

УДК 535.37

## ЗАВИСИМОСТЬ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ И ОПТОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ГАДОЛИНИЯ В СОСТАВЕ

Ефимова А. А. (ИТМО), Алейник И. А. (ИТМО), Бадриева З.Ф. (ИТМО).

Научный руководитель – кандидат физико-математических наук Степаниденко Е. А.  
(ИТМО)

[aaefimova@itmo.ru](mailto:aaefimova@itmo.ru)

**Введение.** Углеродные наночастицы (УНЧ) относятся к классу люминесцентных наноматериалов с характерными размерами менее 10 нм, фотолюминесценцией (ФЛ) в широком спектральном диапазоне, высокой биологической совместимостью и низкой токсичностью [1, 2]. Сегодня стало возможным создание УНЧ с излучением красной и ближней инфракрасной (ИК) области спектра (650-1800 нм, окно прозрачности биологических тканей) [3], такие частицы перспективны в качестве люминесцентного нанозонда для биовизуализации [4], а функционализация поверхности УНЧ или легирование их различными атомами позволяет расширить области применения [5]. Так, путем легирования атомами парамагнитных или переходных металлов, такими как гадолий (Gd), марганец (Mn) и пр. возможно создавать УНЧ, которые могут выступать в роли двухмодального нанозонда для люминесцентной и магнитно-резонансной (МР) визуализации [6]. Для успешного применения таких материалов в качестве люминесцентных нанозондов необходимы высокие значения квантового выхода (КВ) длинноволновой ФЛ, а для МР-визуализации важна способность вещества изменять скорости релаксации протонов водорода в тканях. Однако, легирование УНЧ металлами может привести к изменению их оптических переходов, что в настоящее время плохо изучено. Таким образом, целью данной работы стало изучение влияния концентрации и типа прекурсора гадолия, используемых во время синтеза УНЧ, на формируемые оптические переходы и эффективность ФЛ УНЧ.

**Основная часть.** В данной работе была синтезирована линейка образцов УНЧ, синтезированных сольвотермальным методом в формамиде (ФА) из лимонной кислоты (ЛК) и  $Gd(NO_3)_3 / GdCl_3$ , взятых в молярных отношениях ЛК/Gd как 20, 5 и 3, в течении 8 ч при 180 °С. Было получено 6 образцов: 1\_1, 1\_2, 1\_3 из  $Gd(NO_3)_3$  и 2\_1, 2\_2, 2\_3 из  $GdCl_3$  (названы по порядку уменьшения концентрации ЛК). Определено, что УНЧ содержали 7–12 % металла по массе, при этом образцы 1 серии содержали больше Gd, чем из 2. Было установлено, что увеличение молярной концентрации прекурсора Gd в 7 раз приводит к увеличению содержания Gd всего в 1,3-1,5 раз, что говорит о существующем пределе встраиваемости металла в УНЧ в процессе синтеза и о малом химическом выходе при использовании больших концентраций Gd. Методом атомно-силовой микроскопии было установлено, что все образцы имеют сферическую форму и средний размер 1,5–3,0 нм. Анализ ИК-спектров образцов показал наличие аминов и амидов на поверхности УНЧ. Абсорбционно – люминесцентная спектроскопия показала, что у всех УНЧ есть пики поглощения в области 500–600 нм, которые обуславливают длинноволновую ФЛ в области 550–650 нм. Максимальные КВ ФЛ у всех образцов наблюдался при возбуждении с длиной волны 550 нм, и увеличивался от 17,5–18,5 % до 23,0–24,0 % при уменьшении Gd в составе УНЧ.

Далее, была исследована способность синтезированных УНЧ, легированных Gd, влиять на времена релаксации молекул воды во время МР-сканирования, для этого были записаны T1 и T2 карты (T1, T2 - времена продольной и поперечной релаксации) с помощью клинического МРТ-сканера с полем 1.5 Т (Magnetom Espree, Siemens Helthineers, Германия), и рассчитаны релаксивности. По T1 релаксивности  $r1$  варьировались в диапазоне 17,35-25,76  $mM^{-1} \cdot c^{-1}$ , по T2  $r2$  в диапазоне 29,18-37,96  $mM^{-1} \cdot c^{-1}$ , что почти в 10 раз больше, чем для существующих препаратов на основе Gd [7]. Отношения  $r2/r1$  для всех образцов было 1,5–1,7, что говорит о перспективе использования данных УНЧ в качестве T1-контрастных веществ.

**Выводы.** В ходе работ были успешно получены углеродные точки с размерами 1,5–3,0 нм и длинноволновой ФЛ в области 550–650 нм с квантовым выходом до 24 %, легированные 6–12 % Gd по массе. Установлено, что легирование Gd не влияет на положения оптических переходов УНЧ в длинноволновой области спектра. Было показано, что использование  $Gd(NO_3)_3$  в качестве прекурсора приводит к большему проценту легирования металлом в УНЧ, чем при использовании  $GdCl_3$  (12,0 % против 8,5 % при макс. конц. прекурсоров). Установлено, что максимальный КВ ФЛ достигается при минимальной концентрации прекурсоров и равен 23 и 24% для образцов из  $Gd(NO_3)_3$  и  $GdCl_3$  соответственно. Таким образом, использование  $Gd(NO_3)_3$  позволяет получать УНЧ с большим содержанием металла, что важно для оптимизации синтеза и снижения расхода реагентов. Кроме того, было установлено, что все полученные УНЧ применимы в качестве T1 контрастных препаратов во время МР-визуализации. Проведенный анализ показал, что наиболее перспективным образцом для двухмодальной (ФЛ и МР) биовизуализации являются УНЧ из ЛК и  $Gd(NO_3)_3$ , взятых в молярном отношении 20 к 1. Полученный результат несет научную и практическую значимость как для дальнейших исследований фотофизических процессов, протекающих внутри УНЧ при легировании Gd, так и для дальнейших разработок двухмодальных нанозондов на основе предложенных УНЧ.

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (РНФ) №22-73-00090, <https://rscf.ru/project/22-73-00090/>. Часть работ, посвященных экспериментам с МРТ, выполнена при поддержке государственного задания № FSER-2022-0010 в рамках национального проекта «наука и университеты».

#### **Список использованных источников:**

- [1] Đorđević L. et al. A multifunctional chemical toolbox to engineer carbon dots for biomedical and energy applications //Nature Nanotechnology. – 2022. – Т. 17. – №. 2. – С. 112-130.
- [2] Su W. et al. Carbon dots: a booming material for biomedical applications //Materials Chemistry Frontiers. – 2020. – Т. 4. – №. 3. – С. 821-836.
- [3] Li D. et al. Optical properties of carbon dots in the deep-red to near-infrared region are attractive for biomedical applications //Small. – 2021. – Т. 17. – №. 43. – С. 2102325.
- [4] Ding H. et al. Carbon dots with red/near-infrared emissions and their intrinsic merits for biomedical applications //Carbon. – 2020. – Т. 167. – С. 322-344.
- [5] Dhenadhayalan N., Lin K. C., Saleh T. A. Recent advances in functionalized carbon dots toward the design of efficient materials for sensing and catalysis applications //Small. – 2020. – Т. 16. – №. 1. – С. 1905767.
- [6] Li X. et al. Metal ions-doped carbon dots: Synthesis, properties, and applications //Chemical Engineering Journal. – 2022. – Т. 430. – С. 133101.
- [7] Rohrer M. et al. Comparison of magnetic properties of MRI contrast media solutions at different magnetic field strengths //Investigative radiology. – 2005. – Т. 40. – №. 11. – С. 715-724.