optical and Electrical Properties of Polyaniline/Nickel Ferrite Composites. Nanomaterials. 2023. Vol. 13(15). P. 2223. https://doi.org/10.3390/nano13152223.
- Thakur Y.S., Acharya A.D., Sharma S. et al. Reinforcement of V₂O₅ nanoparticle in polyaniline to improve the optical and UV-shielding properties. Results Opt. 2023. Vol. 11(1). P. 100400. https://doi.org/10.1016/j.rio.2023.100400.
- Atta A., Abdelhamied M.M., Abdelreheem A.M. et al. Berber Flexible Methyl Cellulose/Polyaniline/Silver Composite Films with Enhanced Linear and Nonlinear Optical Properties. Polymers. 2021. Vol. 13(8). P. 1228. https://doi.org/10.3390/polym13081225.
- Al-Hada N.M., Al-Ghaili A.M., Baqer A.A. et al. Radiation-induced synthesis, electrical and optical characterization of conducting polyaniline of PANI/PVA composites. Mater. Sci. Eng. B. 2020. Vol. 261. P. 114758. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114758.
- Kahouli K., Kharrat A.B.J., Chaabouni S. Optical properties analysis of the new (C₉H₁₄N)₃BiCl₆ compound by UV-visible measurements. Indian J. Phys. 2021. Vol. 95(12). P. 2797. https://doi.org/10.1007/s12648-020-01942-w.
- 12. *Bijwe D.R., Yawale S.S., Kumbharkhane A.C. et al.* Complex dielectric behavior of doped polyaniline conducting polymer at microwave frequencies using time domain reflectometry. Rev. Mex. Fis. 2019. Vol. 65. P. 590–600. https://doi.org/10.31349/revmexfis.65.590.
- Gupta S., Choudhary D., Sarma A. Study of Carbonaceous Clusters in Irradiated Polycarbonate with UV-vis Spectroscopy. J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 2000. Vol. 38(12). P. 1589–1594. https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(20000615)38: 12<1589::AID-POLB30>3.0.CO;2-K.
- Kumar R., Ali S.A., Mahur A.K. et al. Study of optical band gap and carbonaceous clusters in swift heavy ion irradiated polymers with UV–Vis spectroscopy. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. 2008. Vol. 266. P. 1788–1792. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2008. 01.010.
- 15. *Sharma E., Sharmahy P.* Applicability of different models of energy bandgap and refractive index for chalcogenide thin films. Mater. Today: Proc. 2020. Vol. 28. P. 92–95. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.342.
- 16. *Gomaa H.M., Yahia I.S., Zahran H.Y.* Correlation between the static refractive index and the optical bandgap: Review and new empirical approach. Physica B. 2021. Vol. 620. P. 413246. https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.413246.
- 17. *Cabuk M., Gündüz B.* Change of optoelectronic parameters of the boric acid-doped polyaniline conducting polymer with concentration. Appl. Surf. Sci. 2017. Vol. 532. P. 263–269. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.05.008.
- Muhammad F.F., Aziz S.B., Hussein S.A. Effect of the dopant salt on the optical parameters of PVA:NaNO₃ solid polymer electrolyte. J. Mater. Sci: Mater. Electron. 2015. Vol. 26. P. 521–529. https://doi.org/10.1007/s10854-014-2430-0.

- Beygisangchin M., Rashid S.A., Shafie S. et al. Polyaniline Synthesized by Different Dopants for Fluorene Detection via Photoluminescence Spectroscopy. Materials. 2021. Vol. 14. P. 7382. https://doi.org/10.3390/ma14237382.
- Zhaob Z., Zhoub J., Xiao H. et al. Creation of polyaniline-coated polyester fabrics with conductive, electrothermal and energy-storage properties via micro-dissolution method. Mater. Today Commun. 2020. Vol. 24. P. 101042. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020. 101042.
- Saravanan S., Anantharaman M.R., Venkatachalam S. et al. Studies on the optical band gap and cluster size of the polyaniline thin films irradiated with swift heavy Si ions. Vacuum. 2008. Vol. 82. P. 56–60. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2007.03.008.
- Jin Z., Su Y., Duan Y. An improved optical pH sensor based on polyaniline. Sensor. Actuat. B-Chem. 2000. Vol. 71(1–2). P. 118–122. https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00597-9.
- Goktas H., Demircioglu Z., Sel K. et al. The optical properties of plasma polymerized polyaniline thin films. Thin Solid Films. 2013. Vol. 548. P. 81–85. https://doi.org/10.1016/ j.tsf.2013.09.013.
- Atta A., Abdel–Galil. A. Improved surface properties of PTFE polymer films using broad ion source. Indian J. Pure Appl. Phys. 2016. Vol. 54(9). P. 551–556.
- 25. *Matin R., Bhuiyan A.H.* Infrared and ultraviolet–visible spectroscopic analyses of plasma polymerized 2,6 diethylaniline thin films. Thin Solid Films. 2013. Vol. 534. P. 100–106. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.02.001.
- Stetsiv Yu.A., Yatsyshyn M.M., Reshetnyak O.V. Energy band gap and the refractive index of polyaniline. Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci. 2022. Vol. 70. P. 26–42. https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2022.70.026. (In Ukraine).
- Stetsiv Yu.A., Yatsyshyn M.M., Reshetnyak O.V. Optical parameters of polyaniline films on a polyethylene substrate. The 8 th International scientific and practical conference «Topical issues of modern science, society and education» (February 26-28, 2022) SPC «Sciconf.com.ua», Kharkiv, Ukraine. 2022. P. 220–223. (In Ukraine).
- Stetsiv Yu.A., Yatsyshyn M.M., Korniy S. et al. Investigation of optoelectronic parameters of thin films of polyaniline on acetate cellulose substrate. Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2023. Vol. 64. P. 270–281. (In Ukraine). https://doi.org/10.30970/vch.6401.270.

SUMMARY

Yuliia STETSIV, Mykhaylo YATSYSHYN, Oleksandr RESHETNYAK

OPTICAL PARAMETERS OF POLYANILINE FILMS ON A POLYETHYLENE TEREPHTHALATE SUBSTRATE

Ivan Franko Lviv National University, Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine e-mail: yuliia.stetsiv@lnu.edu.ua

Polyaniline (PAn) films, doped with citric acid, were synthesized on a polyethylene terephthalate substrate by chemical oxidative polymerization using ammonium peroxydisulfate as an oxidant. Optical band gap, Urbach energy, steepness parameter, absorption coefficient, extinction coefficient, the number of carbon atoms in a cluster, skin depth, refractive index were calculated. The change in the optical band gap for the synthesized samples was evaluated and it was found that the band gap decreases with increasing thickness of polyaniline films deposited on the polyethylene terephthalate substrate. It is established that the optical energies of the band gap of polyaniline films, estimated by the results of optical absorption measurements using Tauc methods, are in the range of 2.45-2.04 eV for film thicknesses equal to 76-270 nm, respectively. The Urbach energy values of the polyaniline coatings ranged from 0.57 to 2.24 eV with increasing polyaniline film thickness, respectively. The number of carbon atoms per conjugated length, the number of carbon atoms per cluster and refractive index for the present samples were determined. Based on the correlations between the optical energy of the band gap and the refractive index of semiconductors using Moss, Ravindra, Ravindra-Gupta, Reddy-Ahammed, Gerve-Vandamme, Kumar-Singh, Annani and Duffy-Reddy ratios, the value of the refractive index of polyaniline films was calculated. These values of the refractive index of polyaniline films were compared with the values obtained from the experimental results. From the obtained results it is seen that the refractive index of polyaniline films increases with increasing polyaniline film thickness on the polyethylene terephthalate substrate. The values obtained from the Ravindra is the closest to the experimental ones.

Keywords: polyaniline, films, refractive index, band gap.

Стаття надійшла: 12.08.2024. Після доопрацювання: 10.09.2024. Прийнята до друку: 04.10.2024.