

УДК 53.06

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФОТОТЕРМИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ В ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЯХ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ И НИТРИДА ТИТАНА ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

© 2025 г. А. А. Бубнов^{а, *}, А. В. Сюй^б, А. А. Попов^а,
Г. В. Тихоновский^а, Н. С. Покрышкин^а, В. Ю. Тимошенко^{а, с}

^аНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, 115409 Россия

^бМосковский физико-технический Институт, Долгопрудный, Московская область, 141701 Россия

^сМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

*E-mail: bubnov96@mail.ru

Поступила в редакцию 14.06.2023 г.

После доработки 22.06.2023 г.

Принята к публикации 26.06.2023 г.

В работе представлены результаты экспериментов по изучению лазерно-стимулированного нагрева в ближней инфракрасной области спектра водных суспензий наночастиц (НЧ) на основе кремния (Si и Si–Fe НЧ) и нитрида титана (TiN НЧ) непрерывным лазером с длиной волны 808 нм и мощностью 0.36 мВт. Получены температурные профили, определена скорость нагрева и фототермическая конверсионная эффективность для каждого образца при концентрации 1 мг/мл. Значения конверсионных эффективностей для исследуемых водных суспензий TiN, Si–Fe и Si НЧ составили 90, 36 и 10% соответственно. Полученные результаты показывают, что TiN и Si–Fe НЧ могут быть применены в качестве фотоагентов для контроля локальной фотогипертермии в биомедицине.

Ключевые слова: фотонагрев, фототермическая конверсионная эффективность, наночастицы, локальная фотогипертермия

DOI: 10.56304/S2079562924050075

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все более популярно становится биомедицинское приложение наночастиц (НЧ). Особенно это наблюдается в области диагностики и терапии рака [1–6]. Примером использования НЧ в диагностике является: фотолюминесценция [7–10], фотоакустическая визуализация [5, 11], магнитно-резонансная томография [12]. В свою очередь в основе терапевтического использования НЧ лежит их способность локального тепловыделения при внешнем возбуждении (фотовозбуждение [1, 2, 6] или магнитное поле [13]), которые можно использовать для локальной гипертермии раковых клеток. Вместе с тем существует проблема, связанная с контролем локального нагрева, для решения которой возможно применение полупроводниковых и металлических НЧ [14–16]. При этом для оценки локального лазерно-стимулированного нагрева используется величина фототермической конверсионной эффективности [17]. В исследованиях [18–20] это величина получена при фотовозбуждении лазером с длиной волны 808 нм для Si и TiN НЧ со сред-

ним размером 190 и 20 нм, соответственно. Значения конверсионной эффективности составили 34–36% для Si НЧ и 48% для TiN. При этом не проводилось ни одного исследования, связанного с определением величины фототермической конверсии для Si–Fe НЧ. Настоящая работа направлена на определение фототермической конверсионной эффективности для Si, Si–Fe и TiN НЧ в ближней инфракрасной области спектра.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использованы Si, Si–Fe и TiN НЧ. Si и Si–Fe НЧ были получены методом лазерной абляции в жидкости по методике, описанной в работе [21]. Лазерная абляция проводилась с использованием фемтосекундного лазера KGW laser Teta 10 (Avesta, Москва, Россия). TiN НЧ получены плазмохимическим методом (ACS Material LLC, USA). Исследуемые водные суспензии имели концентрацию 1 мг/мл, которая определялась гравиметрическим методом.

Размеры НЧ определялись при помощи просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) — микроскоп Jeol JEM-2100 (JEOL Ltd, Tokyo, Japan) с рабочим напряжением трубки 200 кВ. Для построения распределения НЧ по размеру была использована программа ImageJ.

Спектры оптической экстинкции получены в диапазоне от 350 до 1000 нм на спектрофотометре UV752P (Wincom Ltd., Хунань, Китай) в пластиковых кюветах с длиной оптического пути 10 мм. Измерения проводились для всех типов НЧ, рассмотренных в настоящем исследовании. Концентрация образцов 0.01 мг/мл.

Фототермические свойства водных суспензий НЧ были получены при концентрации 1 мг/мл. Объем образца в кювете 1 мл. Лазерно-стимулированный нагрев осуществлялся диодным полупроводниковым лазером с длиной волны 808 нм и мощностью 364 мВт (диаметр пятна лазерного луча на входе в кювету составлял примерно 4 мм). Оптический путь пучка в стеклянной кювете составил 10 мм. Температурные профили были сняты при помощи тепловизора FLIR C3 (точность измерений 0.01 К и частотой кадров 15 Гц) с программным обеспечением FLIR Tools. Гомогенность фотонагрева образца обеспечивалась применением магнитной мешалки с частотой вращения 110 мин⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Размер исследуемых НЧ анализировали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На рис. 1 представлены изображения ПЭМ и соответствующее распределение НЧ по размерам для каждого образца.

В результате статистической обработки и гауссовой аппроксимации полученных данных с ПЭМ-изображения TiN НЧ (рис. 1а) было обнаружено, что размеры НЧ находятся в диапазоне от 2 до 12 нм с максимумом вблизи 6 нм. На рис. 1б представлен конгломерат высушенных Si-Fe НЧ. При статистическом анализе ПЭМ-изображения Si-Fe НЧ было выявлено, что НЧ демонстрируют широкое распределение по размерам от 10 до 150 нм. Распределение по размерам может быть аппроксимировано бимодальной функцией (логнормальной функцией для среднего размера Si-Fe НЧ 20 нм и гауссовой функцией для НЧ со средним размером 90 нм). Распределение частиц Si по размерам можно описать логнормальной функцией со средним размером 30 нм (рис. 1в).

Оптические спектры экстинкции водных суспензий НЧ в видимом — ближнем ИК-диапазоне представлены на рис. 2. Спектр Si-Fe и Si НЧ имеет пик около 400 нм с длинным хвостом, уходящим в ИК-область, в то время как спектр TiN НЧ имеет широкий пик с центром около 800 нм.

Оптическое ослабление у Si-Fe НЧ выше, чем у Si НЧ во всем измеренном диапазоне. В то время как экстинкция TiN НЧ начиная с длины волны 525 нм лежит выше, чем полупроводниковых НЧ на основе кремния за счет приближения к пику плазмонного поглощения.

Кривые фотонагрева/охлаждения для всех типов НЧ при облучении лазером с длиной волны 808 нм показаны на рис. 3а. Максимальная температура при концентрации НЧ 1 мг/мл составила (8.12 ± 0.05 К — TiN НЧ; 3.75 ± 0.05 К — Si-Fe НЧ; 0.83 ± 0.05 К — Si НЧ). Максимальный прирост температуры наблюдается для TiN НЧ в связи с близостью пика плазмонного поглощения. При этом по отношению к Si-Fe НЧ прирост для TiN НЧ выше в 2.2 раза, а к Si НЧ в 9.8 раза. Все рассмотренные НЧ не изменили своих фототермических свойств при многократных циклах нагревания-охлаждения. Процесс охлаждения описывается экспоненциальным законом для всех типов суспензий НЧ с постоянной остывания $\tau = 3.3 \pm 0.2$ мин.

В тоже время для каждого типа частиц был рассмотрен начальный участок фотонагрева и определены скорости нагрева (рис. 3б). Исходя из полученных температурных профилей было установлено, что наибольшей скоростью нагрева при использовании лазера с длиной волны 808 нм обладают TiN НЧ, которая составила 2.46 ± 0.12 К/мин, а наименьшей Si НЧ — 0.36 ± 0.05 К/мин.

Для оценки эффективности преобразования лазерного излучения в нагрев НЧ проанализированы температурные переходные процессы во время и после фотовозбуждения (рис. 3). Предполагается, что вода практически прозрачна для лазерного излучения в инфракрасной области, а массовая доля НЧ в исследованных растворах с концентрацией НЧ 1 мг/мл очень мала — 0.1%. Тогда изменение температуры в растворе с диспергированными НЧ можно описать следующим уравнением теплового баланса [22]:

$$C_w \cdot m_w \cdot \frac{dT}{dt} = Q - Q_{\text{out}}, \quad (1)$$

где C_w и m_w — удельная теплоемкость и масса нагреваемой водной суспензии НЧ, T — температура, Q — подводимая энергия лазерного излучения для фотонагрева, Q_{out} — энергетические потери в окружающую среду. Пренебрегая поглощением и отражением света водой и стенками кюветы, подводимую тепловую энергию при фотовозбуждении можно выразить следующим образом [22]:

$$Q = (I_0 - I_t) \cdot \eta, \quad (2)$$

где I_0 — начальная мощность лазерного излучения, I_t — мощность лазерного излучения, прошедшего через кювету с суспензией НЧ, η — фототермическая конверсионная эффективность. Из уравнений (1) и (2) при условии $Q - Q_{\text{out}} = 0$ может

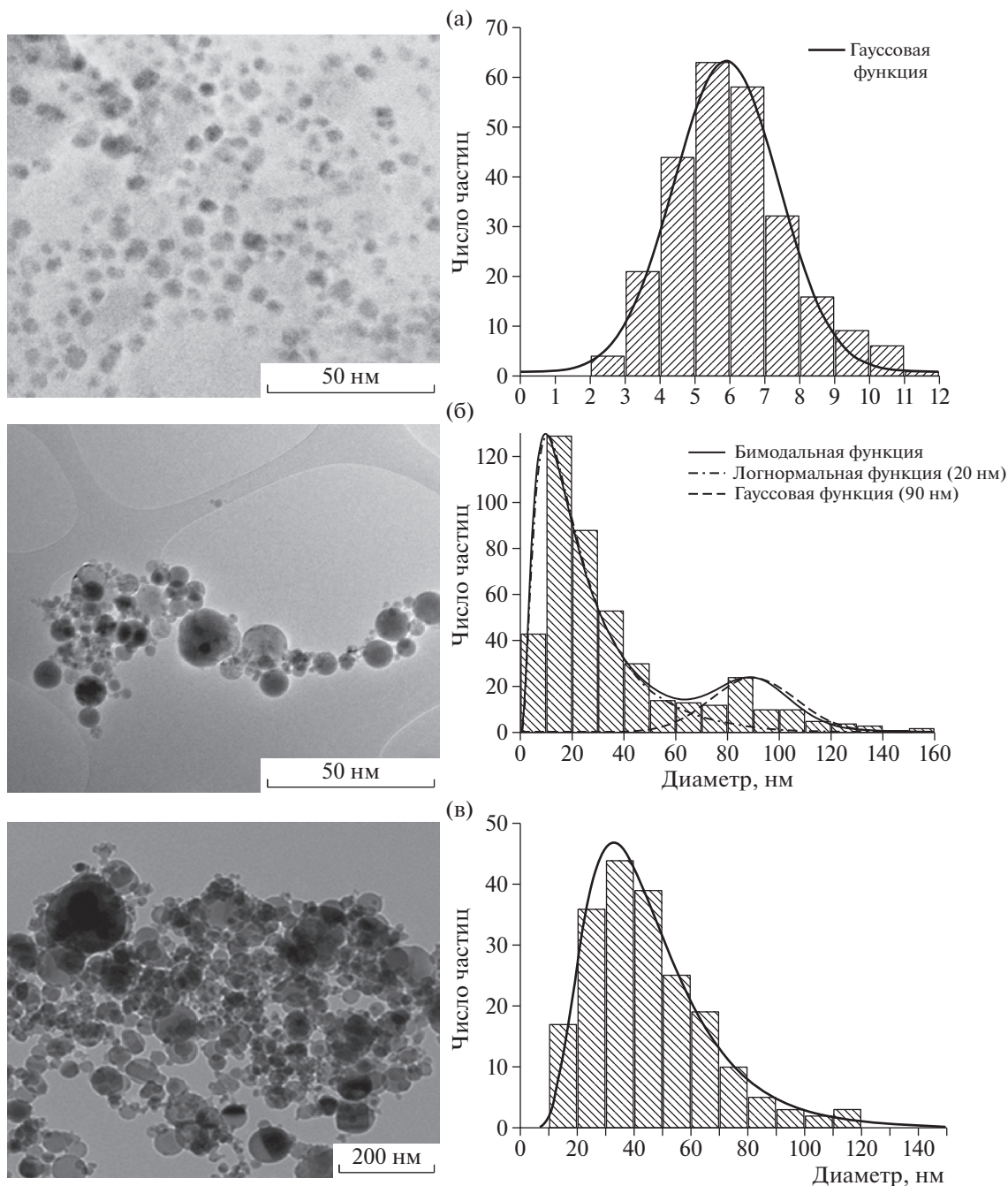


Рис. 1. ПЭМ изображение наночастиц и их распределение по размеру: (а) TiN НЧ; (б) Si–Fe НЧ; (в) Si НЧ.

быть получено следующее выражения для определения фототермической конверсионной эффективности:

$$\eta = \frac{C_w \cdot m_w \cdot \Delta T_{\max}}{(I_0 - I_t) \cdot \tau \cdot 0.9}, \quad (3)$$

где $\Delta T_{\max}$ — максимальная температура нагрева.

Используя уравнение (3), были получены значения фототермической конверсионной эффектив-

ности для трех типов НЧ: $90 \pm 3\%$ для TiN НЧ, $36 \pm 4\%$ и $10 \pm 3\%$ для Si–Fe и Si НЧ соответственно.

Таким образом, среди исследуемых материалов TiN НЧ обладают наилучшей эффективностью фототермического преобразования лазерного излучения с длиной волны 808 нм в тепло, которая в 2.5 раза выше, чем у Si–Fe НЧ и в 9.0 раза выше, чем у Si–НЧ. Данное обстоятельство объясняется высоким оптическим коэффициентом поглощения и относительно низкой эффективностью

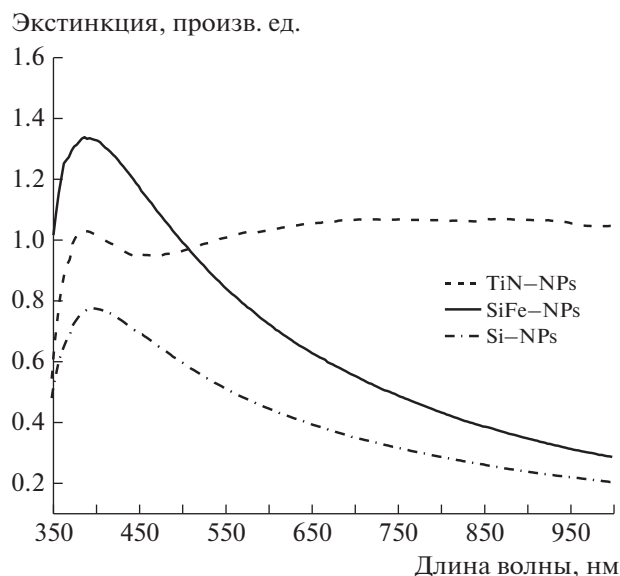


Рис. 2. Спектры экстинкции водных суспензий НЧ (0.05 мг/мл).

светорассеяния TiN НЧ по сравнению с чистыми Si-Fe и Si. Наблюдаемое значения конверсионной эффективности для TiN НЧ очень близки к соответствующим значениям для НЧ золота размером 5–10 нм, возбуждаемых в пределах их плазмонного резонанса на длине волны 532 нм [22]. Однако основное преимущество TiN НЧ состоит в возможности эффективного фотонагрева при облучении лазером в ближней ИК-области спектра.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования были получены температурные профили для трех водных суспензий НЧ:

TiN, Si-Fe и Si. Было обнаружено, что среди рассмотренных НЧ в ближней инфракрасной области спектра наиболее оптимальным фототермическим агентом для локальной фототермии при возбуждении лазером в непрерывном режиме являются TiN НЧ. В связи с этим, для данного типа НЧ наблюдалось максимальное значение температуры и скорости нагрева. Наличие плазмонного пика поглощения позволяет повысить эффективность фототермии за счет лучших фототермических свойств нитрида титана по сравнению с полупроводниковыми НЧ на основе кремния в ближней инфракрасной области спектра.

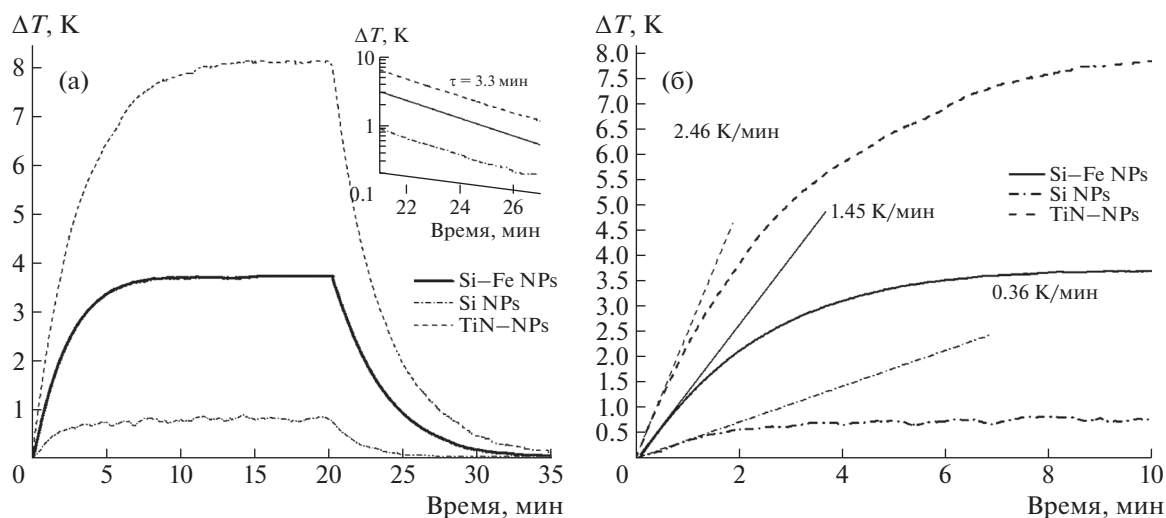


Рис. 3. Переходные процессы фотонагрева и охлаждения после выключения лазерного излучения водных суспензий НЧ с концентрацией 1 мг/мл. На вставке показана кинетика охлаждения в полулогарифмическом масштабе (а); начальные участки кинетики фотонагрева водных суспензий НЧ с концентрацией 1 мг/мл (б).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. Gobin A.M., Lee M.H., Halas N.J., et al. // *Nano Lett.* 2007. V. 7. P. 1929.
2. Fan F., Hou P.Y., Zhang Y., et al. // *Front. Oncol.* 2022. V. 12. P. 987491.
3. Moustafa R.K., Wu A.Yu., Mostafa A. El-Sayed // *J. Phys. Chem.* 2019. V. 123 (25). P. 15375.
4. Xue Y., Gao Y., Meng F., et al. // *Cancer Biol. Med.* 2021. V. 18. P. 336.
5. Han S., Lee D., Kim S., et al. // *Biosensors.* V. 12. P. 594.
6. West J.L., Halas N.J. // *Annu. Rev. Biomed.* 2003. V. 5. P. 292.
7. Erogbogbo F., Yong K.T., Roy I., et al. // *ACS Nano.* 2008. V. 2. P. 873.
8. Gongalsky M., Osminkina L., Pereir A. // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 1.
9. Kabashin A.V., Meunier M. // *Sci. Eng. B.* 2003. V. 101. P. 60.
10. Feugang J.M., Youngblood R.C., Greene J.M., et al. // *J. Nanobiotechnol.* 2015. V. 13. P. 38.
11. Maldonado M.E., Das A., Gomes A.S., et al. // *Opt. Lett.* 2020. V. 45. P. 6695.
12. Avasthi A., Caro C., Pozo-Torres E., et al. // *Top. Curr. Chem.* 2020. V. 378. P. 40.
13. Vilas-Boas V., Carvalho F., Espiña B. // *Molecules.* 2020. V. 25 (12). P. 2874.
14. He W., Ai K., Jiang Ch., et al. // *Biomaterials.* 2017. V. 132. P. 37.
15. Kornilova A.V., Kuralbayeva G.A., Stavitskaya A.V., et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2021. V. 566. P. 150671.
16. Oleshchenko V.A., Bezotosnyi V.V., Timoshenko V.Yu. // *Quant. Electron.* 2020. V. 50. P. 104.
17. Chen H., Shao L., Ming T., et al. // *Small.* 2010. V. 6. P. 2272.
18. Xu W., Tamarov K., Fan L., et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. V. 10. P. 23529.
19. Paściak A., Marin R., Abiven L., et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2022. V. 14 (29). P. 33555.
20. Jiang W., Fu Q., Wei H. // *J. Mater. Sci.* 2019. V. 54. P. 5743.
21. Popov A.A., Tikhonowski G.V., Shakhov P.V., et al. // *Nanomaterials.* 2022. V. 12. P. 1672.
22. Jiang K., Smith D.A., Pinchuk A. // *J. Phys. Chem.* 2013. V. 117. P. 27073.

Comparative Study of Photothermal Conversion Efficiency in Aqueous Suspensions of Silicon and Titanium Nitride Nanoparticles for Biomedical Applications

A. A. Bubnov^{1, *}, A. V. Syui², A. A. Popov¹,
G. V. Tikhonovskii¹, N. S. Pokryshkin¹, and V. Yu. Timoshenko^{1, 3}

¹National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia

²Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Moscow oblast, 141701 Russia

³Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: bubnov96@mail.ru

Received June 14, 2023; revised June 22, 2023; accepted June 26, 2023

Abstract—The paper presents the results of experiments on studying laser-stimulated heating in the near-infrared region of the spectrum of aqueous suspensions of nanoparticles (NPs) based on silicon (Si and Si–Fe NPs) and titanium nitride (TiN NPs) by a continuous laser with a wavelength of 808 nm and a power of 0.36 mW. Temperature profiles were obtained, and the heating rate and photothermal conversion efficiency were determined for each sample at a concentration of 1 mg/mL. The conversion efficiencies for the studied aqueous suspensions of TiN, Si–Fe, and Si NPs were 90, 36 and 10%, respectively. The results obtained show that TiN and Si–Fe NPs can be used as photoagents to control local photohyperthermia in biomedicine.

Keywords: photoheating, photothermal conversion efficiency, nanoparticles, local photohyperthermia