

سنتر نقاط کوانتومی کربن و تزیین آن با نانوذرات نقره و مس به روش احیای شیمیایی جهت بهبود خواص فوتوترمال با لیزر ۸۰۸ نانومتر

محسن محرابی (PhD)^{۱*}، فاطمه غریب زاده (MSc)^۱، عاطفه ثوری (MSc)^۱، فاطمه اهرمی فرد (MSc)^۱، حسین شیرکانی (PhD)^۱
^۱گروه فیزیک، دانشکده علوم و فناوری نانو و زیستی، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران

چکیده

در این تحقیق، نقاط کربنی تزیین شده با نانوذرات نقره و مس با جذب قوی در ناحیه نزدیک مادون قرمز با استفاده از یک روش آسان تهیه شدند و توانایی آن‌ها در درمان سرطان به روش نورگرمادرمانی بررسی شد. ساختار و اثر نورگرمادرمانی در شرایط آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی خصوصیات ساختاری و ویژگی‌های نوری نقاط کربنی تزیین شده با نانوذرات نقره و مس آنالیزهای پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی عبوری، آنالیز عنصری و طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. از لیزر ۸۰۸ نانومتر (توان ۱ وات بر سانتیمتر مربع) به عنوان منبع تابش استفاده شد. تمامی آنالیزها تشکیل نانوذره ذکر شده را تایید کردند و اندازه نقاط کربنی زیر ۵۰ نانومتر بود. علاوه بر این به منظور بازدهی بیشتر مقادیر تزیین شده نانوذرات نقره و مس بهینه شدند تا بهترین پاسخ‌دهی را داشته باشند. در نهایت، نقاط کوانتومی کربن تزیین شده با نانوذرات نقره و مس پس از تابش لیزر با ثبت افزایش دمای ۱۵٫۹ درجه سانتی‌گراد و ۱۲٫۳ درجه سانتی‌گراد به عنوان نمونه‌های بهینه انتخاب شدند. نقاط کربنی تزیین شده با نانوذرات نقره و مس تهیه شده با پایداری نوری بالا و زیست سازگاری عالی، به عنوان یک عامل نورگرمادرمانی عالی قابل استفاده هستند. چگالی توان پایین (۸۰۸ نانومتری با توان ۱ وات بر سانتیمتر مربع)، نقاط کربنی تزیین شده با نانوذرات نقره و مس را به عنوان یک عامل ایده‌آل برای درمان نورگرمادرمانی در شرایط آزمایشگاهی تسهیل می‌کند. این کار، نقاط کربنی را به عنوان یک کاندیدای عالی برای درمان کارآمد سرطان برجسته می‌کند.

واژه‌های کلیدی: نورگرمادرمانی، درمان سرطان، نقاط کربنی، نانوذرات مس، نانوذرات نقره.

ایمیل نویسنده مسئول: m.mehrabi@pgu.ac.ir

فصلنامه

ISC

انجمن

نانو

فناوری

ایران

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۰۴/۲۴

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۵/۰۳/۲۸

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۱۱/۱۳

دنیای نانو

۱- مقدمه

سرطان یکی از مخرب‌ترین بیماری‌ها در سراسر جهان است. درمان‌های مرسوم سرطان، از جمله جراحی، شیمی‌درمانی و رادیوتراپی، هنوز محدودیت‌هایی مانند عوارض جانبی شدید و راندمان پایین دارند (۱،۲). توسعه درمان‌های جدید سرطان با اثربخشی درمانی خوب و عوارض جانبی کم، یک زمینه تحقیقاتی فعال است (۳). به عنوان یک روش جدید درمان سرطان، نورگرما درمانی^۱ در نانوپزشکی توجه زیادی را به خود جلب کرده است (۴). نورگرما درمانی یک روش درمان سرطان با کنترل زمانی-مکانی است که به دلیل هزینه کم، اختصاصی بودن خوب و عوارض جانبی جزئی برای بافت‌های طبیعی، توجه گسترده‌ای را به خود جلب کرده است (۵). در نورگرما درمانی معمولاً از عوامل جاذب نور نزدیک به مادون قرمز^۲ استفاده می‌شود که انرژی لیزر را به گرما تبدیل می‌کنند تا سلول‌های سرطانی را از بین ببرند و باعث آسیب سلولی برگشت‌ناپذیر و در نتیجه تخریب تومور شوند (۴و۵). این درمان به دلیل حداقل تهاجم، گزینش‌پذیری بالا و مقاومت دارویی ناچیز به سرعت توسعه یافته است (۳،۶،۷). معیارهای مهم یک نمونه نورگرما درمانی^۳ ایده‌آل عمدتاً موارد زیر است: توانایی عالی در جذب نور در ناحیه مادون قرمز نزدیک، راندمان تبدیل نورگرما درمانی بالا^۴، پایداری نورگرما درمانی خوب و همچنین ایمنی زیستی (۳،۴). تا کنون عوامل نورگرما درمانی مختلفی گزارش شده‌اند، مانند پلی دوپامین، پلی پیرول، ایندوسیانین سبز^۵، نانولوله کربنی، گرافن (۸)، نانوذرات نیمه‌هادی، نانومواد مبتنی بر طلا، و نانومواد فسفر سیاه و... (۳).

کربن یکی از فراوان‌ترین عناصر در جهان است و در تمام اشکال حیات یافت می‌شود. اتم‌های کربن می‌توانند در حالت‌های هیبریداسیون متنوع (sp, sp^2, sp^3) با یکدیگر پیوند برقرار کنند و در نتیجه آلوتروپ‌های کربن متنوعی ایجاد شود (۹). نانومواد مبتنی بر کربن پاسخگو به مادون قرمز نزدیک، مانند نانولوله‌های کربنی^۶ و اکسید گرافن^۷، به عنوان کاندیداهای قوی برای عوامل نورگرما درمانی به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. با این

حال، حلالیت ضعیف در آب و سمیت طولانی مدت نانولوله‌های کربنی مانع از کاربردهای بالقوه آنها در زیست‌پزشکی شده است (۴). نقاط کربنی^۸ نوعی نانومواد کربنی صفر بعدی^۹ نوظهور با خواص نوری متمایز، اندازه بسیار کوچک، زیست‌سازگاری عالی و پایداری شیمیایی هستند (۴،۷). در سال‌های اخیر، نقاط کربنی توجه تحقیقات زیادی را به خود جلب کرده‌اند و کاربردهای بالقوه‌ای در زمینه‌های گسترده‌ای، مانند تصویربرداری زیستی، حسگر زیستی، تشخیص پزشکی، درمان سرطان، دیودهای ساطع‌کننده نور، سلول‌های خورشیدی و فوتوکاتالیز نشان داده‌اند (۴،۷). در مقایسه با رنگ‌های آلی مادون قرمز نزدیک و نانومواد مبتنی بر فلزات نجیب، نقاط کربنی به دلیل پایداری نوری بالا در برابر سفید شدن نوری و زیست‌سازگاری قابل توجه، برتری دارند. اندازه بسیار کوچک نقاط کربنی آنها را قادر می‌سازد تا از طریق کلیه از بدن دفع شوند. بنابراین، نقاط کربنی سمیت درون تنی کمتری نسبت به مواد مبتنی بر اکسید گرافن نشان می‌دهند. علاوه بر این، نقاط کربنی عامل‌دار شده، حلالیت در آب برتر و پایداری بالاتری در محیط‌های فیزیولوژیکی نسبت به صفحات اکسید گرافن نشان می‌دهند. این مزایا می‌تواند استفاده از نقاط کربنی را به عنوان یک جاذب بالقوه مادون قرمز نزدیک برای کاربردهای نورگرما درمانی گسترش دهد (۴).

از آنجا که شدت لیزر می‌تواند با افزایش عمق بافت به میزان زیادی کاهش یابد، برخی از سلول‌های مقاوم به حرارت برای دستیابی به اثر درمانی مطلوب به شدت لیزر بالا یا زمان تابش طولانی‌تر نیاز دارند. علاوه بر این، به دلیل گرمایش غیر اختصاصی و انتشار حرارتی، تابش قوی لیزر می‌تواند به ناچار به غیر از از بین بردن تومورها به بافت‌های سالم در مجاورت سلول‌های سرطانی آسیب برساند (۳). نقاط کربنی گزارش شده قبلی برای درمان نورگرما درمانی هنوز از معایب خاصی رنج می‌برند، مانند نیاز به چگالی توان بالای لیزرهای مادون قرمز نزدیک که می‌تواند به بافت‌های مجاور آسیب برساند و عوارض جانبی شدیدی ایجاد کند. بنابراین، سنتز نقاط کربنی جاذب مادون قرمز نزدیک برای درمان نورگرما درمانی سرطان با چگالی توان پایین و راندمان تبدیل نورگرما درمانی بالا مطلوب است (۴).

^۱ photothermal therapy (PTT)

^۲ Near infrared (NIR)

^۳ photothermal agents (PTA)

^۴ photothermal conversion efficiency (PCE)

^۵ Indocyanine green (ICG)

^۶ Carbon nanotubes (CNTs)

^۷ Graphene oxide (GO)

^۸ Carbon dots (CDs)

^۹ Zero-dimensional (0D)

دهند که نقاط کربنی تزئین شده با نانوذرات نقره و مس کاندیداهای مؤثری برای نورگرما درمانی هستند.

۲. مواد و روش‌ها

۲-۱. مواد

برای ساخت نقاط کربنی تزئین شده با نانوذرات نقره /مس، گلوکز ($C_6H_{12}O_6$)، نقره نیترات ($Ag(NO_3)$)، نیترات مس ($Cu(NO_3)_2$) از شرکت Merck تهیه و مورد استفاده قرار گرفتند. علاوه بر این‌ها، هیدرازین (N_2H_4) نیز از شرکت Merck خریداری شد. آب دو بار تقطیر از کالای پزشکی تهیه شد. تمامی مواد ذکر شده در بالا دارای سنجش‌های تحلیلی بوده است و با حداکثر خلص سازی و بدون تصفیه بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۲. مشخصه یابی

الگوهای پراش با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس آلمانی مدل Advance D8 با پرتونگاری $K\alpha$ -Cu و زاویه روبشی $10 \leq \theta_2 \leq 80$ ساخت کمپانی BRUKER برای تعیین ساختار ثبت شدند. علاوه بر این، اندازه و مورفولوژی نمونه‌ها با استفاده از آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM, EM10C-) (100KV Model) ساخت شرکت ZEISS نشان داده شد. همچنین، برای بررسی آنالیز EDAX یا EDS (طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس) که با استفاده از انرژی اشعه ایکس ساطع شده از نمونه، نوع عنصر و درصد وزنی یا اتمی آنرا تشخیص می‌دهد از دستگاه TESCAN-Vega3 ساخت کمپانی TESCAN جمهوری چک استفاده شد. طیف مادون قرمز آنها با استفاده از اندازه‌گیری طیف‌سنجی FTIR مدل (JASCO) FT/IR 4600، کمپانی ساخت کشور ژاپن اندازه‌گیری شد. در این تحقیق لیزر دیودی مادون قرمز نزدیک ۸۰۸ نانومتری (ساخت ایران) با توان خروجی 2 cm^2 W/1 به عنوان منبع تابش استفاده شد. برای اندازه‌گیری دما نیز از یک سنسور اندازه‌گیری دما مدل XH-W3001 ساخت کشور ایران مورد استفاده قرار گرفت.

برای افزایش عملکرد نورگرما درمانی، نانومواد نورگرما درمانی را می‌توان طوری طراحی کرد که از یک جزء یا چندین جزء تشکیل شده باشند. در نتیجه، انتخاب مناسب مواد و طراحی هوشمندانه نانوساختارها، قطعی‌ترین معیارها برای فناوری‌های نورگرما درمانی هستند (۹). بنابراین، سنتز عوامل چند منظوره با هزینه کم، پایداری نوری خوب، راندمان تبدیل نورگرما درمانی بالا و حلالیت عالی در آب از طریق یک روش ساده بسیار مطلوب است (۷).

با توسعه سریع در فناوری‌های پیشرفته نانو و علم مواد، کتابخانه‌ای از مواد نورگرما درمانی در مقیاس نانو توسعه یافته و نانوساختارهای کاربردی طراحی شده‌اند. نانومواد به خوبی طراحی شده می‌توانند با تنظیم شکل، اندازه، ترکیب و محیط اطراف خود، خواص حرارتی، نوری و الکترونیکی منحصر به فردی را از خود نشان دهند و در نتیجه امکانات بیشتری را در تنظیم خواص نورگرما درمانی خود فراهم کنند (۱۰). بر اساس تنوع نانومواد و خواص فیزیکوشیمیایی غنی آنها، استراتژی‌های مختلفی برای بهبود قابلیت‌های تبدیل نورگرما درمانی پیشنهاد و ایجاد شده است. برای مثال، نانوساختارهای فلزی مانند Cu، Al، Ag، Au و به دلیل رزونانس‌های پلاسمون سطحی موضعی قابل تنظیم^{۱۰} (LSPR) که از ناحیه مرئی تا مادون قرمز متغیر هستند، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. سطح مقطع جذب بسیار بزرگ نانوساختارهای فلزی پلاسمونیک و گرمایش پلاسمونیک مرتبط با آنها برای تبدیل نور به گرما از طریق اثر LSPR بسیار امیدوارکننده است (۹).

در این مطالعه، ما نقاط کربنی تزئین شده با نانوذرات نقره و مس (CD-Cu/Ag) را با استفاده از یک روش آسان سنتز می‌کنیم. در فناوری نانو از نانوذرات پلاسمونیک طلا، مس، نقره و... به عنوان جاذب نور و افزایش دما استفاده می‌شود پس به همین دلیل تزئین نانوذرات نقره و مس به منظور افزایش بازدهی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. نکته قابل توجه این است که CD-Cu/Agها به دلیل تزئین با نانوذرات نقره و مس، جذب نوری قوی در ناحیه نزدیک به مادون قرمز نشان می‌دهند. بنابراین، آنها تولید گرما با راندمان بالا را تحت تابش لیزر ۸۰۸ نانومتر با چگالی توان پایین 1 Wcm^{-2} نشان می‌دهند و به یک اثربخشی درمانی عالی با تخریب تومور دست می‌یابند. شواهد نشان می‌-

۳-۲. ساخت نقاط کربنی تزئین شده با نانوذرات نقره و مس

برای ساخت نقاط کربنی تزئین شده با نانوذرات نقره، ابتدا ۰٫۱ گرم گلوکز (مقدار ماده اولیه برای کربن) را در ۱۵۰ میلی لیتر آب مقطر درون یک بشر (۲۵۰ میلی لیتری) ریخته و به مدت ۱۵ دقیقه روی همزن مغناطیسی (استیرر) در دمای اتاق هم زده تا حل شود. این مخلوط به یک اتوکلاواستیل (۵۰۰ میلی لیتر) انتقال داده شد و در کوره تحت دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۸ ساعت قرار گرفت. نمونه اولیه مایعی شفاف (بیرنگ) است و پس از ساخت نقاط کربنی به قهوه‌ای تیره تغییر خواهد کرد. نقاط کربنی قهوه‌ای تیره به دست آمده دو مرتبه سانترفیوژ (دور ۱۴۰۰۰ به مدت ۱۰ دقیقه) شد. ۱۰ میلی لیتر محلول حاصل را با مقادیر متفاوت محلول نیترات نقره (۰٫۵-۱-۲ میلی لیتر) در یک بشر ترکیب کرده و به مدت ۱۵ دقیقه روی استیرر هم زده شد. بعد از آن، ۱ میلی لیتر هیدرازین را با ۱۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر ترکیب کرده و با استفاده از بورت در بازه زمانی ۱۰ دقیقه به محلول فوق اضافه شد و مجدداً به مدت ۱۵ دقیقه روی استیرر هم زده شد (۱۱).

برای ساخت نقاط کربنی تزئین شده با نانوذرات مس نیز مطابق با روش بالا عمل کرده با این تفاوت که به جای نیترات نقره، مس نیترات با مقادیر متفاوت به محلول اضافه می گردد.

۴-۲. اندازه گیری عملکرد نور گرما درمانی

برای اندازه گیری تغییر دما توسط این نمونه‌ها (۲ میلی لیتر)، توسط لیزر دیودی مادون قرمز نزدیک ۸۰۸ نانومتری با توان خروجی $1W/Cm^2$ به مدت ۱۵ دقیقه تحت تابش قرار گرفتند. سپس، تغییر دماها با استفاده از یک سنسور حساس به گرما دیجیتال (سنسور اندازه گیری دما مدل XH-W3001) اندازه گیری شد.

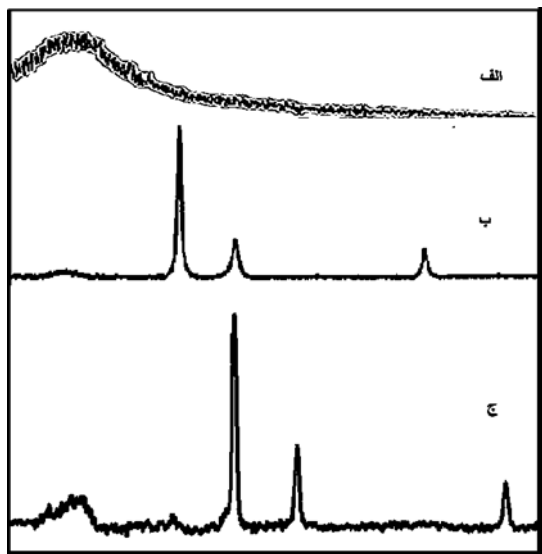
۳. نتیجه گیری و بحث

۳-۱. آنالیز ساختاری و مورفولوژی

XRD

در شکل ۱ الف الگوی پراش اشعه ایکس نقاط کربنی نشان داده شده است. با توجه به شکل، الگوی پراش اشعه ایکس پیک گسترده و ضعیفی را در حدود $2\theta = 22.5^\circ$ مربوط به قله (۰۰۲) نشان می دهد. قله گسترده صفحه (۰۰۲) را می توان به ساختارهای نامنظم کربن (آمورف) و اندازه کوچک نقاط کربنی نسبت داد. به دلیل کم بودن میزان تزئین تنها قله پهن و گسترده نقاط کربنی دیده شد (۱۲، ۱۳).

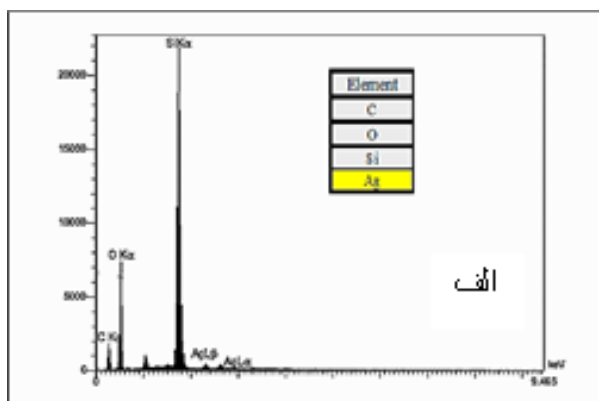
همچنین شکل ۱ ب و ج الگوی پراش اشعه ایکس نقاط کربنی تزئین شده با نانوذرات نقره و مس را نشان می دهد.



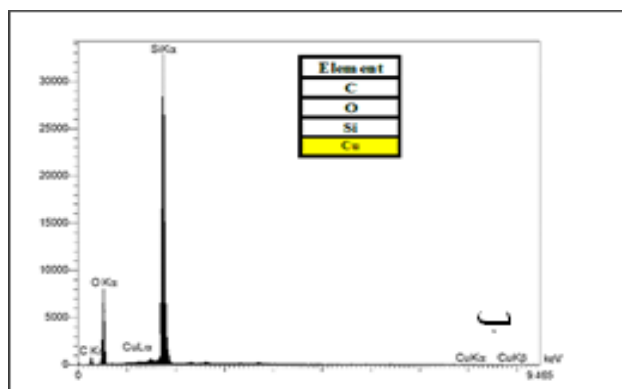
شکل ۱. الگوی پراش پرتو ایکس (الف) نقاط کربنی (ب) نقاط کربنی تزئین شده با نانوذرات نقره (ج) نقاط کربنی تزئین شده با نانوذرات مس

آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری به منظور بررسی سائز و تعیین مورفولوژی مواد مورد استفاده قرار گرفت. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری، نقاط کربنی تهیه شده را با بزرگمایی ۳۰ نانومتر در شکل ۲ نشان می دهد. همانگونه که در شکل نشان داده شده است نقاط کربنی سنتز شده دارای ابعاد کروی تقریباً یکسان و ساختار خوشه مانند می باشند. این آنالیز

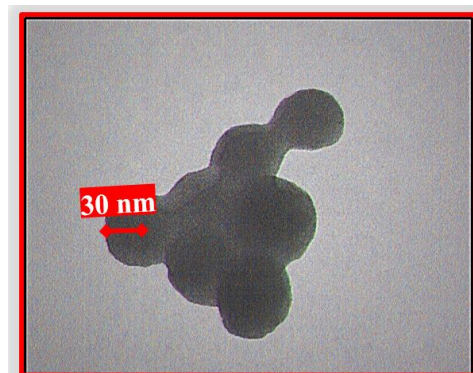
اندازه متوسط نقاط کربنی ها را زیر ۵۰ نانومتر نشان می دهد (۱۴).



Energy



Energy (keV)



شکل ۲. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نقاط کربنی.

در شکل ۳ الف آنالیز عنصری مربوط به نانوکامپوزیت نقاط کربنی تزئین شده با نانوذرات نقره به همراه شدت و مقدار خطای هر عنصر آمده است که وجود عناصر اصلی ساختار و تزئین نانوذرات نقره را تأیید می کند. در این روش، نخست یک ناحیه با حضور فراوان از این نانوذرها انتخاب و نقشه های عنصری مربوط به آن ثبت می شود. نتایج بدست آمده از این بررسی در شکل نشان داده شده است. (۱۵،۱۶)

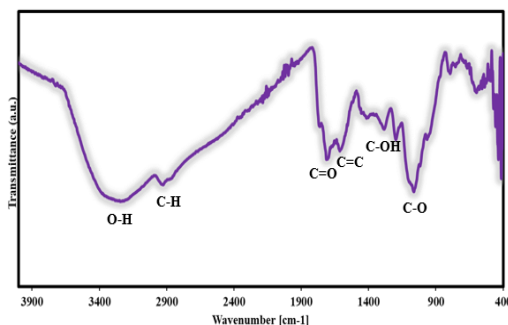
در شکل ۳ ب آنالیز عنصری مربوط به نانوکامپوزیت نقاط کربنی تزئین شده با نانوذرات مس به همراه شدت و مقدار خطای هر عنصر آمده است که وجود عناصر اصلی ساختار و تزئین نانوذرات مس تأیید می کند. (۱۵،۱۶)

شکل ۳. الف) تصویر EDS از نقاط کربنی تزئین شده با نانوذرات نقره. ب) نقاط کربنی تزئین شده با نانوذرات مس.

برای مشخص نمودن گروه های عملکردی نقاط کربنی سنتز شده از آنالیز طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه استفاده شد. در شکل ۴ طیف مادون قرمز تبدیل فوریه این نمونه نشان داده شده است. پیک وسیع و گسترده در طیف نقاط کربنی در محدوده ۳۰۰۰ تا ۳۵۰۰ cm^{-1} به گروه O-H موجود در نقاط کربنی اختصاص داده می شود. علاوه بر این، باندهای جذب ۲۹۱۲ و ۱۷۰۰ تا ۱۷۶۰ cm^{-1} به ترتیب مربوط به C-H و C=O کربوکسیلیک اسید می باشند. قله موجود در ۱۶۱۴ cm^{-1} را به ارتعاشات کششی C=C می توان نسبت داد. قله موجود در ۱۲۸۵ مربوط به ارتعاشات خمشی O-H در C-OH می باشد. قله ظاهر شده در محدوده ۱۱۰۰ cm^{-1} نیز نشان دهنده پیوند کششی C-O است. همه قله ها در این شکل با قله های نقاط کربنی موجود در مقالات مطابقت دارند و حضور آن ها را تأیید می کنند (۲۳-۱۷).

جدول ۱: نتایج خواص نورگرمادرمانی از نقاط کربنی تزئین شده با مقادیر مختلف از تزئین نانوذرات نقره.

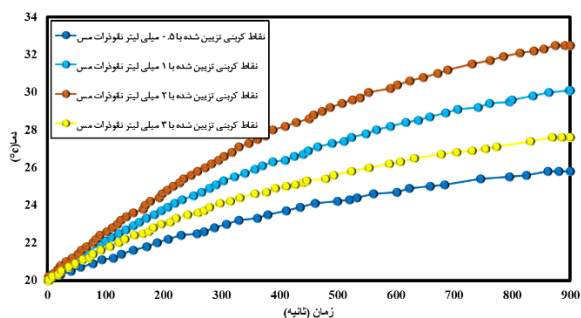
مقدار تزئین	میانگین اختلاف دما (°C)	نقاط کربنی تزئین شده با نانوذرات نقره
۱	۰,۵	۸,۶
۲	۱	۱۴,۴
۳	۱,۵	۱۵,۹
۴	۲	۱۴,۵



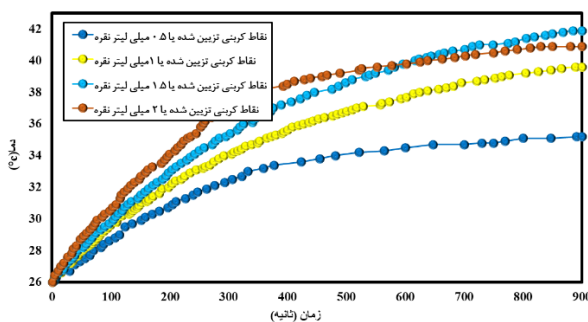
شکل ۴. تصویر طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه نقاط کربنی.

۳-۲. بررسی عملکرد نورگرمادرمانی

انتخاب مقدار تزئین بهینه در نورگرمادرمانی برای افزایش و جذب دما اهمیت بسیار دارد. زیرا مقدار تزئین کم باعث جذب نکردن نور و اشعه و میزان تزئین زیاد باعث جذب افراطی نور و آسیب به بافت‌های اطراف می‌شود. همانگونه که قبلاً ذکر شد، در این پژوهش از تزئین نانوذرات نقره به عنوان جاذب و افزایش دما استفاده شده است. نانوذرات نقره با مقادیر متفاوت و به روش تزئین شده با نقاط کربنی (بخش ۲-۳) تهیه شدند و مورد بررسی قرار گرفت. سپس نتیجه مربوطه را ثبت کرده و مقدار تزئینی که بیشترین افزایش دما و جذب را داشته به عنوان ماده بهینه انتخاب شد. اطلاعات در شکل ۵ و جدول ۱ به نمایش گذاشته شد. علاوه بر این، تزئین نانوذرات مس نیز مانند تزئین نانوذرات نقره مورد بررسی و تحقیق قرار گرفت و نتایج موجود در شکل ۶ و جدول ۲ به نمایش گذاشته شد.

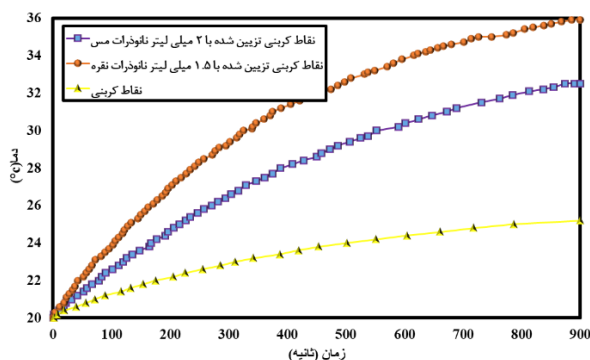


شکل ۶. خواص نورگرمادرمانی نقاط کربنی تزئین شده با مقادیر مختلف تزئین نانوذرات مس؛ منحنی‌های تغییر دمای آنها تحت تابش لیزر ۸۰۸ نانومتر (توان ۱ وات/۱۵ دقیقه).



شکل ۵. خواص نورگرمادرمانی نقاط کربنی تزئین شده با مقادیر مختلف تزئین نانوذرات نقره؛ منحنی‌های تغییر دمای آنها تحت تابش لیزر ۸۰۸ نانومتر (توان ۱ وات/۱۵ دقیقه).

کارایی فوتوترمال نشان داد. پس از ۱۵ دقیقه تابش، حداکثر دمای نقاط کربنی، نقاط کربنی تزئین شده با نانوذرات نقره، نقاط کربنی تزئین شده با نانوذرات مس به ترتیب به ۵,۲ درجه سانتیگراد، ۱۵,۹ درجه سانتیگراد، ۱۲,۳ درجه سانتیگراد رسید (شکل ۷ و جدول ۳). همانگونه که از نتایج مشخص است، اختلاف دمای نقاط کربنی ۵,۲ درجه سانتیگراد می باشد، و این موضوع بیانگر این است که این ماده می تواند نقش تاثیرگذاری به عنوان عامل نورگرما درمانی نیز داشته باشد. تزئین کردن نقاط کربنی با نانوذرات نقره و مس نیز نتایج شگفت انگیزی را پیش رو داشته است که می تواند گرما را تا حد بسیار زیادی افزایش دهد. درواقع، هنگامی که نقاط کربنی تزئین شده با نانوذرات نقره و مس در معرض نور مادون قرمز نزدیک قرار می گیرد، پیوند π مزدوج نقاط کربنی ها فوتون ها را جذب می کند و آنها را به گرما تبدیل می کند، گرمای محیط اطراف را افزایش می دهد و این امر باعث از بین رفتن سلول های سرطانی خواهد شد. این نتیجه تایید کرد که اثر نورگرما درمانی این سیستم درمانی به طور قابل توجهی با ترکیب تزئین افزایش یافته است. می توان در نظر گرفت که این نمونه ها توانایی بالایی در انتقال نور گرمایی مادون قرمز نزدیک دارند؛ یا به عبارتی دیگر یک عامل مبدل حرارتی موثر هستند و می توان از آنها برای درمان نورگرما استفاده کرد.



شکل ۷. خواص نورگرما درمانی ترکیبات مختلف؛ منحنی های تغییر دمایی آنها تحت تابش لیزر ۸۰۸ نانومتر (توان ۱ وات/۱۵ دقیقه).

جدول ۲: نتایج خواص نورگرما درمانی از نقاط کربنی تزئین شده با مقادیر مختلف از تزئین نانوذرات مس.

مقدار تزئین	میانگین اختلاف دما (°C) نقاط کربنی تزئین شده یا نانوذرات مس
۱	۵,۷
۲	۱۰
۳	۱۲,۳
۴	۷,۳

همانطور که از منحنی و جدول تبدیل نور گرمایی نقاط کربنی تزئین شده با نانوذرات نقره مشخص است بیشترین اختلاف دمای به دست آمده از نقاط کربنی تزئین شده با نانوذرات نقره ۱۵,۹ درجه سانتیگراد می باشد که این موضوع بیانگر این است که تزئین نقره، جاذب و افزایش دمای بسیار خوب برای نورگرما درمانی می باشد. پس بنابراین ۱,۵ میلی لیتر نقاط کربنی تزئین شده با نانوذرات نقره با اختلاف دمای ۱۵,۹ درجه سانتیگراد به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

همچنین با توجه به منحنی و جدول تبدیل نور گرمایی نقاط کربنی تزئین شده با نانوذرات مس، ۲ میلی لیتر نقاط کربنی تزئین شده با نانوذرات مس با اختلاف دمای ۱۲,۳ درجه سانتیگراد به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

در نورگرما درمانی تابش مستقیم منبع الکترومغناطیسی به بافت هدف خاص، باعث افزایش دما در آن منطقه و سپس از بین رفتن سلول های سرطانی می شود. به منظور بررسی اثرات نورگرما درمانی، ما تغییر دما را برای نمونه های مختلف سنتز شده اندازه گیری کردیم. برای بررسی اثر نورگرما درمانی ناشی از لیزر NIR خارجی، نمونه های مختلف تحت تابش مداوم لیزر ۸۰۸ نانومتر (۱ وات بر سانتیمتر مربع، ۱۵ دقیقه) مورد بررسی قرار گرفتند. تغییرات دمای نمونه های مختلف نیز توسط یک دماسنج دیجیتال مجهز به سنسور حرارتی ثبت شد و در جدول ۳ و شکل ۷ نشان داده شده است. شکل ۷ یک اثر افزایش یافته را در

جدول ۳: نتایج خواص نورگرما درمانی ترکیبات مختلف.

میانگین اختلاف دما	دمای ثانویه (°C)	دمای اولیه (°C)	
۵,۲ (°C)	۲۵,۲	۲۰	۱ نقاط کربنی
۱۵,۹	۳۵,۹	۲۰	۲ نقاط کربنی تزئین شده با نانوذرات نقره
۱۲,۳	۳۲,۳	۲۰	۳ نقاط کربنی تزئین شده با نانوذرات مس

۵. منابع

- [1] S. Liu, X. Pan, and H. Liu, "Two- Dimensional Nanomaterials for Photothermal Therapy," *Angew. Chemie*, vol. 132, no. 15, pp. 5943–5953, Apr. 2020, doi: 10.1002/ange.201911477.
- [2] M. Mehrabi, A. Shaygan Shirazi, F. Gharibzadeh, H. Shirkani, A. Ghaedi, and A. Khoradmehr, "Fabrication of a natural nanocomposite from Syzygium cumini and squid bone waste decorated with Cu-Nps for simultaneous use in the triple method of photodynamic/photothermal/chemotherapy," *Biomed. Mater.*, vol. 20, 2024, doi: 10.1088/1748-605X/ad909e.
- [3] K. Yang, S. Zhao, B. Li, B. Wang, M. Lan, and X. Song, "Low temperature photothermal therapy: Advances and perspectives," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 454, no. 214330, 2022, doi: https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214330.
- [4] B. Geng *et al.*, "NIR-responsive carbon dots for efficient photothermal cancer therapy at low power densities," *Carbon N. Y.*, vol. 134, pp. 153–162, 2018, doi: 10.1016/j.carbon.2018.03.084.
- [5] F. Dehdashti, H. Shirkani, M. Mehrabi, and A. Ahmadi, "Facile and green synthesis of α -Fe₂O₃ nanoparticles stabilized with chitosan for phototherapy with 808 nm laser irradiation," pp. 1–14, 2025.
- [6] D. Zhi, T. Yang, J. O'Hagan, S. Zhang, and R. F. Donnelly, "Photothermal therapy," *Journal of Controlled Release*, vol. 325, no. May. Elsevier, pp. 52–71, 2020. doi: 10.1016/j.jconrel.2020.06.032.
- [7] M. Zheng, Y. Li, S. Liu, W. Wang, Z. Xie, and X. Jing, "One-Pot to Synthesize Multifunctional Carbon Dots for Near Infrared Fluorescence Imaging and Photothermal Cancer Therapy," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 36, pp. 23533–23541, 2016, doi: 10.1021/acsami.6b07453.

۴. نتیجه گیری

در این کار نقاط کربنی تزئین شده با نانوذرات نقره و مس تولید شدند و پتانسیل آنها در درمان سرطان با روش نورگرما درمانی مورد بررسی قرار گرفت. به منظور دستیابی به بازده بیشتر درمان در نورگرما درمانی نانو ذرات مس و نقره نیز به نقاط کربنی مورد نظر نیز افزوده شد تا علاوه بر اثربخشی بیشتر، امکان استفاده از منبع مادون قرمز نزدیک و درمان سرطان های عمیق فراهم شود. تجزیه و تحلیل خصوصیات ساختاری ترکیبات تولید شده نشان داد که نقاط کربنی تزئین شده با نانوذرات نقره و مس با موفقیت ساخته شدند و اندازه نقاط کربنی زیر ۵۰ نانومتر بود. با توجه به نتایج به دست آمده، تزئین نانوذرات مس و نقره به عنوان عامل مهم و قابل توجه برای نورگرما درمانی و جاذب نور و افزایش دما و در کنار آن نقاط کربنی به عنوان دومین عامل نورگرما درمانی نقش قابل توجهی در تقویت اثر نورگرما درمانی را داشتند. در واقع نانوذرات نقره و مس به دلیل رزونانس پلاسمون سطحی موضعی (LSPR)، دارای خواص نوری در ناحیه مادون قرمز نزدیک از طریق تنظیم ترکیب شیمیایی هستند و به همین دلیل کاربرد قابل توجهی را در نورگرما درمانی نشان می دهند. این نانوپلتفرم جدید برای درمان نورگرما درمانی



- Chem. Commun.*, vol. 50, pp. 154–167, 2018.
- [16] N. Maghsoudy, P. A. Azar, M. S. Tehrani, S. W. Husain, and K. Larijani, "Biosynthesis of Ag and Fe nanoparticles using *Erodium cicutarium*; study, optimization, and modeling of the antibacterial properties using response surface methodology," *Journal of Nanostructure in Chemistry*, vol. 9, no. 3, pp. 203–216, 2019. doi: 10.1007/s40097-019-0311-z.
- [17] H. Teymourinia, M. Salavati-Niasari, O. Amiri, and H. Safardoust-Hojaghan, "Synthesis of graphene quantum dots from corn powder and their application in reduce charge recombination and increase free charge carriers," *Mol. Liq.*, 2017, doi: 10.1016/j.molliq.2017.07.052.
- [18] A. Bayat and E. Saievar-Iranizad, "Synthesis of green-photoluminescent single layer graphene quantum dots: Determination of HOMO and LUMO energy states," *Lumin. J.*, 2017, doi: 10.1016/j.jlumin.2017.06.055.
- [19] A. Heidari-Maleni, T. Mesri-Gundoshmian, A. Jahanbakhshi, B. Karimi, and B. Ghobadian, "Novel environmentally friendly fuel: The effect of adding graphene quantum dot (GQD) nanoparticles with ethanol-biodiesel blends on the performance and emission characteristics of a diesel engine," *NanoImpact*, vol. 21, no. January, p. 100294, 2021, doi: 10.1016/j.impact.2021.100294.
- [20] S. S. Nejad, "Effects of graphene quantum dot (GQD) on photoluminescence , mechanical , thermal and shape memory properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites," no. April, pp. 1–11, 2020, doi: 10.1002/pat.4948.
- [21] A. Ananthanarayanan *et al.*, "Facile Synthesis of Graphene Quantum Dots from 3D Graphene and their Application for Fe 3 + Sensing," pp. 1–6, 2014, doi: 10.1002/adfm.201303441.
- [22] J. Wu, P. Wang, F. Wang, and Y. Fang, "Investigation of the Microstructures of Graphene Quantum Dots (GQDs) by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy," 2018, doi: 10.3390/nano8100864.
- [8] F. Gharibzadeh, H. Shirkani, S. Karimi, M. Mehrabi, and E. Labkhandepoor, "CuS-NPs, GQD, MSN-NPs and doxorubicin: An excellent nano-compound for cancer treatment by chemo-photodynamic therapy," *J. Alloys Compd.*, vol. 980, 2024, doi: 10.1016/j.jallcom.2024.173624.
- [9] X. Cui *et al.*, "Photothermal Nanomaterials: A Powerful Light-to-Heat Converter," *Chemical Reviews*, vol. 123, no. 11, pp. 6891–6952, 2023. doi: 10.1021/acs.chemrev.3c00159.
- [10] M. Safavi, H. Kazemi, A. Shaygan shirazi, M. Mehrabi, M. Moradi, and H. Shirkani, "Facile synthesis of CoFe₂O₄ and Co_xNi_{1-x}Fe₂O₄ nanoparticles substituted in MoS₂ nanosheets for photothermal/chemo therapy application," *J. Alloys Compd.*, vol. 1010, no. 177744, 2025, doi: 10.1016/j.jallcom.2024.177744.
- [11] C. Gao *et al.*, "Facile Synthesis of Ag/Carbon Quantum Dots/Graphene Composites for Highly Conductive Water-Based Inks," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 14, no. 29, pp. 33694–33702, 2022, doi: 10.1021/acsami.2c06298.
- [12] Y. J. Lu *et al.*, "Magnetic graphene oxide for dual targeted delivery of doxorubicin and photothermal therapy," *Nanomaterials*, vol. 8, no. 4, p. 193, 2018, doi: 10.3390/nano8040193.
- [13] D. M. Tushar Das, Subrata Das, Prakash Kumar, Betty C.A., "Coal waste-derived synthesis of yellow oxidized graphene quantum dots with highly specific superoxide dismutase activity: characterization, kinetics, and biological studies," *Nanoscale*, vol. 15, no. 44, pp. 17861–17878, 2023.
- [14] S. Z. Meng Guan, Yang Xuan, Yating Gao, Yining Liu, "Synthesis of Ag@GQD and their application in photoacoustic imaging and chemical/photothermal combination therapy and bacteriostasis," *J. Mater. Sci.*, vol. 57, pp. 7056–7067, 2022, doi: https://doi.org/10.1007/s10853-022-06968-5.
- [15] E. Zarrinabadi, R. Abghari, A. Nazari, and M. Mirjalili, "Modeling and optimization of electromagnetic and saturated magnetic properties of polyester fabrics coated with Ag/kaolin/silica nanocomposites," *Bulg.*



- [23] V. Tucureanu, A. Matei, and A. M. Avram, "FTIR spectroscopy for carbon family study," vol. 8347, no. March, 2016, doi: 10.1080/10408347.2016.1157013.

Synthesis of carbon quantum dots and their decoration with silver and copper nanoparticles via chemical reduction method to improve photothermal performance with 808 nm laser

M.Mehrabi (PhD)^{1,*}, F.Gharibzadeh (MSc)¹, A.Suri(MSc)¹, F.Ahrami fard (MSc)¹, H.Shirkani (PhD)¹

¹ Physics Department, Faculty of Nano and Biotechnology, Persian Gulf University, Bushehr, Iran

Abstract:

In this study, silver- and copper-decorated carbon dots (Ag-CDs and Cu-CDs) with strong absorption in the near-infrared (NIR) region were successfully synthesized using a simple chemical approach, and their potential for cancer treatment through photothermal therapy was investigated. The structural characteristics and in vitro photothermal performance of the synthesized nanomaterials were systematically evaluated. To characterize the structural and optical properties of the Ag- and Cu-decorated carbon dots, X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), elemental analysis, and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) were employed. An 808 nm laser with a power density of 1 W cm^{-2} was used as the irradiation source. The results of all characterization techniques confirmed the successful formation of the synthesized nanostructures, and the average size of the carbon dots was found to be below 50 nm. Furthermore, the amounts of silver and copper nanoparticles used for surface decoration were optimized to achieve the highest photothermal response. Following laser irradiation, the Ag-decorated and Cu-decorated carbon dots exhibited temperature increases of 15.9°C and 12.3°C , respectively, and were therefore selected as the optimum samples. Owing to their excellent photostability, favorable biocompatibility, and enhanced photothermal performance, the synthesized Ag- and Cu-decorated carbon dots can serve as effective photothermal agents. Moreover, the use of a relatively low laser power density (808 nm, 1 W cm^{-2}) further highlights the suitability of these nanostructures for in vitro photothermal therapy applications. These findings demonstrate that metal-decorated carbon dots are promising candidates for efficient photothermal cancer treatment.

Keywords: photothermal therapy, cancer treatment, carbon dots, silver nanoparticles, copper nanoparticles.

Corresponding Author. Email: m.mehrabi@pgu.ac.ir