

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

**«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»**

**Измерение локальной температуры объектов по спектральным
характеристикам полупроводниковых наночастиц**

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД ОБ ОСНОВНЫХ РЕЗУЛЬТАТАХ ПОДГОТОВЛЕННОЙ
НАУЧНО-КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ (ДИССЕРТАЦИИ)

аспиранта 4 курса

направления 03.06.01 «Физика и астрономия»

физического факультета

Мохаммеда Аммара Хуссейна Моххамеда

Научный руководитель

доцент кафедры оптики и биофотоники,

к.ф.-м.н.,

_____ А.А. Скапцов

Саратов 2019

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Плазмонно-резонансная фототермотерапия (ПФТТ) – подход термической деструкции биологических тканей, за счет лазерного нагрева металлических наночастиц, помещенных внутрь ткани. Эффективность ПФТТ во многом зависит от средств контроля процесса нагрева и денатурации биоткани. Большинство исследователей в области ПФТТ опираются на дистанционные системы контроля поверхностной температуры биообъектов, которая во многом зависит от неконтролируемых процессов распространения лазерного излучения и теплопередачи. Логичным решением в данной ситуации является проведение прямых измерений тепловых полей внутри биоткани, в непосредственной близости от плазмонно-резонансных наночастиц. При обзоре современной литературы был выявлен ряд методов неинвазивной термометрии: термоакустическая термометрия, радиотермометрии, магнитно-резонансной томографии, низко-когерентная томография, терагерцовой мониторинг. Несмотря на многообещающие результаты, полученные этими методами, их применение во многом ограничено пространственным разрешением.

Другой перспективный неинвазивный метод измерения температуры заключается в использовании наночастиц, полосы люминесценции, которых зависят от температуры окружающей среды – нанотермометров. В результате литературного обзора было выявлено, что существуют несколько механизмов температурной зависимости спектров люминесценции нанотермометров. По мнению автора в основе наиболее простых и надежных методов регистрации температуры по спектрам люминесценции должны лежать следующие механизмы: температурная зависимость спектрального положения максимума полос люминесценции; температурной зависимости соотношения интенсивностей полос люминесценции. Нанотермометры с подобными свойствами являются $ZnCdS$, $AgCuS$, $CuInS_2$ и $NaYF_4:Er:Yb$. На ряду с данными наночастицами, в литературе стали появляться данные о комплексном применении термосенсибилизаторов ПФТТ и нанотермометров в едином композитном материале, например $Fe_3O_4/NaYF_4:Er:Yb$ и $Au/AgCdSe$. Однако, основным фактором ограниченности применения этих частиц является то, что длина волны возбуждения и излучения люминесценции лежит в области поглощения света гемоглобином крови, что ограничивает глубину зондирования. Поэтому, единственным удачным решением для регистрации внутренней температуры биоткани является применения наночастиц,

люминесценцию которых возможно возбудить излучением с длиной волны в диапазоне окна прозрачности биоткани.

Таким образом, были выявлены задачи и цель диссертационной работы.

Целью данного исследования является теоретическое и экспериментальное развитие метода контроля процесса плазмонно-резонансной фототермотерапией в режиме реального времени, основанного на применении полупроводниковых наночастиц в качестве люминесцентных нанотермометров.

Основными задачами данной работы являются:

1. Установить зависимости динамики спектров люминесценции полупроводниковых наночастиц $Zn_{(1-x)}Cd_xS$, $Ag_xIn_{1-x}S_2$, $Cu_xIn_{(1-x)}S_2$, в процесса их роста от времени синтеза и стехиометрического соотношения компонент.
2. Установить температурные зависимости деформации спектров полос люминесценции полупроводниковых наночастиц $Zn_{(1-x)}Cd_xS$, $Ag_xIn_{1-x}S_2$, $Cu_xIn_{(1-x)}S_2$.
3. Разработать метод создания фантомов биологической ткани, содержащих наноразмерные структуры.
4. Апробировать полупроводниковые наночастицы в качестве нанотермометров на модельных экспериментах плазмонно-резонансной фототермотерапии.

Достоверность научных выводов работы обеспечивается применением традиционных методов и подходов исследования оптических свойства наноразмерных объектов, согласованием полученных результатов с результатами исследований независимых групп и литературными данными, отсутствием логических противоречий полученных результатов с известными фактами и данными.

Научная новизна работы:

1. Впервые был разработан и реализован метод измерения спектров люминесценции полупроводниковых наночастиц в процессе их роста.
2. Впервые были получены данные о динамике спектров люминесценции наночастиц $ZnCdS$, $AgInS$, $CuInS_2$ в процессе их синтеза.

3. Впервые определены пределы спектрального положения полос люминесценции данных наночастиц в зависимости от стехиометрического соотношения металлов.
4. Впервые были исследованы температурные зависимости полос люминесценций наночастиц.
5. Разработан оригинальный метод изготовления фантомов биологических тканей, содержащих различные наноструктуры.
6. Впервые проведены экспериментальные работы по модельному ПФТТ альбумина, мышечной ткани и кожи крысы с применением апконверсионных наночастиц в качестве нанотермометров.

Теоретическая и практическая значимость полученных результатов заключается в следующем: существенно расширяют представления современной теории плазманно-резонансной фототермотерапии и показывают систему оценки контроля. Материалы диссертации могут быть использованы в курсе лекций по избранным вопросам оптики, читаемых для магистров, а также при постановке курсовых и дипломных работ студентов. Предполагается дальнейшее внедрение результатов работы в учебный процесс.

Научно-квалификационная работа состоит из 5 глав.

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована её цель и основные задачи, описаны научная новизна и практическая значимость работы, приведены основные положения и результаты, выносимые на защиту, описано краткое содержание, структура и объем диссертации, апробация работы и личный вклад автора.

В **Главе 1** проведен аналитический обзор литературы по теме диссертации. Основное внимание уделено синтезу и применению люминесцентных нанотермометров для задач ПФТТ биологических объектов. Описаны основные типы существующих нанотермометров. Рассмотрены механизмы зависимости спектров люминесценции полупроводниковых наночастиц от температуры. Сформулированы основные требования к спектральным свойствам нанотермометров и определена перспективность использования различных материалов.

В **Главе 2** приведено описание материалов и методов. В частности описаны метода синтеза наночастиц $Zn_{(1-x)}Cd_xS$, $Ag_xIn_{(1-x)}S_2$, $Cu_xIn_{(1-x)}S_2$ в водной фазе и наночастицы $Cu_xIn_{(1-x)}S_2$ в фазе октаэдрена. Приводиться описание разработанного метода измерения

спектров люминесценции полупроводниковых наночастиц в процессе их роста в ростовом растворе и метод обработки экспериментальных данных. Описывается разработанный метод создания твердых фантомов биологических тканей, содержащей различные наноструктуры. Приведен метод измерения температурных зависимостей спектров люминесценции полупроводниковых наночастиц.

В **Главе 3** приведены результаты динамики спектров наночастиц $Zn_{(1-x)}Cd_xS$ и $Ag_{(1-x)}In_xS_2$ в процессе их синтеза в водной фазе. Показано, что меняя стехеометрическое соотношение между Zn и Cd для наночастиц $Zn_{(1-x)}Cd_xS$ и между Ag и In для наночастиц $Ag_{(1-x)}In_xS_2$, не удастся достичь длины волны максимума люминесценции в области прозрачности биологической ткани.

В **Главе 4** описаны результаты зависимости спектров люминесценции наночастиц $Cu_xIn_{(1-x)}S_2$ от стехеометрического соотношения x, времени синтеза и среды роста наночастиц.

В **Главе 5** посвящена исследованиям наночастиц $NaYF_4:Yb,Er$. Были проведены исследования температурной зависимости люминесценции наночастиц $NaYF_4:Yb,Er$ для различных плотностей мощности возбуждающего излучения. Был проведен модельный термолиз фантома и показано, что температура измеренная тепловизором и температура восстановленная по спектрам люминесценции хорошо коррелируют между собой. Далее описаны результаты экспериментов по модельному ПФТТ яичного альбумина и установлению зависимости процесса денатурации яичного альбумина от режима облучения.

Апробация работы.

Основные результаты работы были представлены на научных семинарах, научных школах, всероссийских и международных конференциях, в том числе: 2016 International Conference Laser Optics, LO 2016 (27 июня – 1 июля 2016, Санкт-Петербург, Россия), Ежегодной всероссийской школы-семинара «Методы компьютерной диагностики в биологии и медицине – 2016» (Саратов, 8-10 - ноября 2016 года), Saratov Fall Meeting 2016 (Саратов, 26–30 сентября 2016 года), 4^{ая} школа-конференция с международным участием "Saint-Petersburg OPEN 2017" (3 – 6 апреля 2017, Санкт-Петербург, Россия), Всероссийская научная школа-семинар «Взаимодействие СВЧ, терагерцового и оптического излучения с полупроводниковыми микро- и наноструктурами, метаматериалами и биообъектами» (18 - 19 мая 2017 г, Саратов, Россия), VIII Съезд российского фотобиологического общества (10 - 15 сентября 2017г., пос. Шепси Краснодарский край, Россия), Saratov Fall Meeting 2017 (25 – 29 сентября, 2017), Saratov

Fall Meeting 2018 (24 – 29 сентября, 2018), Ежегодной всероссийской школы-семинара «Методы компьютерной диагностики в биологии и медицине – 2018» (Саратов, 24-26 - октября 2016 года)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные выводы по данной работе заключаются в следующем:

1. Синтез в водной фазе наночастиц $Zn_{(1-x)}Cd_xS$, $Ag_xIn_{(1-x)}S_2$, $Cu_xIn_{(1-x)}S_2$ не позволяет получить наночастицы с длиной волны максимума полосы люминесценции более 800 нм. Синтез в фазе октаэдрена позволяет получить наночастицы $Cu_xIn_{(1-x)}S_2$ с длиной волны максимума полосы люминесценции более 800 нм, только при $x > 0.25$ и времени синтеза более 2 часов.
2. Спектр люминесценции наночастиц $Cu_xIn_{(1-x)}S_2$ синтезированных в октаэдрене состоит из двух полос – коротковолновой и длинноволновой. Длина волны максимума коротковолновой полосы люминесценции смещается в синюю область спектра при воздействии как температуры, так и длительного времени облучения возбуждающим излучением, в то время как длина волны максимума длинноволновой полосы люминесценции смещается в красную область спектра только при воздействии температуры.
3. Коэффициент пропорциональности между отношением интенсивностей люминесценции наночастиц $NaYF_4: Yb, Er$ на длинах волн 540 и 654 соответственно, остается постоянным и равным 550К, при величине плотности мощности возбуждающего излучения с длиной волны 980нм менее $0,7 Вт/см^2$.
4. В процессе проведения совместной плазмонно-резонансной фототермотерапии и нанотермометрии возможно определить момент начало денатурации биологической ткани по соотношению интенсивностей полос люминесцентных нанотермометров $NaYF_4: Yb, Er$ с длинами волн 540 и 654 нм соответственно.

Публикации автора по теме диссертации в журналах, включенных в перечень ВАК:

Список основных публикации:

1. Мохаммед А.Х.М., Усталков С.О., Сагайдачная Е.А., Кочубей В.И., Скапцов А.А. Создание и свойства фантомов биологической ткани, содержащих наночастицы // Инженерный вестник Дона. 2019, №2,

2. Skaptsov A.A., Ustalkov S.O., Mohammed A.H.M., Savenko O.A., Novikova A.S., Kozlova E.A., Kochubey V.I. Fabrication and characterization of biological tissue phantoms with embedded nanoparticles // Journal of Physics: Conference Series, 2017, V.917, #042003.

3. Ustalkov S.O., Kozlova E.A., Savenko O.A., Mohammed A.H.M., Kochubey V.I., Skaptsov A.A. Influence of excitation power density on temperature dependencies of NaYF₄:Yb,Er nanoparticles luminescence spectra // Proceedings of SPIE, 2017, V.10336, #1033614.

4. Skaptsov A.A., Novikova A.S., Mohammed A.H.M., Galushka V.V., Goryacheva I.Y., Kochubey V.I. Luminescence method to study the growth of CuInS₂ quantum dots in real time // Proceedings - 2016 International Conference Laser Optics, LO 2016, 2016, Article number 7550007, Page S240.