

УДК 53.06
EDN: UIVSCB

PACS: 87.50.wp, 78.70.Ps

**Оптические свойства вольфрамата кальция,
допированного различными лантаноидами (Pr, Nd, Eu, Ce, Sm)**

© П. Д. Кузнецова*, Е. А. Муханова, К. К. Волик, И. А. Панкин, А. В. Солдатов

*Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов
Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, 344090 Россия
* E-mail: pkuznecova@sfnedu.ru**Статья поступила в редакцию 29.09.2024; после доработки 9.01.2025; принята к публикации 7.04.2025
Шифр научной специальности: 1.3.8.*

Исследовано влияние легирования редкоземельными элементами, в частности трёхрядными лантаноидами Ln^{3+} ($Ln = Pr, Nd, Eu, Ce, Sm$), на люминесцентные свойства вольфрамата кальция со структурой шеелита, полученного микрофлюидным методом. Согласно данным рентген-индуцированной оптической люминесценции (XEOL) можно утверждать, что легирование европием приводит к наиболее интенсивной люминесценции шеелита. Проведен количественный элементный анализ состава получаемых микрофлюидным способом образцов шеелита методом рентгеновского флуоресцентного анализа и также качественный анализ спектров рентгеновского поглощения (XANES) вблизи L_3 -края поглощения W для Eu-замещенного вольфрамата, как образца, обеспечивающего наибольший выход флуоресценции.

Ключевые слова: XEOL; сцинтиллятор; фотодинамическая терапия; XANES; микрофлюидика.

DOI: 10.51368/1996-0948-2025-2-84-89

Введение

Фотодинамическая терапия (ФДТ) — это современный метод лечения рака, при котором используется фотосенсибилизатор (ФС), который при возбуждении, как правило, в оптическом диапазоне способен генерировать активные формы кислорода (АФК), которые, в свою очередь, способны локальным образом приводить к апоптозу патогенных клеток и тканей в местах локализации молекул ФС [1, 2]. Механизм ФДТ потенциально может быть рассмотрен в качестве эффективного неинвазивного метода при лечении глубоко расположенных опухолей, при условии возможности возбуждения систем с помощью проникающего ионизирующего излучения, например в гамма или рентгеновском диапазоне. Такая модификация метода получила название

рентгеновской фотодинамической терапии. Однако, несмотря на то что первые работы по использованию рентгеновского излучения для возбуждения ФС и последующей генерации АФК были опубликованы уже полвека назад [3], в настоящее время широкая реализация данной технологии требует разработки биосовместимых наночастиц, включающих тяжелые элементы, с высокой эффективностью поглощения ионизирующего излучения и последующей передачи энергии к молекулам ФС [4]. При достижении высокой эффективности процессов переноса энергии этот механизм способен привести к локальной гибели раковых клеток даже при низких дозах радиационной нагрузки.

Внедрение в структуру таких редкоземельных элементов (р.з.э.), как лантаноиды, проявляющих сцинтилляционные свойства

благодаря электронным переходам в пределах f -орбиталей [5, 6], позволяет создавать более эффективные рентгеновские люминофоры, а возможность варьирования типа и концентрации допирующего элемента позволяет смещать спектральную плотность эмиссионного спектра люминофоров [7], тем самым обеспечивая возможность использования большего числа фотосенсибилизаторов. В качестве решётки-хозяина перспективен вольфрамат кальция структуры шеелита, широко использующийся в исследованиях медицинской визуализации и потенциально применимый в тераностике [8]. Использование современных методов синтеза, таких как микрофлюидный, позволяет без длительной термической обработки получать более дефектные структуры, в том числе с искажениями кристаллической решетки.

В настоящей работе представлены результаты оптического и структурного анализа полученных в ходе исследования дефектных структур вольфрамата кальция, которые могут быть использованы для формирования нанокomпозитов для рентгеновской фотодинамической терапии.

Реагенты

Для получения допированного шеелита были использованы вольфрамат натрия двухводный $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M.W.: 329,86 г/моль, 98 %, Sisco Research Laboratories Pvt. Ltd.), хлорид кальция безводный CaCl_2 (M.W.: 110,98 г/моль, ≥ 93 %, Sigma-Aldrich), хлорид европия (III) шестиводный $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M.W.: 446,07 г/моль, 99,99 %, REacton), хлорид неодима (III) шестиводный $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M.W.: 358,69 г/моль, 99,99 %, REacton), хлорид самария (III) безводный SmCl_3 (M.W.: 256,72 г/моль, 99,9 %, Alfa Aesar), хлорид церия (III) безводный CeCl_3 (M.W.: 246,48 г/моль, 99,5 %, Alfa Aesar), хлорид празеодима (III) шестиводный $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M.W.: 355,36 г/моль, 99,99 %, REacton).

Метод получения

Для получения микрофлюидным методом материалов с теоретической формулой $\text{Ca}_{0,925}\text{Ln}_{0,05}\text{WO}_4$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$,

Sm^{3+}) приготовили два раствора: раствор А содержал 0,3 моль/л дигидрата вольфрамата натрия, раствор Б – 0,278 моль/л безводного хлорида кальция и 0,015 моль/л соли лантаноида. Растворы поместили в отдельные шприцы, закрепили в высокоточных насосах в микрофлюидной установке. Затем потоки растворов А и Б смешали через Y-образный коннектор и пропустили полученную смесь через трубку из полиэтилентерефталата (ПЭТ) с внутренним диаметром 1,0 мм длиной 1 м с разными скоростями: соотношение скоростей А:Б составило или 1:1, или 1:4, как в работе [9]. Скорости потоков установили равными 5 мкл/с для раствора А и 5 мкл/с или 20 мкл/с для раствора Б. Образовавшийся в ходе реакции белый осадок собрали в отдельную пробирку-приёмник, осадили центрифугированием при 10 000 об./мин на протяжении 10 минут, декантировали, трижды промыли бидистиллированной водой, высушили при температуре 60 °С.

Оборудование

Рентгенограммы были получены с использованием настольного рентгеновского дифрактометра Bruker D2 Phaser (Германия) при 30 кВ, 10 мА Cu K_α -излучении с использованием низкофоной кюветы. Диапазон 2θ – 10°–60°, шаг 0,01°. Анализ элементного состава проводился на рентгеновском микрофлуориметре Bruker M4 TORNADO (Германия). Полученные количественные значения элементного состава усредняли по результатам измерений для 20 точек на поверхности образца со временем измерения в одной точке 10 с. Рентген-индуцированная оптическая люминесценция XEOL (X-ray Excited Optical Luminescence) была измерена на специальном стенде, сконструированном на основе коммерческого флуориметра Cary Eclipse (Австралия) и рентгеновской трубки РАП90-5, ранее описанном в работе [10].

Ширина эмиссионной щели флуориметра составляла 10 нм, а время выдержки 0,1 с для каждой точки регистрируемого XEOL сигнала. Рабочие параметры рентгеновской трубки составили 35 кВ и 1,6 мА. Измерение спектров рентгеновского поглощения в

XANES (X-ray absorption near edge structure) области было проведено на станции структурного материаловедения (СТМ) Курчатовского источника синхротронного излучения [11], с использованием кремниевого Si(311) монохроматора для изменения энергии рентгеновского излучения падающего на образец.

Результаты и обсуждение

Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 1), образцы, полученные микрофлюидным методом, являются однофазными, и пики рентгенограмм соответствуют данным записи PDF-2 под номером 00-077-2236, CaWO_4 структуры шеелита.

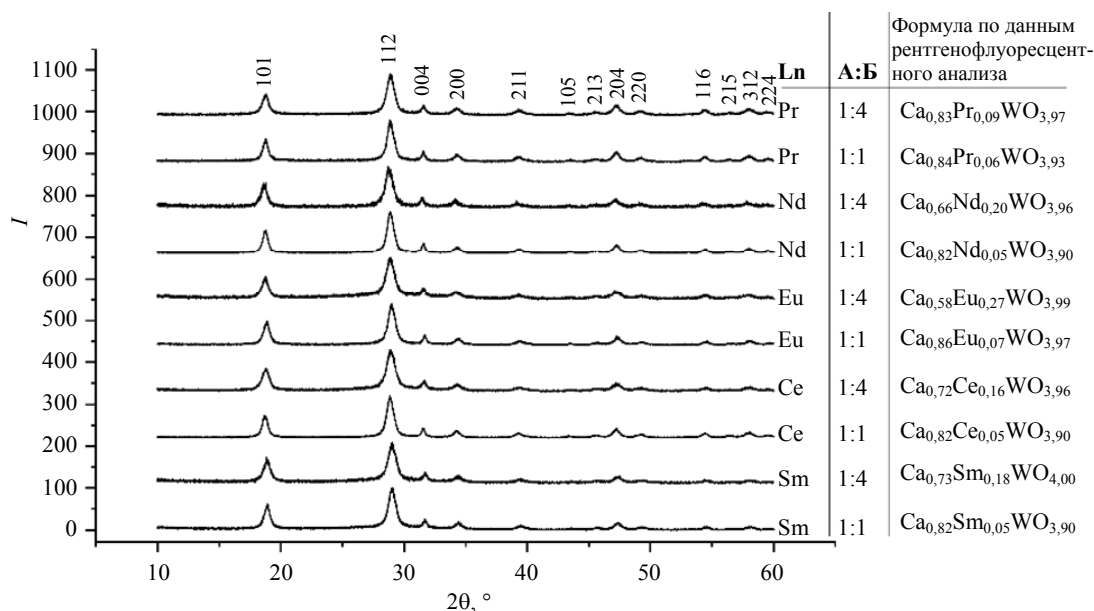


Рис. 1. Рентгенограммы образцов $\text{CaWO}_4:\text{Ln}$, где $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Ce}, \text{Sm}$, полученных микрофлюидным методом с разным соотношением скоростей потоков А ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) к Б ($\text{CaCl}_2/\text{LnCl}_3$)

Элементный состав материалов был определен с помощью рентгенофлуоресцентного анализа. Атомное процентное содержание было пересчитано на основе принятия содержания вольфрама (W) за единицу. Так были получены количественные значения содержания кальция (Ca) и лантаноидов (Pr, Nd, Eu, Ce, Sm). Количественное содержание атомов кислорода было рассчитано из принципа электронейтральности. Стехиометрические формулы исследуемых образцов представлены на рис. 1. Наблюдается зависимость степени замещения кальция на катион Ln^{3+} в зависимости от соотношения скоростей потоков. По результатам количественного элементного анализа, можно видеть, что при одинаковых скоростях потока для всех допирующих элементов степень замещения составляет варьируется в пределах от 5 % до 7 %. В то время как при увеличении скорости потока смеси Б до 20 мкл/с наблюдается существенное увеличение степени замещения

ионов Ca на ионы р.з.э. до 16–27 %, за исключением Pr, где увеличение скорости потока Б приводит к степени замещения 9 %.

Для XANES спектроскопии были отобраны образцы, содержащие Eu в качестве допирующего элемента. Образцы были приготовлены в виде порошков и плотно нанесены на каптон. Для калибровки энергетической шкалы регистрируемых спектров рентгеновского поглощения одновременно регистрировали эталонный образец – таблетку оксида вольфрама (WO_3), расположенную между второй и третьей ионизационными камерами. Нормировка, калибровка энергетического положения и усреднение результатов нескольких измерений осуществлялись в программном комплексе DEMETER [12].

Нормализованные спектры XANES, полученные за L_3 -краем вольфрама, представлены на рис. 2. Более интенсивный максимум поглощения, наблюдаемый в образце $\text{CaWO}_4:\text{Eu}$, может быть объяснен большей плотностью

свободных состояний на d- или d-p-гибридизованных оболочках вольфрама по сравнению с таковыми в вольфрам-содержащем прекурсоре. Пик I, локализованный при 10213 эВ, представляет собой «белую линию», отвечающую степени окисления вольфрама +6. Пик II отвечает окружению вольфрама в виде тетраэдра для $\text{CaWO}_4:\text{Eu}$, а для прекурсора $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ наиболее вероятно образование октаэдрических комплексов из-за наличия кристаллической воды, что выражается в расщеплении d-орбиталей на два подуровня: e_g при 10230 эВ и t_{2g} при 10220 эВ. По данным XANES-спектроскопии подтверждается, что атомы вольфрама в полученном образце имеют тетрагональную координацию, соответствующую структуре типа шеелита.

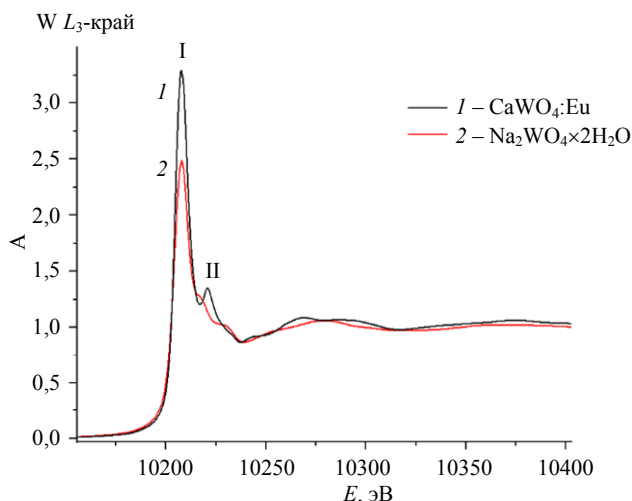


Рис. 2. Спектры XANES за L_3 -краем вольфрама для $\text{CaWO}_4:\text{Eu}$ ($A:B = 1:1$) в сравнении с вольфрам-содержащим прекурсором $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, где A – нормализованное поглощение

Согласно литературным данным, на спектрах XEOL чистый вольфрамат кальция демонстрирует широкий пик ${}^1T_2 \rightarrow {}^1A_1$ при 450 нм, объясняющийся эффектом Яна-Теллера, который влияет на вырожденные возбужденные состояния тетраэдра WO_4^{2-} [13]. Как показано на рис. 3, легирование некоторыми лантаноидами усиливает изначальную люминесценцию вольфрамата кальция и переводит излучение в видимый диапазон, что позволяет использовать широкий выбор сенсibilizаторов. Добавление ионов Eu^{3+} и Nd^{3+} обеспечивает максимальное усиление исходной сцинтилляции вольфрамата кальция около

450 нм, поскольку уровни энергии 1T_2 комплекса WO_4^{2-} резонируют с лантаноидными переходами $4f \rightarrow 4f$. В то же время ионы Sm^{3+} и Ce^{3+} эффективно улавливают энергию возбужденного состояния матрицы-хозяина за счёт близко расположенных энергетических уровней, что приводит к безызлучательной релаксации и гашению люминесценции. А высокая чувствительность эмиссионных характеристик лантаноидов к кристаллическому окружению решетки-хозяина в случае празеодима приводит к конкуренции собственной люминесценции ионов Pr^{3+} и состояний WO_4^{2-} из-за нерезонансного взаимодействия [14].

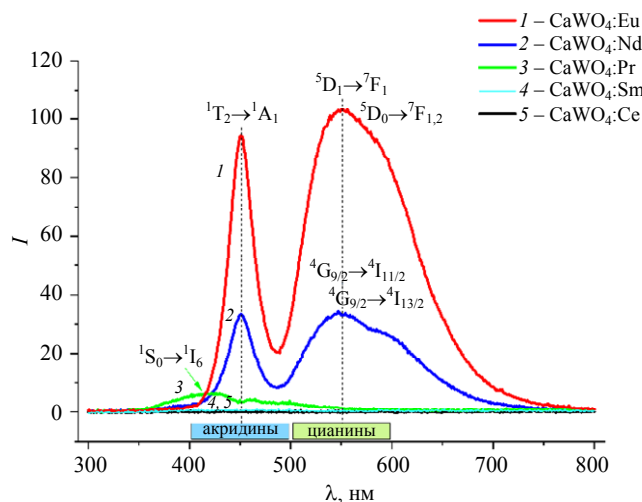


Рис. 3. Спектры XEOL образцов, полученных при равных скоростях потоков А ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$) и Б ($\text{CaCl}_2/\text{LnCl}_3$)

Заключение

- Микрофлюидный метод является эффективным в низкотемпературном легировании шеелита лантаноидами.
- Увеличение скорости потока, содержащего допирующие элементы, в 4 раза приводит к кратному росту процента замещения $\text{Ca} \rightarrow \text{Ln}$. Максимальная концентрация заместителя составила 27 % (для Eu замещенного образца).
- Наиболее эффективными заместителями кальция в шеелите, которые значительно повышают интенсивность излучения при облучении в рентгеновском диапазоне, являются европий (+3) и неодим (+3). Празеодим (+3) демонстрирует собственную люминесценцию,

однако подавляет сцинтилляцию вольфрамат-иона. Легирование самарием (+3) и церием (+3) приводит к полному гашению рентгенолюминесцентных свойств.

• Полученные рентгенолюминофоры потенциально могут быть использованы для рентгеновской ФДТ в комбинации с фотосенсибилизаторами группы акридинов (максимум адсорбции 400–500 нм) и цианинов (максимум адсорбции 500–600 нм).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности № FENW-2023-0019.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Diamond I., Mcdonagh A., Wilson C., Granelli S., Nielsen S., Jaenicke R. / Lancet. 1972. Vol. 300. № 7788. P. 1175–1177.
2. Dolmans D., Fukumura D., Jain R. / Nat. Rev. Cancer. 2003. Vol. 3. № 5. P. 380–387.

3. Dougherty T. J., Grindey G. B., Fiel R., Weis-haupt K. R., Boyle D. G. / JNCI. 1975. Vol. 55. № 1. P. 115–121.
4. Zhang T., Zheng H., Zhang F., Chu C., Liao T., Xie L., Liu G., Cai W. / J. Lumin. 2023. Vol. 261. P. 119862.
5. Maksimchuk P. O., Hubenko K. O., Bespalova I. I., Sorokin A. V., Borovoy I. A., Yefimova S. L. / J. Mol. Liq. 2021. Vol. 330. P. 14–16.
6. Luo Z., Mao D., Li X., Luo J., Gong C., Liu X. / Coord. Chem. Rev. 2024. Vol. 508. P. 215773.
7. Gu C., Wang Z., Pan Y., Zhu S., Gu Z. / Advanced Materials. 2023. Vol. 35. № 1.
8. Lei L., Wang Y., Kuzmin A., Hua Y., Zhao J., Xu S., Prasad P. N. / eLight. 2022. Vol. 2. № 1. P. 17.
9. Chen Z., Song Q., Ni L., Jiang J., Yu Y. / J. Environ. Chem. Eng. 2021. Vol. 9. № 6. P. 106528.
10. Medvedev P. V., Pankin I. A., Soldatov M. A., Polozhentsev O. E., Soldatov A. V. / Opt. Spectrosc. 2022. Vol. 130. № 6. P. 409–417.
11. Chernyshov A. A., Veligzhanin A. A., Zubavichus Y. V. / Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2009. Vol. 603. № 1–2. P. 95–98.
12. Ko J. Y. P., Hu Y., Armelao L., Sham T.-K. / J. Phys. Conf. Ser. 2009. Vol. 190. P. 012078.
13. Ravel B., Newville M. / J. Synchrotron Radiat. 2005. Vol. 12. № 4. P. 537–541.
14. Xiang Z., Jiang C., Liu C., Xie J., Li H. / eLight. 2022. Vol. 2. № 1. P. 6.

PACS: 87.50.wp, 78.70.Ps

Optical properties of calcium tungstate doped with various lanthanides (Pr, Nd, Eu, Ce, Sm)

P. D. Kuznetsova*, E. A. Mukhanova, K. K. Volik, I. A. Pankin and A. V. Soldatov

The Smart Materials Research Institute, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

*E-mail: pkuznecova@sfnedu.ru

Received 29.09.2024; revised 9.01.2025; accepted 7.04.2025

The development of X-ray-activated phosphors is of great importance for the photodynamic therapy of deep-located cancer tumors. The impact of doping with rare-earth elements, particularly trivalent lanthanide ions Ln^{3+} ($Ln = Pr, Nd, Eu, Ce, Sm$), on the luminescent properties of scheelite-structured calcium tungstate, synthesized using microfluidics, has been investigated. According to the X-ray excited optical luminescence (XEOL) data, it can be concluded that doping with Eu leads to the most intense luminescence of scheelite. A quantitative elemental analysis obtained by X-ray fluorescence analysis and a qualitative analysis of X-ray absorption spectra (XANES) near the L_3 -edge W for Eu-substituted scheelite, as a sample providing the highest fluorescence yield, were carried out.

Keywords: XEOL; scintillator; photodynamic therapy; XANES; microfluidics.

REFERENCES

1. Diamond I., Mcdonagh A., Wilson C., Granelli S., Nielsen S. and Jaenicke R., *Lancet* **300** (7788), 1175–1177 (1972).
2. Dolmans D., Fukumura D. and Jain R., *Nat. Rev. Cancer*. **3** (5), 380–387 (2003).
3. Dougherty T. J., Grindey G. B., Fiel R., Weishaupt K. R. and Boyle D. G., *JNCI* **55** (1), 115–121 (1975).
4. Zhang T., Zheng H., Zhang F., Chu C., Liao T., Xie L., Liu G. and Cai W., *J. Lumin* **261**, 119862 (2023).
5. Maksimchuk P. O., Hubenko K. O., Bespalova I. I., Sorokin A. V., Borovoy I. A. and Yefimova S. L., *J. Mol. Liq.* **330**, 14–16 (2021).
6. Luo Z., Mao D., Li X., Luo J., Gong C. and Liu X., *Coord. Chem. Rev.* **508**, 215773 (2024).
7. Gu C., Wang Z., Pan Y., Zhu S. and Gu Z., *Advanced Materials* **35** (1), (2023).
8. Lei L., Wang Y., Kuzmin A., Hua Y., Zhao J., Xu S. and Prasad P. N., *eLight* **2** (1), 17 (2022).
9. Chen Z., Song Q., Ni L., Jiang J. and Yu Y., *J. Environ. Chem. Eng.* **9** (6), 106528 (2021).
10. Medvedev P. V., Pankin I. A., Soldatov M. A., Polozhentsev O. E. and Soldatov A. V., *Opt. Spectrosc.* **130** (6), 409–417 (2022).
11. Chernyshov A. A., Veligzhanin A. A. and Zubavichus Y. V., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **603** (1–2), 95–98 (2009).
12. Ko J. Y. P., Hu Y., Armelao L. and Sham T.-K., *J. Phys. Conf. Ser.* **190**, 012078 (2009).
13. Ravel B. and Newville M., *J Synchrotron Radiat.* **12** (4), 537–541 (2005).
14. Xiang Z., Jiang C., Liu C., Xie J. and Li H., *eLight* **2** (1), 6 (2022).

Об авторах

Кузнецова Полина Дмитриевна, лаборант-исследователь, Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов Южного федерального университета (344090, Россия, г. Ростов-на-Дону, ул. Андрея Сладкова, д. 178/24). E-mail: pkuznecova@sfnu.ru. SPIN-код РИНЦ 9722-8406, Author ID 1288722

Муханова Елизавета Андреевна, заведующая научной лабораторией, к.х.н., Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов Южного федерального университета (344090, Россия, г. Ростов-на-Дону, ул. Андрея Сладкова, д. 178/24). E-mail: kand@sfnu.ru. SPIN-код РИНЦ 4212-9848, Author ID 223100

Волик Кирилл Константинович, лаборант, Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов Южного федерального университета (344090, Россия, г. Ростов-на-Дону, ул. Андрея Сладкова, д. 178/24). E-mail: kvolik@sfnu.ru. SPIN-код РИНЦ 2535-0515, Author ID 1288534

Панкин Илья Андреевич, заведующий лабораторией, к.ф.-м.н., Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов Южного федерального университета (344090, Россия, г. Ростов-на-Дону, ул. Андрея Сладкова, д. 178/24). E-mail: pankin@sfnu.ru. SPIN-код РИНЦ 3152-7393, Author ID 793405

Солдатов Александр Владимирович, научный руководитель направления, д.ф.-м.н., Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов Южного федерального университета (344090, Россия, г. Ростов-на-Дону, ул. Андрея Сладкова, д. 178/24). E-mail: soldatov@sfnu.ru. SPIN-код РИНЦ 2132-5994, Author ID 1685