

СОЛЬВОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ $GdF_3:Tb^{3+}$ РОМБИЧЕСКОЙ ФОРМЫ ДЛЯ БИМЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

Е. А. Кучма[✉], О. Е. Положенцев, И. А. Панкин, А. Н. Булгаков, П. А. Рудь, А. В. Солдатов

Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация

✉ ekuchma@sfedu.ru

РЕЗЮМЕ

Цель исследования. Исследовать механизм формирования нанокристаллов $GdF_3:Tb^{3+}$ (15 %), полученных методом сольвотермического синтеза в интервале температур от комнатной температуры до 200 °С с шагом 50 °С.

Материалы и методы. Нанокристаллы $GdF_3:Tb^{3+}$ (15 %) были синтезированы сольвотермальным методом с помощью реактора высокого давления (автоклав) рассчитанного на температуру до 250 °С. Структуру, размер и морфологию наночастиц исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), тип кристаллической решетки и размер кристаллитов наночастиц определяли методом рентгеновской дифракции (РФА), гидродинамический размер наночастиц, гранулометрический состав, ζ-потенциал, агрегацию наночастиц в коллоидных растворах определяли методом динамического рассеяния света (ДРС), химический состав поверхности нанокристаллов изучали методом инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопия), способность наночастиц поглощать УФ-излучение анализировали методом спектроскопии в видимой и УФ-областях спектра и рентгеновской оптической люминесценции.

Результаты. С повышением температуры реакции синтеза происходит структурное изменение фазы кристаллитов с гексагональной на орторомбическую. При низких температурах сольвотермального синтеза образуются агрегированные частицы, состоящие из гексагональных нанокристаллов, при температуре выше температуры кипения растворителя – монодисперсные наночастицы ромбической формы с орторомбической фазой. При умеренных температурах образуются агрегированные частицы различной морфологии со смешанной гексагональной и орторомбической фазами. На основании анализа рентгеновских спектров установлено, что размер нанокристаллов $GdF_3:Tb^{3+}$ (15 %) меняется для разных температурных условий синтеза ($T = KT, 50\text{ °C}, 100\text{ °C}, 150\text{ °C}, 200\text{ °C}$) от 10 до 50 нм. Гидродинамический размер наночастиц уменьшается при увеличении температуры синтеза. Все нанокристаллы $GdF_3:Tb^{3+}$ (15 %) полученные при разных температурах прозрачны для видимого света и поглощают УФ-излучение. Поглощение в УФ области увеличивается при увеличении размера кристаллитов частиц. Спектры оптической люминесценции с возбуждением рентгеновским излучением (ХЕОЛ) показали пики излучения в видимом диапазоне на длинах волн 490 нм, 543 нм, 585 нм и 620 нм.

Заключение. Исследован механизм формирования нанокристаллов $GdF_3:Tb^{3+}$ (15 %) ромбической формы. Монодисперсные наночастицы $GdF_3:Tb^{3+}$ (15 %) ромбовидной формы могут найти применение для рентгеноиндуцированной фотодинамической терапии (ФДТ) поверхностных, а также объемных и глубоколежащих опухолей.

Ключевые слова: сольвотермальное синтез, GdF_3 , легированный Tb, сцинтилляционные наночастицы, биомедицинское применение, ФДТ, Рентгеновская ФДТ

Для цитирования: Кучма Е. А., Положенцев О. Е., Панкин И. А., Булгаков А. Н., Рудь П. А., Солдатов А. В. Сольвотермальное синтез наночастиц $GdF_3:Tb^{3+}$ ромбической формы для биомедицинских применений. Южно-Российский онкологический журнал. 2023; 4(2): 39-46. <https://doi.org/10.37748/2686-9039-2023-4-2-4>, <https://elibrary.ru/dztmno>

Для корреспонденции: Кучма Елена Александровна – инженер, Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация.
Адрес: 344006, Российская Федерация, г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, д. 105/42
E-mail: ekuchma@sfedu.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9440-4860>
ResearcherID: U-5776-2019
Scopus Author ID: 57195548598

Финансирование: Российский фонд фундаментальных исследований (РФФИ), НИР № 20-315-90030. Российский научный фонд, грант № 19-15-00305.

Конфликт интересов: все авторы заявляют об отсутствии явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

Благодарности: Е. А. Кучма и А. В. Солдатов благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (РФФИ), НИР № 20-315-90030 за финансовую поддержку (синтез наноматериалов). О. Е. Положенцев, И. А. Панкин, А. В. Солдатов выражают благодарность Российскому научному фонду, грант № 19-15-00305 за финансовую поддержку (исследование наноматериалов, анализ и интерпретация данных).

Статья поступила в редакцию 26.10.2022; одобрена после рецензирования 16.04.2023; принята к публикации 05.06.2023.

SOLVOTHERMAL SYNTHESIS OF RHOMBIC SHAPE $GdF_3:Tb^{3+}$ NANOPARTICLES FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

E. A. Kuchma[✉], O. E. Polozhentsev, I. A. Pankin, A. N. Bulgakov, P. A. Rud, A. V. Soldatov

The Smart Materials Research Institute at the Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russian Federation

✉ ekuchma@sfnu.ru

ABSTRACT

Purpose of the study. In this work, we have investigated the mechanism of structure formation of $GdF_3:Tb^{3+}$ (15 %) nanocrystals synthesized by solvothermal synthesis in the temperature range from RT to 200 °C with a step of 50 °C.

Materials and methods. Nanocrystals of $GdF_3:Tb^{3+}$ (15 %) were synthesized by the solvothermal method using a high-pressure reactor (autoclave) designed for temperatures up to 250 °C. The structure, size and morphology were determined by transmission electron microscopy (TEM), the type of crystal lattice and the size of crystallites of nanoparticles were studied by X-ray diffraction (XRD), hydrodynamic size of nanoparticles, particle size distribution, ζ -potential, agglomeration of nanoparticles in colloidal solutions were determined by dynamic light scattering (DLS), the chemical composition of the nanocrystals surface was studied by Fourier-transform infra-red spectroscopy (FT-IR), the nanoparticles ability to absorb UV radiation was analyzed by UV-visible spectroscopy (UV-vis) and X-ray excited optical luminescence (XEOL).

Results. With an increase in the temperature of the synthesis reaction, a structural change in the crystallites phase occurs from hexagonal to orthorhombic. At low temperatures, agglomerated particles consisting of hexagonal nanocrystals are formed, while at a temperature higher than the boiling point of the solvent, monodisperse rhombic-shaped nanoparticles with orthorhombic phase are formed. At mild temperatures, agglomerated particles with different morphology and with mixed hexagonal and orthorhombic phases are formed. Based on the analysis of X-ray spectrum, it was found that the size of $GdF_3:Tb^{3+}$ (15 %) nanocrystals varies from 10 to 50 nm for different synthesis temperature conditions ($T = RT, 50\text{ }^\circ\text{C}, 100\text{ }^\circ\text{C}, 150\text{ }^\circ\text{C}, 200\text{ }^\circ\text{C}$). The hydrodynamic size of nanoparticles decreases with increasing synthesis temperature. All $GdF_3:Tb^{3+}$ (15 %) nanocrystals obtained at different temperatures are transparent to visible light and absorb UV radiation. Absorption in the UV region increases with an increase in the size of particle crystallites. Upon X-ray irradiation of the colloidal $GdF_3:Tb^{3+}$ (15 %) solution, X-ray excited optical luminescence spectra showed emission peaks at 490 nm, 543 nm, 585 nm and 620 nm.

Conclusion. The mechanism of structure formation of rhombic-shaped $GdF_3:Tb^{3+}$ (15 %) nanocrystals has been investigated. These monodisperse rhombic-shaped nanoparticles can be used for X-ray induced photodynamic therapy (X-PDT) of superficial, solid and deep-seated tumors.

Keywords: solvothermal synthesis, GdF_3 , Tb doped, scintillating nanoparticles, biomedical application, PDT, X-PDT

For citation: Kuchma E. A., Polozhentsev O. E., Pankin I. A., Bulgakov A. N., Rud P. A., Soldatov A. V. Solvothermal synthesis of rhombic shape $GdF_3:Tb^{3+}$ nanoparticles for biomedical applications. South Russian Journal of Cancer. 2023; 4(2): 39-46. (In Russ.). <https://doi.org/10.37748/2686-9039-2023-4-2-4>, <https://elibrary.ru/dztnmo>

For correspondence: Elena A. Kuchma – engineer, The Smart Materials Research Institute at the Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russian Federation.

Address: 105/42 Bolshaya Sadovaya str., Rostov-on-Don 344006, Russian Federation

E-mail: ekuchma@sfnu.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9440-4860>

ResearcherID: U-5776-2019

Scopus Author ID: 57195548598

Funding: Russian Foundation for Basic Research (RFBR), research project No. 20-315-90030. The Russian Science Foundation, grant No. 19-15-00305.

Conflict of interest: the authors declare that there are no obvious and potential conflicts of interest associated with the publication of this article.

Acknowledgments: E. A. Kuchma and A. V. Soldatov thank the Russian Foundation for Basic Research (RFBR), research project No. 20-315-90030 for the financial support (synthesis of nanomaterials). O. E. Polozhentsev, I. A. Pankin, and A. V. Soldatov thank the Russian Science Foundation, grant No. 19-15-00305 for the financial support (sample investigation, data analysis and interpretation).

The article was submitted 26.10.2022; approved after reviewing 16.04.2023; accepted for publication 05.06.2023.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время фотодинамическая терапия (ФДТ) [1] и рентгеноиндуцированная ФДТ являются современными терапевтическими методами лечения поверхностных, а также объемных и глубоколежащих опухолей [2; 3]. Ключевую роль в лечебном действии ФДТ играет фотосенсибилизатор, который избирательно накапливается в опухолевой ткани и при его облучении видимым или ближним инфракрасным излучением определенной длины волны генерирует образование активных форм кислорода (АФК), которые, в свою очередь, убивают раковые клетки. Для метода рентгеноиндуцированной ФДТ (Р-ФДТ) необходимо использовать сцинтилляционные наночастицы, которые будут эффективно преобразовывать рентгеновское излучение в видимый или ближний инфракрасный свет с определенной длиной волны для возбуждения фотосенсибилизатора [4; 5].

Фторид гадолиния (III) является многофункциональным материалом с эффективной люминесценцией, превосходными магнитными свойствами и низкой энергией фононов, высокой химической и термической стабильностью. Наночастицы фторида гадолиния, легированные редкоземельными элементами (Tb, Eu, и др.), можно использовать в качестве эффективных преобразователей для метода Р-ФДТ и эффективно преобразовывать рентгеновские лучи в видимый свет с определенной длиной волны. Большой атомный номер гадолиния позволяет эффективно поглощать рентгеновское излучение, поэтому наночастицы фторида гадолиния можно использовать в качестве контрастного вещества для КТ-визуализации. Кроме того, наночастицы GdF_3 можно использовать в МРТ благодаря их парамагнитным свойствам. При облучении как УФ-излучением, так и рентгеновскими лучами наночастицы GdF_3 , легированные Tb^{3+} , обладают сильной зеленой эмиссией с максимумом при 545 нм и менее интенсивными сателлитными пиками при ~ 490, 585 и 620 нм из-за электронных переходов из возбужденного состояния 5D_4 в 7F_J ($J = 6-3$) основных состояний иона Tb^{3+} [6].

Наночастицы трифторида гадолиния были получены несколькими способами синтеза, в том числе соосаждением [7], гидротермальным синтезом [6], сольвотермальным синтезом [8], микроволновым синтезом [10]. Например, Чжан и др. синтезировали нанолуминофоры $GdF_3:Eu^{3+}$ с гексагональной или орторомбической структурой при комнатной температуре с помощью

метода химического соосаждения [7]. Структуру и морфологию нанолуминофоров $GdF_3:Eu^{3+}$ контролировали с помощью различных прекурсоров фтора. Гексагональные нанокристаллы $GdF_3:Eu^{3+}$ формировались при использовании $NaBF_4$ в качестве прекурсора фторида, тогда как орторомбические нанокристаллы $GdF_3:Eu^{3+}$ были получены при использовании прекурсора фторида NaF или NH_4F . Также экспериментально установлено, что гексагональные нанолуминофоры $GdF_3:Eu^{3+}$ излучают существенно более сильную люминесценцию Eu^{3+} , чем орторомбические. Саманта и др. сообщили о простом микроволновом методе синтеза стабильных нанокристаллов GdF_3 , легированных Eu^{3+} , с гексагональной фазой, функционализированных поливинилпирролидоном, при более высоких температурах (до 220 °С), достигаемых за счет настройки вязкости растворителей, а также использования KF в качестве источника фтора [8]. Как морфологию, так и размер нанокристаллов GdF_3 также можно варьировать, настраивая условия реакции. Ванг и др. синтезировали различные монодисперсные коллоидные нанокристаллы $GdF_3:Yb, Er$ с повышением частоты с различной формой, размером и легирующими примесями с помощью микроволнового синтеза [10]. Помимо высокомонодисперсных сферических частиц, они приготовили монодисперсные срезы ромбической формы, проявляющие склонность к самосборке в стопки. Суи и др. [9] сообщили о поведении орторомбической фазы REF_3 при высоком давлении ($RE = Sm$ to Lu и Y). Индуцированные давлением фазовые переходы GdF_3 исследовались при комнатной температуре. Установлено, что диапазон давлений фазового перехода из орторомбической в гексагональную фазу составляет для GdF_3 5,5–9,3 ГПа.

В настоящей работе исследован механизм формирования нанокристаллов $GdF_3:Tb^{3+}$ (15 %), синтезированных методом сольвотермического синтеза, в интервале температур от комнатной температуры до 200 °С. Физико-химические свойства изучали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгеновской дифракции (РФА), динамического рассеяния света (ДРС), инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопия), спектроскопии в видимой и УФ-областях спектра и рентгеновской оптической люминесценции.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Гексагидрат нитрата гадолиния $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99,9 %) и гексагидрат хлорида тербия $TbCl_3 \cdot 6H_2O$

(99,9 %), фторид аммония NH₄F (98 %) были приобретены в Alfa Aesar (Хейверхилл, Массачусетс, США). Этиленгликоль был приобретен в Sigma-Aldrich (Берлингтон, Массачусетс, США). Все химические вещества использовали без дополнительной очистки.

Физико-химические характеристики нанокристаллов GdF₃:Tb³⁺(15 %) (T = КТ, 50 °С, 100 °С, 150 °С, 200 °С) определяли следующими экспериментальными методами. Размер, форму и морфологию изучали с помощью ПЭМ на приборе Tecnai G2 Spirit BioTWIN (FEI, США). Тип кристаллической решетки, средний размер кристаллитов наночастиц определяли методом РФА на дифрактометре D2 PHASER (Bruker Corp., Германия). Гидродинамический размер наночастиц, гранулометрический состав, ζ-потенциал, агрегацию наночастиц в коллоидных растворах определяли методом ДРС на анализаторе размера частиц NANO-Flex (MicroTrac GmbH, Германия) и STABINO (ParticleMetrix, США). Количественный и качественный химический состав и концентрацию легирующих элементов оценивали с помощью двумерного микрорентгенофлуоресцентного (РФА) спектрометра M4 Tornado (Bruker Corp., Германия). Химию поверхности изучали с помощью инфракрасной Фурье-спектроскопии (FTIR) на спектрометре Vertex 70 (Bruker Corp., Германия). Эмиссионные спектры (XEOL) порошков наноматериалов и коллоидных водных растворов исследовали с помощью рентгеновской трубки RAP-90U с защитным кожухом и двухлучевого спектрофотометра Shimadzu UV-2600 (Shimadzu, Япония).

Синтез нанокристаллитов GdF₃:Tb³⁺

Нанокристаллы GdF₃:Tb³⁺(15 %) были получены сольвотермальным методом синтеза. Для получения 160–200 мг порошка нанокристаллов GdF₃:Tb³⁺(15 %) необходимо: растворить 0,85 ммоль Gd(NO₃)₃·6H₂O (*m* = 0,384 г) и 0,15 ммоль TbCl₃·6H₂O (*m* = 0,056 г) в 10 мл этиленгликоля (ЭГ) в химическом стакане при комнатной температуре. Для более лучшего растворения химических реагентов можно использовать ультразвуковые диспергаторы. После механического перемешивания в течение примерно 1 ч добавить по каплям 3 ммоль NH₄F (*m* = 0,1111 г), предварительно растворенного в 10 мл этиленгликоля (ЭГ). В ходе реакции ранее прозрачный раствор становится мутным и белым из-за осаждения легированного фторида гадолиния. Далее, полученный раствор подвергали термообработке в тefлоновом автоклаве в интервале

температур от КТ до 200 °С при интенсивном перемешивании в течение 24 часов. Конечный продукт трижды промывали дистиллированной водой с использованием центрифугирования. После последнего центрифугирования, белые нанокристаллы высушивали в сушильном шкафу при 60 °С. Полученные нанокристаллы обозначали соответственно GdF₃:Tb³⁺(15 %) (T = КТ, 50 °С, 100 °С, 150 °С, 200 °С). Коллоидные водные растворы нанокристаллов GdF₃:Tb³⁺ готовили путем диспергирования нанокристаллов в бидистиллированной воде с помощью ультразвукового диспергатора.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами был изучен механизм формирования нанокристаллов GdF₃:Tb³⁺(15 %) (T = КТ, 50 °С, 100 °С, 150 °С, 200 °С), полученных сольвотермальным методом синтеза в интервале температур от КТ до 200 °С с шагом 50 °С. Сольвотермальный метод представляет собой химическую реакцию, протекающую в растворителе при температуре выше точки кипения растворителя (обычно < 250 °С) в герметичном реакторе. В качестве растворителя использовался этиленгликоль с температурой кипения 197 °С. Варьируя параметры синтеза: температура и времени протекания реакции, этот метод позволяет получать нанокристаллы с контролем размера, морфологии и высоким уровнем кристалличности.

На рисунке 1а представлены дифрактограммы в диапазоне 22°–32° градусов нанокристаллов, полученных в ходе синтеза при различных температурах реакции (T = КТ, 50 °С, 100 °С, 150 °С, 200 °С) в течение 24 часов. Установлено, что с повышением температуры реакции синтеза структура нанокристаллов претерпевает структурное изменение с гексагональной на орторомбическую фазу. При температуре синтеза 50 °С наблюдается чисто гексагональная структура, а при температуре 200 °С уже наблюдается чистая орторомбическая структура без вторичных фаз. При умеренных температурах наблюдается смешанная фаза гексагональной и орторомбической фаз. На рисунке 1б представлены дифрактограммы нанокристаллов гексагональной и орторомбической фаз. Положение пиков и их интенсивность точно соответствуют дифрактограммам орторомбического GdF₃ (карта ICSD 00-012-0788) и гексагонального SmF₃ (карта ICDS PDF № 01-072-01439). Никаких дополнительных пиков

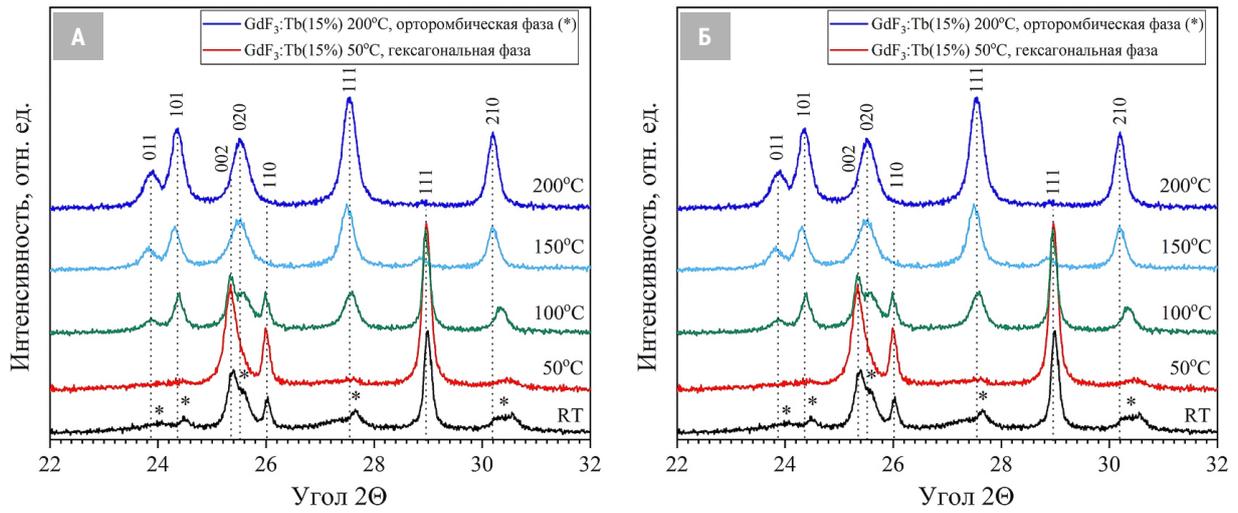


Рис. 1. а) Дифрактограммы нанокристаллов $GdF_3:Tb^{3+}$ (15 %) ($T = RT, 50^\circ C, 100^\circ C, 150^\circ C, 200^\circ C$); б) Дифрактограммы $GdF_3:Tb^{3+}$ (15 %) ($T = 50^\circ C$) гексагональной фазы и $GdF_3:Tb^{3+}$ (15 %) ($T = 200^\circ C$) орторомбической фазы.

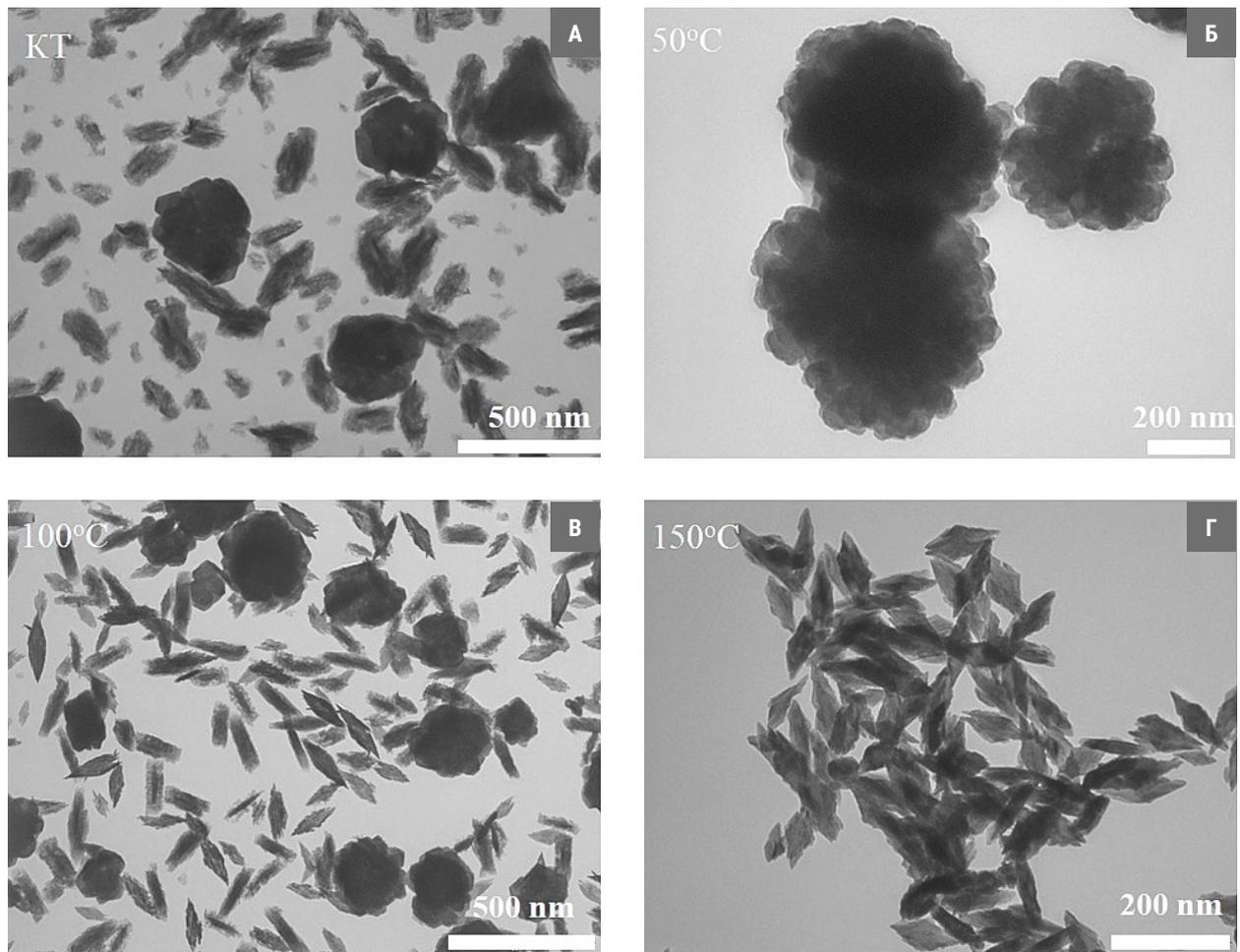


Рис. 2. а) ПЭМ-изображение нанокристаллов $GdF_3:Tb^{3+}$ (15 %) (КТ); б) ПЭМ-изображение нанокристаллов $GdF_3:Tb^{3+}$ (15 %) ($50^\circ C$) гексагональной фазы; в) – ПЭМ-изображение нанокристаллов $GdF_3:Tb^{3+}$ (15 %) ($100^\circ C$); д) ПЭМ-изображение нанокристаллов $GdF_3:Tb^{3+}$ (15 %) ($150^\circ C$) ромбической формы с орторомбической фазой.

каких-либо вторичных фаз обнаружено не было.

На основании уравнения Шеррера, уширение рефлексов использовали для оценки среднего размера кристаллитов. Средний размер кристаллитов в нанокристаллах $GdF_3:Tb^{3+}$ (15 %) изменяется от 10 нм до 50 нм для различных температур реакции синтеза: от комнатной температуры (КТ), 50 °С, 100 °С, 150 °С, 200 °С. Рентгенофлуоресцентный (РФА) анализ подтвердил химический состав Tb/Gd (15 %) для всех синтезированных нанокристаллов, что свидетельствует о хорошей растворимости солей редкоземельных элементов в процессе сольвотермального синтеза. По данным ДРС в коллоидных растворах нанокристаллов, гидродинамический радиус наночастиц постепенно уменьшается с 220 ± 200 нм для КТ, 174 ± 90 нм для 50 °С, 150 ± 116 нм

для 100 °С, 57 ± 39 нм для 150 °С, до 48 ± 32 нм для 200 °С. Уменьшение гидродинамического радиуса связано с рекристаллизацией нанокристаллитов в ходе термической обработки в процессе синтеза и уменьшения межчастичного пространства в агрегированных частицах.

На рисунке 2 представлены ПЭМ-изображения нанокристаллов, полученные при различных температурах синтеза (КТ, 50 °С, 100 °С, 150 °С). На рисунке 2а представлены синтезированные при комнатной температуре (КТ) агрегированные частицы различной морфологии со средним размером 150–180 нм, состоящие из мелких наночастиц орторомбической фазы размером до 10 нм. Также присутствуют крупные агрегированные частицы, состоящие из гексагональных частиц размером до

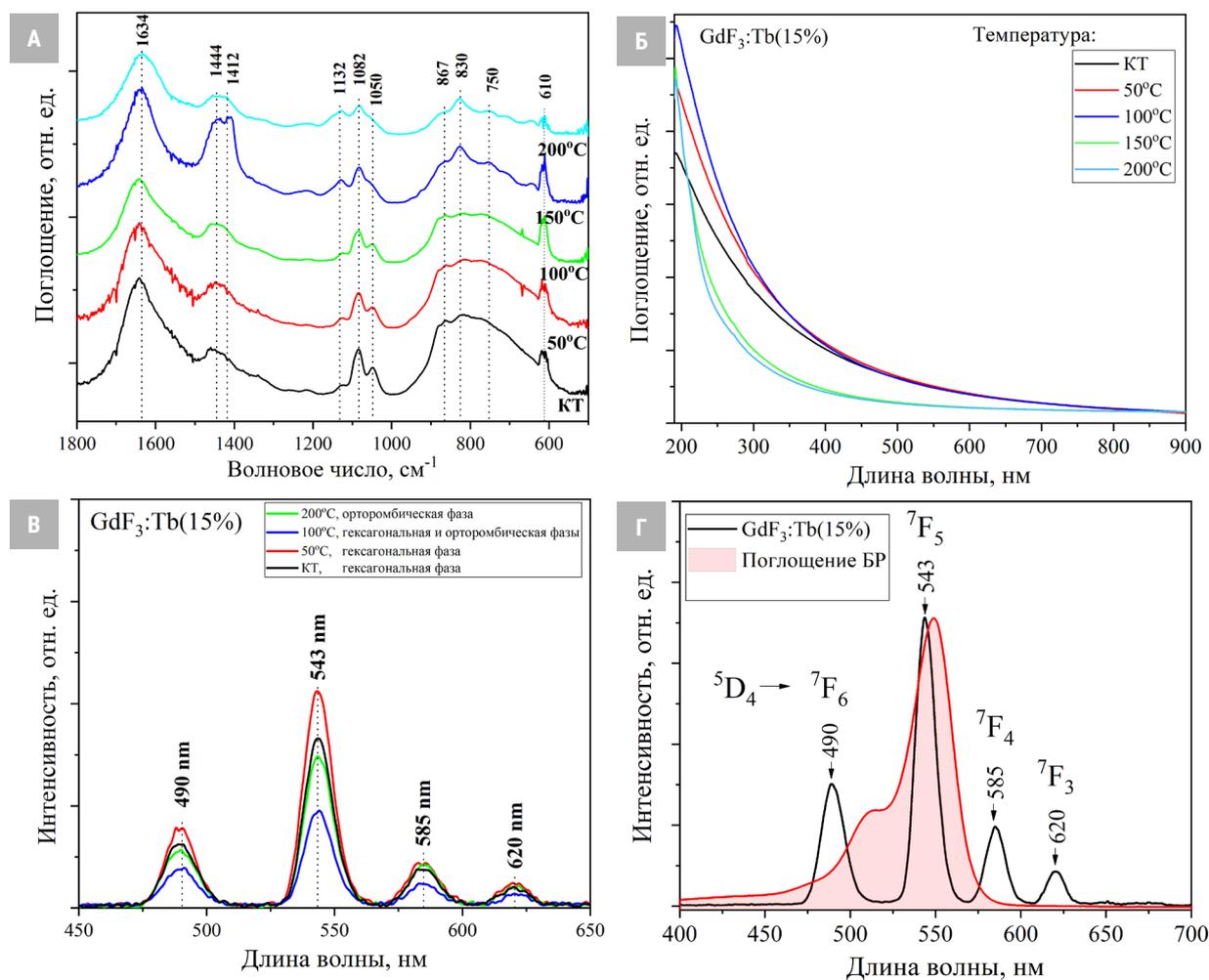


Рис. 3. Спектры поглощения в а) ИК диапазоне; б) в видимой и УФ-областях; в) спектры оптической люминесценции с возбуждением рентгеновским излучением (XEOL) нанокристаллов $GdF_3:Tb_{3+}$ (15 %) ($T = RT, 50^{\circ}C, 100^{\circ}C, 150^{\circ}C, 200^{\circ}C$); г) сравнение спектра XEOL наночастиц $PEG@GdF_3:Tb_{3+}$ (15 %), возбужденных рентгеновским облучением (35 кВ, 16 мА), и спектра поглощения УФ-видимого фотосенсибилизатора бенгальский розовый (РБ).

50 нм, с хорошо выраженными гранями и хорошей кристалличностью. На рисунке 2б показаны крупные агрегированные частицы размером до 500 нм в виде «цветков», состоящих из кристаллитов гексагональной фазы. Кристаллиты имеют гексагональную форму и размер 30–50 нм. На рисунке 2в представлены агрегированные наночастицы, полученные при температуре реакции 100 °С в виде «цветков» и частиц ромбической и веретенообразной формы. В этих типах агрегированных наночастиц заметны области с большей и меньшей плотностью. Для образования ромбических наночастиц с хорошей кристалличностью требуется более высокая температура. На изображении также присутствуют агрегированные наночастицы размером до 200 нм прямоугольной и веретенообразной формы, состоящие из мелких кристаллитов размером до 10 нм. На рисунке 2г представлены наночастицы, полученные при температуре реакции 200 °С в виде ромбических наночастиц.

На рисунке 3а показаны спектры поглощения ИК диапазоне нанокристаллов GdF₃:Tb³⁺(15 %) (Т = КТ, 50 °С, 100 °С, 150 °С, 200 °С). Широкие пики в области 1600–1650 см⁻¹ и 650–950 см⁻¹ связаны с изгибными и колебательными модами адсорбированных молекул воды на поверхности нанокристаллов [5]. Валентные и деформационные колебания С = О находятся на 1665 и 1436 см⁻¹. Полоса при 610 см⁻¹ может быть отнесена к колебаниям решетки фторида гадолиния, что подтверждает образование нанокристаллов фторида гадолиния. Пики ~1412 и 1444 см⁻¹ относятся к метиленовым ножничным и валентным колебаниям С-О-С ЭГ. УФ-видимые спектры нанокристаллов GdF₃:Tb³⁺(15 %) (Т = RT, 50 °С, 100 °С, 150 °С, 200 °С) показаны на рисунке 3б. Все полученные нанокристаллы прозрачны для видимого света и поглощают УФ-излучение. Поглощение в УФ области увеличивается с увеличением размера кристаллитов частиц. На рисунке 3в представлены спек-

тры оптической люминесценции с возбуждением рентгеновским излучением (XEOL) нанокристаллов GdF₃:Tb³⁺(15 %) (Т = КТ, 50 °С, 100 °С, 150 °С, 200 °С). Эмиссия флуоресценции может быть возбуждена как УФ-светом, так и рентгеновским излучением, что дает один и тот же типичный профиль эмиссии Tb³⁺. Сильное зеленое свечение сцинтилляционных наноконкомпозитов PEG@GdF₃:Tb³⁺(15 %) с основным пиком при 545 нм и тремя спутными пиками при 490, 585 и 620 нм обусловлено электронными переходами из возбужденного состояния ⁵D₄ в основные состояния ионов Tb³⁺ ⁷F_J (J = 6–3). На рисунке 3г показано сравнение спектра XEOL наночастиц PEG@GdF₃:Tb³⁺(15 %), возбужденных рентгеновским излучением (35 кВ, 16 мА), и спектра поглощения фотосенсибилизатора бенгальский розовый (БР).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе изучен механизм формирования нанокристаллов GdF₃:Tb³⁺(15 %), полученных методом сольвотермального синтеза, в интервале температур от КТ до 200 °С. При низких температурах образуются агрегированные частицы, состоящие из гексагональных нанокристаллов, а при температуре выше температуры кипения растворителя – монодисперсные нанокристаллы ромбической формы с орторомбической фазой. При умеренных температурах образуются агрегированные частицы различной морфологии со смешанной гексагональной и орторомбической фазами. При рентгеновском облучении коллоидного раствора GdF₃:Tb³⁺(15 %) спектры оптической люминесценции с XEOL показали пики излучения при 490 нм, 543 нм, 585 нм и 620 нм. Монодисперсные нанокристаллы ромбической формы могут быть использованы для рентгеноиндуцированной фотодинамической терапии поверхностных, объемных и глубоколежащих опухолей.

Список источников

1. Сулейманов Э. А., Хомяков В. М., Серова Л. Г., Москвичева Л. И., Филоненко Е. В., Каприн А. Д. Интраоперационная фотодинамическая терапия при метастатическом поражении брюшины. Исследования и практика в медицине. 2016;3(3):59–67. <https://doi.org/10.17709/2409-2231-2016-3-3-6>, EDN: WKUVGF
2. Allison RR, Moghissi K. Photodynamic Therapy (PDT): PDT Mechanisms. Clin Endosc. 2013 Jan;46(1):24–29. <https://doi.org/10.5946/ce.2013.46.1.24>
3. Kwiatkowski S, Knap B, Przystupski D, Saczko J, Kędzierska E, Knap-Czop K, et al. Photodynamic therapy – mechanisms, photosensitizers and combinations. Biomed Pharmacother. 2018 Oct;106:1098–1107. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2018.07.049>

4. Kamkaew A, Chen F, Zhan Y, Majewski RL, Cai W. Scintillating Nanoparticles as Energy Mediators for Enhanced Photodynamic Therapy. *ACS Nano*. 2016 Apr 26;10(4):3918–3935. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b01401>
5. Ren XD, Hao XY, Li HC, Ke MR, Zheng BY, Huang JD. Progress in the development of nanosensitizers for X-ray-induced photodynamic therapy. *Drug Discov Today*. 2018 Oct;23(10):1791–1800. <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2018.05.029>
6. Polozhentsev OE, Pankin IA, Khodakova DV, Medvedev PV, Goncharova AS, Maksimov AY, et al. Synthesis, Characterization and Biodistribution of GdF₃:Tb³⁺@RB Nanocomposites. *Materials (Basel)*. 2022 Jan 13;15(2):569. <https://doi.org/10.3390/ma15020569>
7. Zhang X, Hayakawa T, Nogami M, Ishikawa Y. Selective Synthesis and Luminescence Properties of Nanocrystalline GdF₃:Eu³⁺ with Hexagonal and Orthorhombic Structures. *Journal of Nanomaterials*. 2010 Dec 27;2010:e651326. <https://doi.org/10.1155/2010/651326>
8. Samanta T, Hazra C, Praveen AE, Ganguli S, Mahalingam V. Synthesis of Hexagonal-Phase Eu³⁺-Doped GdF₃ Nanocrystals above Room Temperature by Controlling the Viscosity of the Solvents. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2016;2016(6):802–807. <https://doi.org/10.1002/ejic.201501146>
9. Sui Z, Wang J, Huang D, Wang X, Dai R, Wang Z, et al. Orthorhombic-to-Hexagonal Phase Transition of RE₃ (RE = Sm to Lu and Y) under High Pressure. *Inorg Chem*. 2022 Oct 3;61(39):15408–15415. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c01891>
10. Wang H, Nann T. Monodisperse upconversion GdF₃:Yb, Er rhombi by microwave-assisted synthesis. *Nanoscale Res Lett*. 2011 Mar 29;6(1):267. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-267>

Информация об авторах:

Кучма Елена Александровна ✉ – инженер, Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9440-4860>, ResearcherID: U-5776-2019, Scopus Author ID: 57195548598

Положенцев Олег Евгеньевич – к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник, Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2077-9512>, SPIN: 1959-4459, AuthorID: 788015, ResearcherID: N-9555-2015, Scopus Author ID: 35273399000

Панкин Илья Андреевич – к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник, Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2784-4839>, SPIN: 3152-7393, AuthorID: 793405, ResearcherID: P-3517-2015, Scopus Author ID: 56500642900

Булгаков Алексей Николаевич – лаборант-исследователь, Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация.

Рудь Полина Алексеевна – лаборант-исследователь, Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация.

Солдатов Александр Владимирович – д.ф.-м.н., профессор, научный руководитель, Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8411-0546>, SPIN: 2132-5994, AuthorID: 1685, ResearcherID: E-9323-2012, Scopus Author ID: 7102129914

Участие авторов:

Кучма Е. А. – написание исходного текста, синтез материалов, проведение экспериментов;
Положенцев О. Е. – написание исходного текста, синтез материалов, проведение экспериментов;
Панкин И. А. – проведение экспериментов;
Булгаков А. Н. – проведение экспериментов;
Рудь П. А. – проведение экспериментов;
Солдатов А. В. – концепция исследования, научное руководство.