

МИНОБРНАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

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

Кафедра оптики и биофотоники

**Исследование фотокаталитической активности наночастиц
 $\text{NaYF}_4\text{-SiO}_2$**

АВТОРЕФЕРАТ ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ

студентки 2 курса 253 группы

направления 03.04.02 «Биофотоника»

физический факультет

Самойловой Екатерины Олеговны

Научный руководитель

профессор, д.ф.-м.н.



В.И.Кочубей

Заведующий кафедрой

профессор, д.ф.-м.н.



В.В.Тучин

Саратов 2020

ВВЕДЕНИЕ

Наночастица (англ. nanoparticle) — изолированный твердофазный объект, имеющий отчётливо выраженную границу с окружающей средой, размеры которого во всех трёх измерениях составляют от 1 до 100 нм.

Активное развитие нанотехнологий привело к увеличению популярности использования наноразмерных материалов. Ученые предполагают, что с помощью нанотехнологий будут решены проблемы ранней диагностики злокачественных новообразований, определения их локализации, адресной доставки лекарственных препаратов в опухоль, а также разработаны новые методы антимикробной терапии.

Изменение химических и физических свойств нанообъектов по сравнению с теми же веществами только в макроскопической форме вызвал повышенный интерес ученых к наночастицам преимущественно металлов.

На сегодняшний день приоритетным является изучение возможностей использования наночастиц металлов в промышленности и медицине. В настоящее время наиболее широкое применение в биомедицине получили ап-конверсионные наночастицы.

Задачей данной квалификационной работы является изучение методов фотодинамической терапии и определения фотокаталитической активности наночастиц $\text{NaYF}_4\text{-SiO}_2$.

Для выполнения поставленной задачи был проделан поиск и наработка теоретического материала. Анализ статей.

Данная работа включает в себя сокращения (3-4 стр.), введение (4-5 стр.), теоретическую часть (5-42 стр.), включающая в себя восемь пунктов «Механизм действия фотодинамической терапии» (5-8 стр.), «Ап-конверсия» (8-16 стр.), «Ап-конверсионные наночастицы NaYF_4 » (16-17 стр.), «Виды методов синтеза ап-конверсионных наночастиц NaYF_4 » (17-20 стр.), «Виды методов синтеза оболочек на основе мезопористого диоксида кремния SiO_2 » (20-27 стр.), «Виды методов синтеза $\text{NaYF}_4@ \text{SiO}_2$ » (27-34 стр.),

«Фотокатализ» (34-37 стр.), «Фотокаталитическая активность $\text{NaYF}_4@\text{SiO}_2$ » (37-42 стр.); заключение (42-43 стр.), список используемых источников (43-48 стр.).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В теоретической части рассказывается о фотодинамической терапии и ее механизме действия.

Фотодинамическая терапия рака (ФДТ) – метод удаления доступных для света опухолей, основанный на введении в организм больных фотосенсибилизаторов (ФС), способных избирательно накапливаться преимущественно в опухолевых тканях и последующем облучении опухоли в полосе поглощения фотосенсибилизатора.

В настоящее время ФДТ используется для уничтожения небольших поверхностных опухолей, либо полостных опухолей, которые можно облучать при помощи световодов. Помимо этого, ФДТ применяется также для стерилизации операционного поля после хирургического удаления массивных опухолей.

Рассматриваются понятия ап-конверсии, ап-конверсионные наночастицы NaYF_4 .

Явление ап-конверсии состоит в преобразовании энергии, которое осуществляется за счет поглощения фотонов низкой энергии (например, красная и ИК область спектра) и излучения более высокоэнергетичных фотонов (например, сине-зеленой области спектра). Следовательно, длина волны излученного света оказывается меньше длины волны возбуждающего излучения.

Процесс ап-конверсии осуществляется различными механизмами, которые могут быть условно разделены на три класса: ап-конверсия с переносом энергии (ETU), поглощение в возбужденное состояние (ESA) и фотонная лавина (РА).

Ап-конверсионные наночастицы представляют собой частицы, в которых происходит преобразование энергии фотонов ближнего инфракрасного излучения, обычно в окне прозрачности биотканей от 650 до 1350 нм, в

излучение фотонов в коротковолновом диапазоне длин волн света от 400 до 800 нм.

Выделяют две фазы у монодисперсных кристаллических наночастиц NaYF_4 : кубическую и гексагональную.

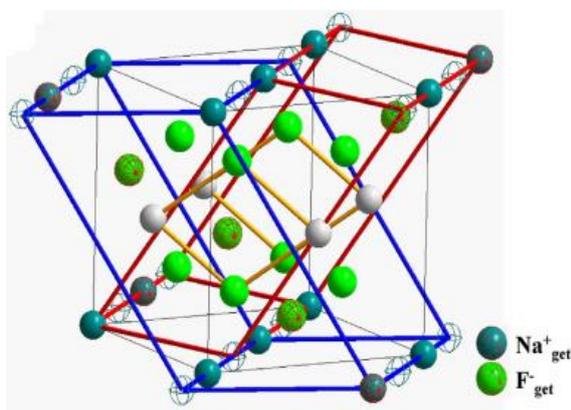


Рис.1. Изображение кубической (серая рамка) и гексагональной (синяя и красная рамки) фаз.

Особенности кубической фазы:

- Является высокотемпературной метастабильной фазой;
- Может переходить в гексагональную фазу и обратно при условии изменения температуры реакции или продлении времени реакции.

Особенности гексагональной фазы:

В зависимости от значения pH реакционной среды и типа фторирующего объекта у данной фазы могут наблюдаться дефекты и достаточно широкие распределения по размерам.

Повествуется о методах синтеза ап-конверсионных наночастиц NaYF_4 .

Методы получения фторидных наноразмерных материалов в виде порошков и композитов разнообразны, главным образом, их можно условно разделить на физические и химические.

Физические методы:

- Конденсацию из паровой фазы
- Механическое измельчение
- Лазерная абляция

Химические методы:

- Механохимический синтез
- Термическое разложение (пиролиз)
- Гидро/сольвотермальный синтез
- Метод осаждения
- Золь-гель метод

Идет пояснение о методах синтеза оболочек на основе мезопористого диоксида кремния SiO_2 .

Кремний является компонентом всех клеток человеческого организма, его среднесуточное потребление составляет порядка 20–50 мг. В зависимости от степени пористости, кремниевые частицы могут быть биологически активны, биоинертны или биоразлагаемы.

Оболочка оксида кремния является биосовместимой, оптически прозрачной, обладающей высокой физической и химической стабильностью с возможностью контроля ее толщины (контроль размера оболочки). Дополнительными преимуществами оболочки оксида кремния является предотвращение окисления и диффузии ионов из КТ в окружающую среду. Кроме того, оболочки оксида кремния имеют легко модифицируемую поверхность для введения различных функциональных групп.

Синтез частиц и оболочек SiO_2 можно разделить на такие методы, как:

- Метод самоорганизации наноструктур (EISA)
- Метод Штобера-Финка-Бона
- Пирогенный метод

- Метод, предназначенный для формирования и роста SiO_2
- Синтезы частиц типа «ядро-оболочка»
- Метод электроспиннинга
- Метод обратной микроэмульсии

А так же рассказывается о методах синтеза $\text{NaYF}_4@ \text{SiO}_2$. Из изученных источников представлены результаты синтезов.

Выделяют несколько методов:

- Метод инкубации

Синтезированные $\text{SiO}_2@ \text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$ композитные частицы обладают сферической морфологией, с конечным размером ~ 390 нм, при толщине оболочки около 40-45 нм.

На выходе могли получить частицы двух типов (рис.2):

- Шарики $\text{SiO}_2@ \text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$
- Ап-конверсионные капсулы $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}\text{Er}^{3+}$

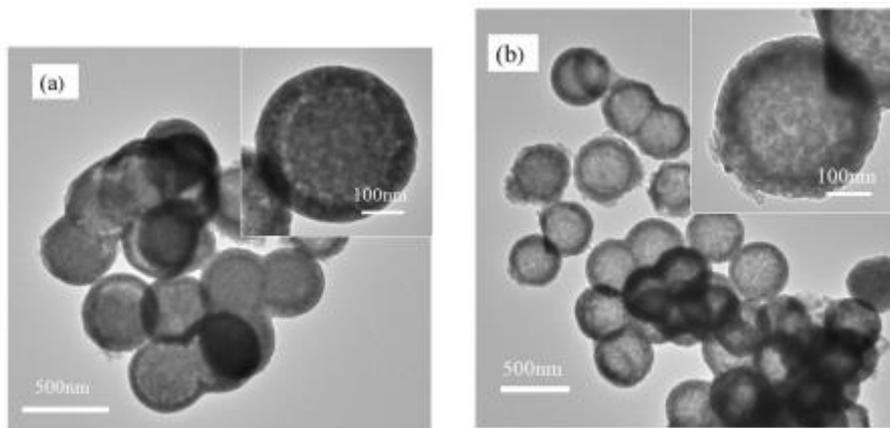


Рис.2. ТЕМ изображения (а) отожженные $\text{SiO}_2@ \text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$ шарики и (б) капсулы $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}\text{Er}^{3+}$ после травления кремнезема. (Вставки, показывающие увеличенные изображения соответствующих частиц).

- Гидротермальный метод

Синтезированные наночастицы имеют гексагональную призматическую кристаллическую структуру с высокой однородностью и средним размером ≈ 300 нм в диаметре, и ~ 400 нм в высоту. После нанесения покрытия SiO_2 , можно наблюдать тонкую оболочку вокруг кристалла гексагональной призмы (около ≈ 25 нм). Морфология ядра сохраняется. Результат представлен на рисунке 3.

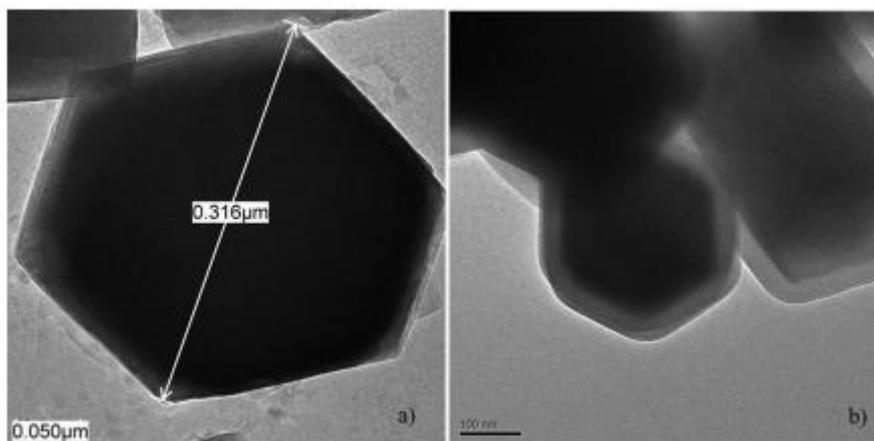


Рис.3.(а) ТЭМ-изображение синтезированной наночастицы $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}\text{Er}^{3+}$; (б) ТЭМ-изображение синтезированной ядро/оболочка-структурированной наночастицы $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2$.

- Метод Штобера

Наночастицы $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}\text{Er}^{3+}$, обозначенные в источнике как NYF, имеют кубическую морфологию, а средняя длина их краев составляет около 200 нм. После нанесения оболочки из SiO_2 нанокомпозиты, под названием NYF-SO, сохраняют прежнюю морфологию, и их размер составил 70 нм.

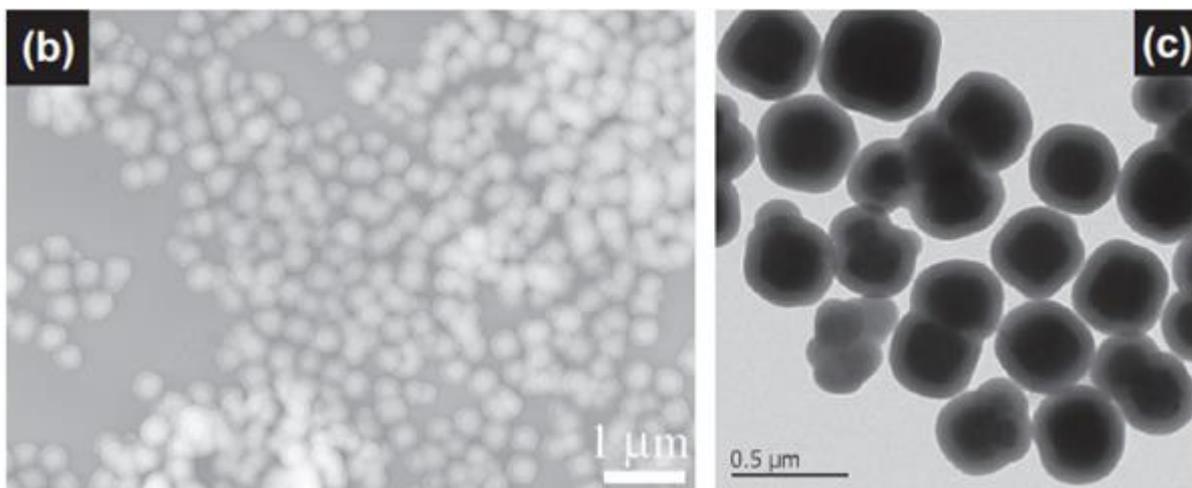


Рис.4. (b) SEM-изображения NYF (c) ТЕМ-изображения образца NYF-SO.

- Метод микроэмульсии

Полученные частицы $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm}$ имеют размер в 30 нм, а слой кремнезема на каждой отдельной частице составляет 10 нм.

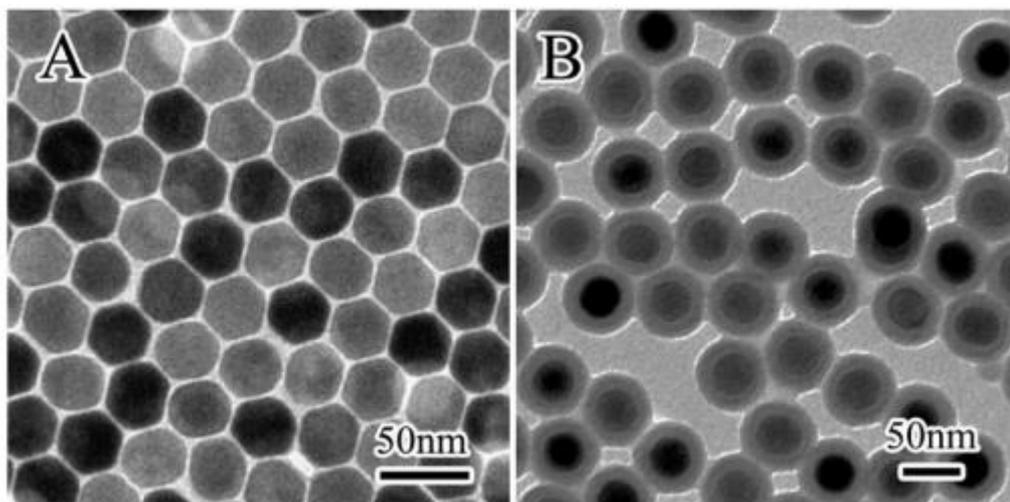


Рис.5. ТЕМ-изображения образцов: (A) исходные NCs $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm}$; (B) $\text{NaYF}_4@\text{SiO}_2\text{NPs}$

В представленном пятом синтезе полученные нанокристаллы $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm}$ имеют однородную форму и являются монодисперсными, а также имеют размер в 30-40 нм. Средняя толщина оболочки SiO_2 составляет около 5 нм.

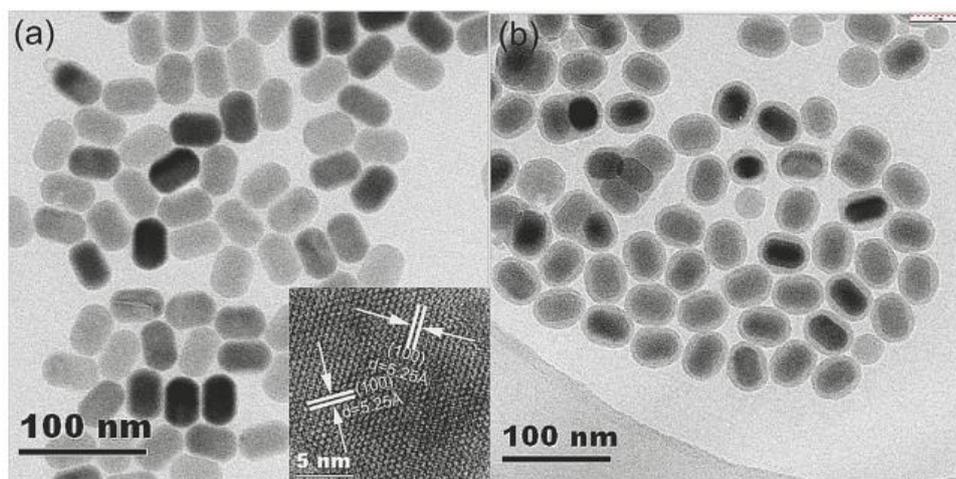


Рис.21.ТЭМ-изображения (а) нанокристаллов $\text{NaYF}_4:\text{Yb/Tm}$, (б) наночастиц $\text{NaYF}_4@\text{SiO}_2$

Рассказывается об эффекте, возникающем при взаимодействии света с наночастицами, как фотокаталитическая активность.

Фотокатализ – изменение скорости или возбуждения реакций под действием света в присутствии веществ, которые поглощают кванты света и участвуют в химических превращениях участников реакции, многократно вступая с ними в промежуточные взаимодействия и регенерируя свой химический состав после каждого цикла подобных взаимодействий.

Фотокатализ является каталитическим процессом, происходящим на поверхности полупроводниковых материалов при облучении света. Он включает в себя три процесса: возбуждение, объемную диффузию и поверхностную передачу фотоиндуцированных носителей заряда. На эти процессы влияет объемная структура, структура поверхности и электронная структура полупроводниковых фотокатализаторов.

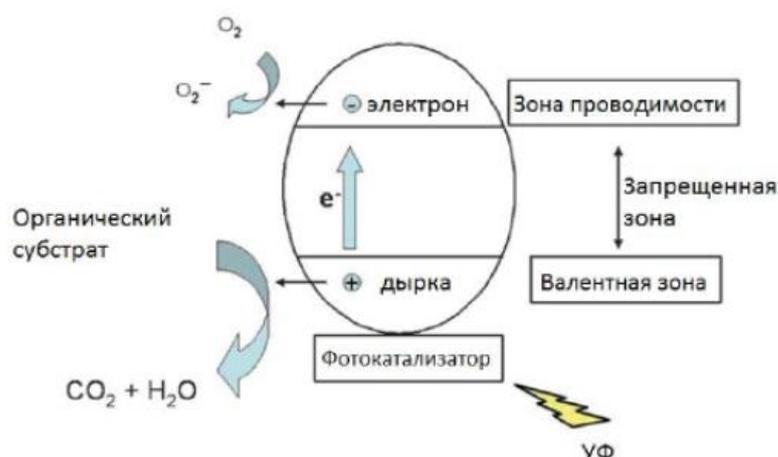


Рис.22. Схематическое представление процесса фотокатализа

Выделяют несколько факторов, влияющих на фотокаталитическую активность:

- Первостепенным значением обладают факторы, определяющие эффективность генерации и динамику гибели возбуждённых электронов и дырок в полупроводнике.
- оптимизировать положение дна и потолка запрещённой зоны относительно потенциалов реагентов в растворе.
- Максимизация удельной поверхности является одной из основных задач при разработке метода синтеза фотокализатора.
- Фактором, способным значительно увеличить фотокаталитическую активность является модификация поверхности фотокализатора.
- Кроме модификации состава и свойств самого фотокализатора для увеличения активности, возможно, изменять состав раствора.
- Важным в процессе фотокаталитического разложения является pH раствора.

В различных источниках рассматривается, как фотокаталитическая активность самих наночастиц NaYF₄, так и при условии легирования их парой сенсбилизатор – активатор, а так же наночастицы состоящие в паре

«core-shell» с оксидами по большей части d- и f-элементов, реже с p-элементами.

В работе изучались примеры структур ядро-двойная оболочка, где SiO_2 является межслойной оболочкой между наночастицами NaYF_4 , легированными парой сенсibilизатор-активатор и второй оболочкой. Фотокаталитическая активность данных сложносоставных структур рассматривается путем оценки фотодеградациии раствора красителя при возбуждении лазера длиной волны 980 нм или под действием Хе лампы, сопровождаемой различными фильтрами. В качестве красителей были рассмотрены метиленовый оранжевый (МО) и Родамин В (RhB).

Опираясь на изученный материал можно сделать вывод:

1. Данные наночастицы относятся к диэлектрикам.
2. Они имеют сложную структуру и две фазы. Неорганический ап-конверсионный люминофор состоит из кристаллической матрицы и легирующей примеси (обычно ионов лантаноидов).
3. Свойства решетки матрицы данных наночастиц и его взаимодействие с легирующими ионами оказывают сильное влияние на процесс ап-конверсии.
4. Монодисперсный кристаллический легированный NaYF_4 является эффективным люминофором, который может излучать яркий свет, такой как зеленый, синий и т. д., под возбуждением ИК света, что соответствует оптическому окну прозрачности биологической ткани, находящемуся в диапазоне 700-1000 нм.
5. Оболочка из SiO_2 защищает ядра от агрегации и роста; может предотвращать фазовый переход из кубической в гексагональную фазу при отжиге; обладает высокой биосовместимостью; высокой каталитической активностью; легкой модификацией поверхности. Оболочка осуществляет легкий контроль межчастотных

взаимодействий; создает идеальную электрическую изоляцию для ап-конверсионного ядра.

6. Самую высокую фотокаталитическую активность наночастицы NaYF_4 , легированные лантаноидами, проявляют при покрытии их двойной оболочкой, первая из которых является чаще всего SiO_2 .