

Министерство образования и науки Российской Федерации  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Базовая кафедра  
компьютерной физики и метаматериалов  
в Саратовском филиале  
Института радиотехники и электроники  
им. В.А.Котельникова РАН

Исследование искажений спектров ап-конверсионных наночастиц  
рассеивающими объектами

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 431 группы

направления 03.03.02 «Физика» физического факультета

Савченко Натальи Дмитриевны

Научный руководитель

д.ф.-м.н., профессор \_\_\_\_\_

В.И. Кочубей

Зав. кафедрой

д.ф.-м.н., профессор \_\_\_\_\_

В.М. Аникин

Саратов 2016

**Введение.** В настоящее время большое внимание уделяется оптическим методикам оценки физиологического состояния биотканей. Одним из таких методов является люминесцентная спектроскопия. Почти все люминофоры, используемые на сегодняшний день, люминесцируют по механизму с понижением энергии, и требуют возбуждающего излучения большой мощности. Альтернативой является применение ап-конверсионных наночастиц, которые способны поглощать несколько фотонов в низкочастотном ближнем ИК диапазоне с последующей эмиссией в видимой области спектра. Это позволяет существенно расширить диапазон эффективно используемого спектра. В первую очередь это явление планируется применять в области биовизуализации, так как инфракрасное излучение проникает в биоткани на максимальную глубину, не повреждая их. Спектры ап-конверсионной люминесценции используются как метод измерения температуры, с помощью определения температурной зависимости величины отношения интенсивностей полос люминесценции двух близко расположенных уровней энергии иона, а также значения pH, наличия глюкозы и других вариантов определения состава окружения наночастиц. Однако, в рассеивающей среде, вследствие эффектов многократного рассеяния и перепоглощения результаты могут искажаться. Поэтому основная цель работы - определить при помощи модельного и физического экспериментов степень искажения спектров люминесценции ап-конверсионных люминофоров в зависимости от значений коэффициентов рассеяния среды, а так же разработать метод коррекции экспериментальных спектров люминесценции образцов с ап-конверсионными свойствами, которая позволит получить спектральные зависимости, неискаженные процессами рассеяния и перепоглощения.

**Оптические характеристики рассеивающих сред.** В данном разделе рассмотрим причины рассеяния в мутной среде и ее оптические свойства. Рассеяние в мутных средах возникает на неоднородностях показателя преломления клеток, макроструктур и т.д. В средах с сильным светорассеянием увеличивается длина оптического пути фотонов в образце (соответственно поглощение света) и уменьшается глубина проникновения света в образец, что ограничивает пространственное разрешение и глубину зондирования [1]. Уменьшения светорассеяния можно достигнуть просветлением биологической ткани, основанного на выравнивании показателей преломления структурных элементов и их окружения путем введения в образец иммерсионной жидкости, а также путем выбора длины волны облучающего света, для которой разница в показателях преломления мала (смещение в длинноволновую область спектра). Основными оптическими свойствами таких сред, являются коэффициент поглощения  $\mu_a$  и коэффициент рассеяния  $\mu_s$ . В некоторых случаях интерес представляют также производные параметры: средний косинус угла рассеяния  $g$ , транспортный коэффициент рассеяния  $\mu'_s$  [3].

**Примеры искажения спектров линейных люминофоров рассеивающими средами.** Так как рассеяние света в биологической среде сильно варьирует как от образца к образцу, так и в различных областях одного и того же образца, рассмотрим влияние рассеяния и перепоглощения на моделях – взвеси наночастиц CdS в орто-ксилоле и наночастицах CdS в полиэтиленовой матрице [1]. Наблюдаем в скорректированных спектрах: при малом поглощении и рассеянии, т.е. в области 550 нм, величина смещения полосы всего 1 нм, т.е. искажения практически отсутствуют (рис. 4б). При увеличении поглощения и рассеяния, в области 446 нм, смещение достигает 5 нм (рис. 4а). Различия в спектрах становятся более явными [1].

В работе [1] наблюдали обычную люминесценцию, исследованную при помощи линейных люминофоров. В ряде случаев интерес представляет двухфотонный процесс, проходящий в нанокристаллах с ап-конверсионной люминесценцией. При использовании таких люминофоров возбуждающее излучение лежит в длинноволновой области, тем самым увеличивая глубину проникновения за счет увеличения энергии. Ещё одним преимуществом люминофоров с кооперативным эффектом служит их узкая полоса люминесценции, которая, по сравнению с широкополосной люминесценцией, искажается меньше. Однако квадратичный закон зависимости интенсивности люминесценции от плотности мощности возбуждающего света может повлиять на степень искажения спектров по сравнению с обычной люминесценцией.

**Ап-конверсионные люминофоры.** В данном разделе вводится понятия иона-акцептора и иона-донора для более подробного изучения явления ап-конверсии.

**Применение ап-конверсионной люминесценции.** В первую очередь это явление планируется использовать в области биовизуализации. Дело в том, что инфракрасное излучение проникает в биоткань на максимальную глубину, не повреждая ее. Также при ИК-возбуждении минимизируется автолюминесценция биотканей [4]. Ап-конверсионные наночастицы обеспечивают высокую фотохимическую стабильность, узкие полосы излучения, и большое расстояние (до 400 нм) между отдельными пиками люминесценции и возбуждающей длиной волны в инфракрасном диапазоне, что позволяет легко разделять люминесцентный сигнал от возбуждающего излучения. Все это делает ап-конверсионные наночастицы весьма перспективными для использования в качестве люминесцентных зондов в биологических исследованиях и для флуоресцентной диагностики.

Для использования нанокристаллов с ап-конверсионным эффектом в медицине и биохимическом анализе, необходимо вводить образец под кожу

[4]. Как известно кожа – это сильно рассеивающая среда, следовательно, регистрация истинных спектров люминесценции не представляется возможным без учета рассеяния и перепоглощения фотонов в среде.

**Использование метода Монте-Карло для учета оптических характеристик рассеивающих сред.** В данной работе учет пространственной зависимости спектров рассеяния заключается в моделировании процесса транспорта излучения в среде с учетом геометрии конкретного эксперимента. В этом случае используется, транспортное уравнение, учитывающее многократное некогерентное рассеяние света на неоднородностях, которое имеет вид [5]:

$$\frac{\partial I(r, s)}{\partial s} = -\mu_t I(r, s) + \frac{\mu_s}{4\pi} \int_{4\pi} \rho(s, s') I(r, s) d\Omega.$$

Аналитически решить транспортное уравнение в большинстве практически значимых случаях очень сложно, поэтому большое распространение получили различные численные методы.

**Общий алгоритм метода Монте-Карло.** Раздел, посвященный описанию общего алгоритма Монте-Карло. В конце раздела представлена, на рисунке 6 изображена блок-схема программы по расчету спектров люминесценции, а также более подробно рассмотрен сам модельный эксперимент и его входные параметры.

**Результаты моделирования.** В ходе компьютерного моделирования методом Монте-Карло получены поправочные кривые (Рисунок 7), путем усреднения зависимости интенсивности излучения фотонов, зарегистрированных фотоприемником с поверхности образца, от длины волны.

**Эксперимент и обсуждения результатов.** В данном разделе указаны все действия (Рисунок 8) проводимые в реальном эксперименте над образцом  $Y_2O_3$  - легированный трехвалентными редкоземельными ионами нанокристал.

**Экспериментальные спектры и их коррекция.** На рисунках приводим экспериментальные спектры люминесценции, причем первая серия экспериментов (Рисунок 9,10 ) была произведена для набора статистики по контрасту и по интенсивностям (светлая область и темная), для этого на люминесцирующий образец накладывалась четкая граница из среза фольги.

Для наночастиц экспериментально получено две полосы люминесценции: в области 650 нм и 550 нм. и мы наблюдаем отличие в поведении полос люминесценции.

В результате деления экспериментальных спектров на поправочную кривую, полученную путем моделирования методом Монте-Карло, получаем скорректированные спектры люминесценции ап-конверсионных наночастиц наблюдаемых на рисунках 10-11.

На рисунке 11 показано различие в амплитудах пиках при введении коррекции. По расчетам соотношения амплитуд крайних пиков меняется в результате коррекции на 10%. На данном рисунке показано изменение при коэффициенте рассеяние  $10 \text{ см}^{-1}$ , в то время как для кожи человека в данном спектральном диапазоне коэффициент рассеяния составляет  $200 \text{ см}^{-1}$ . Для реальных образцов биологических тканей изменение спектров в случае коррекции будет ещё более существенным.

**Заключение.** Разработана программа для расчета корректировочных кривых, с конкретной геометрией эксперимента. Показано, что проведение коррекции приводит к 10% изменению относительных амплитуд спектральных полос, находящихся на расстоянии 30 нм.

Показано что при использовании сильно рассеивающих сред, таких как биологические объекты, искажения спектров должны быть значительно выше. Поэтому разработанная коррекция спектров обязательна.

