KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

BENAS GABRIELIS URBONAVIČIUS

APŠVITOS DOZĖMS REGISTRUOTI SKIRTŲ PLAZMONINIŲ JUTIKLIŲ SU POLIMERINIAIS GELIAIS KŪRIMAS IR CHARAKTERIZAVIMAS

Daktaro disertacija Technologijos mokslai, medžiagų inžinerija (T 008)

2019, Kaunas

Disertacija rengta 2014-2018 metais Kauno technologijos universiteto Matematikos ir gamtos mokslų fakulteto Fizikos katedroje. Dalis mokslinių tyrimų buvo atlikta Kauno technologijos universiteto Elektros ir elektronikos fakulteto Metrologijos institute, Medžiagų mokslo institute, LSMU ligoninės Kauno klinikos filiale Onkologijos ligoninėje ir Lietuvos energetikos institute.

Mokslinis vadovas:

Prof. dr. Diana ADLIENĖ (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija T 008).

Interneto svetainės, kurioje skelbiama disertacija, adresas: http://ktu.edu

Redagavo:

Edita Murauskaitė (UAB "Littera Magna")

© B. G. Urbonavičius, 2019

ISBN 978-609-02-1609-5

Leidinio bibliografinė informacija pateikiama Lietuvos nacionalinės Martyno Mažvydo bibliotekos Nacionalinės bibliografijos duomenų banke (NBDB).

TURINYS

ĮVADAS
1. LITERATŪROS APŽVALGA9
1.1. Šiuolaikiniai dozimetrijos metodai9
1.2. Dozimetriniai geliai
1.2.1 Dozimetrinio gelio struktūra13
1.2.2 Polimerizacijos procesas gelyje, veikiant jį jonizuojančiąja spinduliuote 15
1.2.3 Dozių kvantifikavimo metodai polimeriniuose geliuose
1.2.4. Dozimetrinės polimerinių gelių charakteristikos 19
1.3 Paviršiaus plazmonų rezonansas
1.3.1. Paviršiaus plazmonų sužadinimo būdai 22
1.3.2. PPR jutiklių nuskaitymo metodikos ir veikimo parametrai
1.3.3. Paviršiaus plazmonų rezonanso matavimo sistemos
1.3.4. Plazmoninių jutiklių optinės charakteristikos
 1.3.5. Elementarios atvirojo kodo paviršiaus plazmoninių jutiklių nuskaitymo sistemos
1.3.6. Komercinių optinių diskų difrakcinių gardelių panaudojimas PPR eksperimentuose
1.3.7. Apibendrinimas
2. PLAZMONINIŲ DOZIMETRINIŲ JUTIKLIŲ FORMAVIMAS
2.1. Dozimetriniai geliai
2.1.1. Dozimetrinių gelių formavimas 41
2.1.2 Gelių apšvita mažų energijų rentgeno fotonais
2.1.3 Eksperimentinė gelių charakterizavimo įranga
 Optinių laikmenų difrakcinės struktūros funkcionalizavimas plazmoniniams dozimetriniams jutikliams
2.2.1 Optinėse laikmenose naudojamų difrakcinių gardelių tinkamumo plazmoniniams jutikliams nustatymas
2.2.2. Optinių laikmenų difrakcinių gardelių paruošimas funkcionalizavimui 50
2.3. Plazmoninio dozimetrinio jutiklio konstravimas
2.3.1. Dozimetrinio gelio sluoksnio formavimas ant difrakcinės gardelės 53
2.3.2. Adhezijos tarp difrakcinės gardelės ir dozimetrinio gelio vertinimas 55
3. PLAZMONINIŲ DOZIMETRINIŲ JUTIKLIŲ NUSKAITYMO SISTEMA 56

3.1. Bangos ilgio moduliacija paremtos matavimo sistemos kūrimas
3.1.1. Bangos ilgio moduliacijos principu veikiančios matavimo sistemos sistemos bandymai su švaria CD difrakcine gardele
3.1.2. Bangos ilgio moduliacija principu veikiančios matavimo sistemos modifikavimas sklaidai sumažinti
3.2. Kampine moduliacija paremtos sistemos kūrimas
3.2.1. Kampine moduliacija paremtos matavimo sistemos veikimo principas. 63
3.2.2. Kampine moduliacija paremtos matavimo sistemos bandymai su švaria CD difrakcine gardele
3.2.3. Kampine moduliacija paremtos matavimo sistemos modifikavimas greitaveikos padidinimui
3.3. Dozimetrinio gelio sluoksnio storio įtakos matavimo rezultatams matematinis vertinimas
3.4. Paviršiaus plazmonų rezonanso stebėjimas gardelė-dozimetrinis gelis struktūroje
3.5. Stebėtojo efekto, plazmoniniuose dozimetriniuose jutikliuose, vertinimas 71
4. PLAZMONINIŲ JUTIKLIŲ ĮVEIKLINIMAS MAŽŲ ENERGIJŲ FOTONŲ SUKELTIEMS POKYČIAMS DOZIMETRINIUOSE GELIUOSE CHARAKTERIZUOTI IR ŠIŲ JUTIKLIŲ DOZIMETRINIS ĮVERTIS
4.1. Mažų energijų rentgeno fotonų apšvitos poveikis dozimetrinių gelių savybėms
4.2 Dozimetrinių gelių lūžio rodiklio priklausomybės nuo sugertos dozės tyrimas refraktometru
4.3. Plazmoninio jutiklio taikymas nedidelėmis dozėmis apšvitintų gelių charakterizavimui
4.4. Plazmoninio dozimetrinio jutiklio dozimetrinis įvertis
4.5. Mažiausios registruojamos dozės nustatymas
4.6. Dozimetrinių gelių laikinės charakteristikos
4.7. Dozimetriniai matavimai realiu laiku
IŠVADOS
LITERATŪRA

SANTRUMPOS

AAm – akrilamidas: BIS - N.N-metilen-bis-akrilamidas: BMR – branduoliu magnetinis rezonansas; CBRT - konforminė terapija; CCD – krūvio sąsajos įtaisas; EDS - rentgeno spindulių energijos dispersijos spektrometrija; IMRT - moduliuoto intensyvumo spindulinė terapija; IVD - In vivo dozimetrija: MOSFET – lauko transistorius: nPAG – poliakrilamido dozimetrinis gelis; OKT – optinė kompiuterinė tomografija; OSL – optiškai stimuliuojami dozimetrai; PMMA – polimetilmetakrilatas; PP – paviršiaus plazmonai; PPR – paviršiaus plazmonų rezonansas; SEM – skenuojamasis elektroninis mikroskopas; THPC - tetrakis-hidroksimetilfosfonio chloridas; THPS - tetrakis-hidroksimetilfosfonio sulfatas. TLD - termoliuminescenciniai dozimetrai;

UV-VIS – ultravioletinės ir regimosios spinduliuotės spektrometrija;

UV-VIS – ultravioletinės ir regimosios šviesos spektrometrija;

VIPE - *N*-vinilpirolidonas;

VIPET - vinilpirolidono dozimetrinis gelis;

VMAT - moduliuoto tūrio lankinė terapija;

XCT - rentgeno kompiuterinė tomografija;

ĮVADAS

Šiuolaikinės spindulinės medicinos esme sudaro energijos perdavimo ir sugerties biologiniame audinyje procesai, kurie apsprendžia jonizuojančiosios spinduliuotės panaudojima ligu diagnostikai ir onkologinių susirgimų gydymui. Atsižvelgiant i tai, kad spindulinė apšvita visada siejama su radiobiologiniais efektais, privaloma įvertinti net ir mažiausias spinduliuotės dozes. Teoriniam saveikos procesų vertinimui bei procedūrų planavimui dažniausiai naudojamas modeliavimas, tačiau poveikio kontrolei yra būtinas eksperimentinis vertinimas, kuris atliekamas dozimetru pagalba. Dozimetrai yra gaminami iš spinduliuotei jautrių medžiagų, kurių fizinės bei cheminės savybės kinta dėl spinduliuotės poveikio. Tarp didelės dozimetrų įvairovės (jonizacinės kameros, filmai/savaryškiai filmai, optiškai stimuliuojami (OSL), termoliuminescenciniai (TLD), cheminiai, puslaidininkiniai, puslaidininkiniai dozimetrai) [1], dozimetriniai geliai pasižymi išskirtinėmis savybėmis, nes leidžia plačiame energiju intervale (nuo keliasdešimt keV iki keliasdešimt MeV) tiksliai ir su gera erdvine skyra registruoti trimatį dozės pasiskirstymą apšvitintame tūryje [2, 3]. Dozimetrini geli sudaro želatinos matrica bei vienas ar keli monomerai, kuriu polimerizacijos laipsnis, paveikus jonizuojančiąja spinduliuote, priklauso nuo sugertosios dozės. Spinduliuotės salvgoti struktūriniai pokyčiai dozimetriniuose geliuose siejami su gelių cheminių bei fizikinių charakteristikų pokyčiais, kurių registracijai naudojami branduoliu magnetinio rezonanso (BMR) vaizdinimo, rentgeno spinduliu bei optinės kompiuterinės tomografijos (OKT), optinio skenavimo, sonografijos bei kiti metodai. Nors BMR vaizdinimo metodas, vertinant dozes apšvitintuose dozimetriniuose geliuose, laikomas "aukso standartu" didelės energijos (MeV) spindulinėje terapijoje, jis yra sudėtingas, brangus ir dėl didelių pacientų srautų prieinamas ne kiekvienoje ligoninėje.

Apkreiptinas dėmesys, jog paviršinių navikų/odos vėžio atveju naudojami mažesnių energijų (iki kelių šimtų keV) dalelių ar fotonų srautai, todėl ypač svarbu registruoti lokalias paviršiaus dozes. Paprastai šiam tikslui naudojami "taškiniai" TLD arba OSL dozimetrai ir dozių skaitytuvai, tačiau jie yra sąlyginai brangūs, yra specifinių apribojimų registruojant > 1,0 Gy dozes. Be to, uždėjus dozimetrą ant paciento odos, dozimetras registruoja ir nuo paciento išsklaidytas daleles. Minėtus dozimetrus sėkmingai galėtų pakeisti paviršiaus plazmonų rezonanso (PPR) reiškinio pagrindu veikiantys jutikliai, suformuoti iš spinduliuotei jautrių polimerinių gelių ant difrakcinės gardelės paviršiaus.

Plazmoninių jutiklių veikimo principas yra paremtas stiprių laisvųjų elektronų osciliacijų sužadinimu ribiniame sluoksnyje tarp metalo ir dielektriko, naudojant poliarizuotą šviesą. Esant pasirinktam charakteringam spindulio kritimo kampui ar bangos ilgiui, nuo metalo-dielektriko ribos atspindėtos šviesos intensyvumo pokyčiai leidžia charakterizuoti dielektrinio sluoksnio chemines bei fizikines savybes [4, 5]. plazmoniniai jutikliai dažniausiai taikomi biotechnologijose, kur vertinamos įvairių organinių junginių koncentracijos ir reakcijų greitis [6-8]. PPR reiškinio pritaikymo pavyzdžių spinduliuotės dozėms registruoti rasti literatūroje nepavyko.

Įvertinus žinomų plazmoninių jutiklių charakteristikas, dozimetrinių gelių lygiavertiškumą biologiniam audiniui ir perspektyvas kurti specifinės paskirties

didelio jautrumo jonizuojančiosios spinduliuotės poveikiui gelius ir galimybę realizuoti tiesioginį paviršinės dozės registravimą (be atgalinės sklaidos komponentės) šiame darbe buvo pasiūlyta ir realizuota gelinio PPR dozimetro koncepcija [A1].

Darbe pristatomas mažų energijų (<250 keV) rentgeno fotonų spinduliuotei jautrių dozimetrinių gelių iš akrilamido (AAm) ir N,N-metilen-*bis*-akrilamido (BIS) bei vinilpirolidono ir BIS formavimas ir jų fizinių bei cheminių savybių tyrimas bei šių gelių panaudojimas, konstruojant plazmoninius dozimetrus, skirtus mažų dozių (<10 Gy) registravimui. PPR reiškinio sužadinimui pasirinktas difrakcinės gardelės metodas, o dozių vertinimui, naudojant plazmoninį dozimetrą, sukurta originali dozimetrijos sistema.

Disertacijos tikslas ir uždaviniai

Disertacijos tikslas – sukurti ir charakterizuoti plazmoninius jutiklius su polimeriniais geliais ir juos pritaikyti mažų, jonizuojančios spinduliuotės, dozių registravimui

Šiam tikslui įgyvendinti iškelti šie uždaviniai:

- Ištirti nedidelių energijų (<250 keV) fotonų inicijuotų polimerizacijos procesų geliuose su tinklikliu sąlygotus optinių savybių pokyčius.
- Įvertinti paviršiaus plazmonų rezonanso sužadinimo galimybes optinių informacijos laikmenų difrakcinėse struktūrose ir jas funkcionalizuoti tirtais dozimetriniais geliais.
- Sukurti plazmoninių jutiklių nuskaitymo sistemos modelį ir jį pritaikyti
- medicininių apšvitos dozių vertinimui.
- Verifikuoti dozių registravimą, naudojant plazmoninius jutiklius.

Darbo naujumas

1. Parodyta, kad modifikuoti nPAG ir VIPET dozimetriniai geliai, kurių sudėtyje yra tinkliklio N,N-metilen-*bis*-akrilamido, yra jautrūs nedidelių energijų (<250 keV) fotonų apšvitai, o jų jautris mažų dozių intervale (0,5 - 5 Gy) padidėja 11%, lyginant su pradiniais (parinktais remiantis literatūros šaltinių analize) geliais.

2. Parodyta, kad modifikuoti geliai gali būti naudojami optinių informacijos laikmenų, kurios naudojamos kaip plazmoninio jutiklio konstrukcinis elementas, paviršiaus funkcionalizavimui.

3. Sukurta plazmoninių jutiklių nuskaitymo sistema, pritaikyta medicininių apšvitos dozių vertinimui, leidžianti matavimus atlikti realiu laiku.

4. Pirmą kartą ištirta ir parodyta, kad naudojant dozimetriniais geliais funkcionalizuotą paviršiaus plazmonų rezonansu pasižymintį paviršių, realizuojamas taškinis dozimetras, leidžiantis tiesiogiai vertinti paviršiaus dozę (be atgalinės sklaidos komponentės) ir pasižymintis stabiliomis metrologinėmis charakteristikomis mažų energijų (keV) ir dozių (<5Gy) srityje.

Autoriaus indėlis

Eksperimentinių gelių gamyba ir jų savybių eksperimentinis charakterizavimas.

Plazmoninių dozimetrinių jutiklių formavimas ant optinės informacijos laikmenos difrakcinės gardelės.

Plazmoninių dozimetrinių jutiklių nuskaitymo sistemos sukūrimas ir metrologinis įvertinimas.

Dozių vertinimo metodikos, naudojant plazmoninį jutiklį, sukūrimas.

Fotoskenavimo tyrimai atlikti MB "Šeši partneriai" (dr. Neringa Šeperienė)

Ramano spektrometriniai matavimai atlikti Kauno technologijos universiteto Medžiagų mokslo institute (dr. Asta Tamulevičienė)

Tyrimai su skenuojamuoju elektroniniu mikroskopu atlikti Lietuvos energetikos institute (dr. Mantas Sriubas)

Disertacijos sandara ir apimtis

Disertaciją sudaro įvadas, literatūros apžvalgos, tyrimų metodikos, rezultatų aptarimo skyriai, išvados, cituojamos literatūros sąrašas. Disertacijos apimtis 114 puslapių. Joje pateikti 74 paveikslai, 13 lentelių ir 215 literatūros šaltinių.

Disertacijos aprobacija

Mokslinių tyrimų rezultatai disertacijos tematika buvo paskelbti 7 mokslinėse publikacijose: 4 straipsniai buvo publikuoti Web of Science Clarivate Analytics duomenų bazėje esančiuose leidiniuose, turinčiuose citavimo indeksą; 4 straipsniai buvo publikuoti konferencijų leidiniuose, turinčiuose CPCI statusą Clarivate Analytics duomenų bazėje. Darbo rezultatai buvo pristatyti 7 tarptautinėse konferencijose.

Disertacijos rengimo laikotarpiu 2 straipsniai metrologijos tematika buvo papildomai publikuoti žurnaluose, įtrauktuose į Web of Science Clarivate Analytics duomenų bazę.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Šiuolaikiniai dozimetrijos metodai

Atsižvelgiant į tai, kad šiame darbe pristatoma ir plėtojama naujo, paviršiaus plazmonų rezonanso reiškinio pagrindu veikiančio dozimetro, kurio funkcinė medžiaga yra dozimetrinis gelis, koncepcija, pradžioje bus trumpai apžvelgiami praktikoje naudojamų dozimetrų privalumai ir trūkumai, o antroje dalyje – plazmoniniai jutikliai.

Šiuolaikinės spindulinės medicinos esmę sudaro energijos perdavimo ir sugerties biologiniame audinyje procesai, kurie apsprendžia jonizuojančiosios spinduliuotės panaudojimą ligų diagnostikai ir onkologinių susirgimų gydymui. Spindulinė apšvita visada siejama su radiobiologiniais efektais, todėl net ir mažiausios spinduliuotės dozės privalo būti vertinamos. Teoriniam sąveikos procesų vertinimui bei spindulinių procedūrų planavimui dažniausiai naudojamas modeliavimas, tačiau radiobiologinio poveikio, kuris tiesiogiai priklauso nuo sugertosios dozės pasiskirstymo taikinyje ir organuose už jo ribų, kontrolei yra būtinas eksperimentinis vertinimas [9-11]. Toks vertinimas atliekamas taikant įvairius dozimetrijos metodus. Dozimetrai yra gaminami iš spinduliuotei jautrių medžiagų, kurių fizinės bei cheminės savybės kinta dėl spinduliuotės poveikio, ir gali būti naudojami atliekant *in vivo* arba *in vitro* dozių matavimus. *In vivo* dozimetrija (IVD) reiškia, kad yra registruojamos pacientų dozės gaunamos spindulinės procedūros (terapija, diagnostika) procedūros metu, kai tuo tarpu *in vitro* dozimetrija reiškia, kad dozės matavimai atliekami prieš paciento apšvitos procedūrą ar po jos, naudojant fantomą.

Apžvalginiame straipsnyje [12] pristatant "Išorinės spindulinės terapijos vystymo viziją 20/20", daug dėmesio skiriama ne tik naujų technologijų, tokių kaip moduliuoto intensyvumo spindulinė terapija (IMRT), moduliuoto tūrio lankinė terapija (VMAT), 3D konforminė terapija (CBRT), protonų ir lengvų jonų terapija bei kitos, bet ir pacientų *in vivo* dozimetrijai, apšvitos didelių energijų spinduline terapijos procedūrų metu. IVD taikymas leidžia išvengti esminių klaidų, gydant onkologinius pacientus: nustatyti klinikiniu požiūriu priimtinus skirtumus tarp planuojamų ir paciento gautų apšvitos dozių, atsiranda galimybė individualizuotam paciento gydymui, įgyvendinami teisiniai reikalavimai ir rekomendacijos. Kita vertus, plėtojant paciento individualizuotos procedūros koncepciją bei atsirandant naujiems dozimetrijos metodams (biologinė dozimetrija), paciento apšvita nedidelių energijų spinduliuote gydymo (rentgeno terapija) ar ligos diagnozavimo tikslu yra nemažiau aktuali, nepaisant, kad šalutinių poveikių atsiradimo rizika yra mažesnė dėl mažesnės individo gaunamos dozės.

Svarbų vaidmenį, registruojant apšvitos dozes, vaidina dozių registravimo tikslumas, dozimetro skiriamoji geba, galimybė atlikti matavimus trimatėje erdvėje [13]. Pateiktoje 1 lentelėje apžvelgiami klinikinėje spindulinės terapijos praktikoje *in vivo* naudojamų dozimetrų privalumai ir trūkumai [12, 14].

Dozimetras	Realaus laiko	Privalumai	Trūkumai	Pagrindinės charakteristikos	Lit. šalt.	
Jonizacinė kamera	taip	Preciziškas	Sąlyginai dideli matmenys, matomumas vaizduose; reikalingas aukštos įtampos šaltinis ir jungiamasis kabelis;	Dozės intervalas: 1μGy- 17 kGy; Dozės neapibrėžtis 2-3% intervale (50-300 kV)	[15]	
Si diodas	taip	Didelis jautris; nesudėtinga konstrukcija; patikimumas; patvarumas; sąlyginai nebrangus	Didelis jautris; nesudėtinga konstrukcija; patikimumas; patvarumas; sąlyginai nebrangus Nelygiavertis biologiniam audiniui; daug korekcijos koeficientų; sąlyginai dideli matmenys, matomumas vaizduose; ribota naudojimo trukmė; reikalingi kabeliai		[16-18]	
MOSFET	taip	Didelis jautris; maži matmenys; sąlyginai nebrangus	Didelis jautris; maži matmenys; sąlyginai nebrangus Nelygiavertis biologiniam audiniui; priklausomybė nuo energijos - reikalingi korekcijos koeficientai; ribota naudojimo trukmė		[18]	
Termo- liuminescen- ciniai (TLD) dozimetrai	Ne LiF:Mg,Ti, LiF:Mg,Cu CaSO4:Dy	Maži matmenys, įvairios formos; daugkartinio naudojimo (po atkaitinimo); salyginai pigūs	Speciali nuskaitymo įranga; sudėtinga, laikui imli nuskaitymo ir kalibravimo procedūra; fadingas (iki 2% per metus)	Dozių intervalas: 10 μGy -10kGy; dozės neapibrėžtis 2,0-3,0%;	[19, 20]	
Optiškai stimuliuojami dozimetrai (OSL)	Taip/ ne Al ₂ O ₃ :C	Maži matmenys; pakartotinis rezultatų nuskaitymas; daugkartinis panaudojimas	Speciali nuskaitymo įranga ir nuskaitymo sąlygos; temperatūrinė priklausomybė; ribota naudojimo trukmė	Mažiausia dozė – 0,49 μGy; dozės neapibrėžtis - 2,0-3,0%;	[21-24]	
Radiografiniai filmai	ne	2D dozių pasiskirstymas; pakartotinis nuskaitymas; nuolatinis įrašas; pigūs	Jautrus šviesai; speciali ryškinimo įranga ir medžiagos; speciali skenavimo įranga	Dozių intervalas: 0.01Gy - ~2Gy; dozės neapibrėžtis- 3,0%	[25]	
GafChrominiai filmai	ne	2D dozių pasiskirstymas; pakartotinis nuskaitymas; nuolatinis įrašas; nejautrūs šviesai	Specialus skenavimo protokolas ir skenavimo įranga; brangūs	Mažiausia dozė – 0,05 Gy; dozės neapibrėžtis- 3,0%;	[26, 27]	

1 lentelė. Klinikinėje	spindulinės terapij	os praktikoj	e in vivo naud	ojamu dozimetr	u privalumai ir trūkum	ai.
	spinaannes terapij	ob prantinoj	e mi vivo mada	ojunių uozinien	q privarannar n trantan	

Į 1 lentelę neįtraukti dozimetriniai geliai – atskira biologiniam audiniui lygiaverčių dozimetrų klasė, kurių polimerizacijos laipsnis apšvitinus jonizuojančiaja spinduliuote priklauso nuo apšvitintame gelyje sugertosios dozės [3, 28 1]. Šie polimeriniai geliai pasižymi unikalumu, nes reprezentuoja dozimetrą ir fantomą viename įrenginyje: apšvitintas gelio tūris polimerizuojasi, atkartodamas apšvitinto tūrio formą, o polimerizacijos laipsnis – šio tūrio dalyse charakterizuoja sugertosios dozės erdvinį pasiskirstymą. Be to, lyginant su kitais šiuolaikiniais dozimetrijos metodais (žr. voratinklinę diagramą, (1 pav.), dozimetrinių gelių pranašumas yra dominuojantis pagal daugumą parametrų, įskaitant jų tūrinę matavimo prigimtį, santykinai didelį tikslumą, didelę erdvinę skyrą ir galimybę matuoti trimatėje erdvėje, lygiavertiškumą biologiniam audiniui, nesudėtingą gamybos procesą [1, 29]. Tačiau reikia įvertinti, kad į daugelio dozimetrinių gelių sudėtį įeina akrilamidas, kuris yra toksiškas. Esminis gelinių dozimetrų trūkumas - santykinai didelė kaina.



1 pav. Dozimetrijos sistemų palyginimas [1]

Nepaisant visų privalumų klinikinėje praktikoje dozimetriniai geliai dažniausiai naudojami *in vitro* dozių pasiskirstymams registruoti spindulinėje terapijoje [3], rečiau – kompiuterinėje tomografijoje [30]. Yra vos keletas pilotinių tyrimų [31,32], kur geliu užpildyti kateteriai (juostiniai dozimetrai) buvo panaudoti *in vivo* pacientų dozių registravimui ir verifikavimui didelės dozės galios brachiterapijoje.

Remiantis šiais tyrimais bei atlikta *in vivo* dozimetrijos metodų analize, o taip pat įvertinus polimerinių gelių cheminės sudėties ir jautrumo jonizuojančiosios spinduliuotės poveikiui įvairovę, buvo padaryta prielaida, jog dozimetriniai geliai potencialiai gali būti naudojami dozėms *in vivo* registruoti spindulinės terapijos, tame tarpe ir mažų energijų (< 250 keV) Rentgeno terapijos, procedūrų metu. Atsižvelgiant į tai, kad 3D dozių pasiskirstymas apšvitintame gelio tūryje yra aktualiausias didelių energijų spindulinėje terapijoje, o informacijos nuskaitymas yra sudėtingas ir reikalauja specialių techninių resursų (dažniausiai – BMR įrangos), šiame darbe buvo vystoma ir plėtojama supaprastinto taškinio (1D) gelinio dozimetro, kurį būtų galima naudoti dozių matavimui nedidelių energijų (<250 keV) rentgeno terapijoje, tiek registruojant asmenų apšvitą avarinės situacijos metu, koncepcija.

1.2. Dozimetriniai geliai

Dozimetriniais geliais vadinami hidrogeliai suformuoti iš jonizuojančiosios spinduliuotės poveikiui jautraus monomero (dažniausiai vinilgrupės) arba pagrindinio monomero ir tinkliklio, ištirpintų vandeniniame želatinos tirpale. Siekiant sumažinti agresyvų šalutinį deguonies poveikį, standartinė gelio sudėtis neretai papildoma deguonies rišikliais. Dėl spinduliuotės inicijuotos vandens radiolizės formuojasi agresyvūs radikalai, kuriems sąveikaujant su monomeru pastarasis virsta polimeru. Hidrogelių polimerizacijos laipsnis, veikiant juos jonizuojančiąja spinduliuote, priklauso nuo apšvitintame gelyje sugertosios dozės. Želatinos matricos paskirtis – išlaikyti erdvinę suformuoto polimero struktūrą, tuo pačiu išsaugojant erdvinę informaciją apie sugertąją dozę. Polimerizacijos procesas priklauso nuo gelio cheminės sudėties (žr. 2 lentelę) ir apšvitos parametrų, o suformuotų gelių savybės – nuo suformuotos tinklinės struktūros kompleksiškumo, gelio charakteristikų (3 lentelė) bei literatūros šaltiniuose [33-35].

	nPAG	NIPAM	nMAG	Magic	VIPET	VIPAR				
Cheminė sudėtis										
Monomeras	AAm	NIPAM	MMA	MMA	VIPE	VIPAR				
Tinkliklis	BIS	BIS			BIS	BIS				
Matrica	Želatina	Želatina	Želatina	Želatina	Želatina	Želatina				
Deguonies rišiklis	THPS	THPC	THPC	AA	THPC					
Stabilizatorius				CuSO ₄ -5H ₂ O						
Vanduo	+	+	+	+	+	+				

2 lentelė. Plačiausiai naudojamų dozimetrinių gelių cheminė sudėtis

čia AAm: akrilamidas; BIS: *N*,*N*-metilen-*bis*-akrilamidas ((CH₂CHCONH)₂CH₂); MAA: metakrilo rūgštis; AA: askorbo rūgštis; THPC: tetrakis-hidroksimetilfosfonio chloridas; THPS: tetrakis-hidroksimetilfosfonio sulfatas; VIPE: *N*-vinilpirolidonas; NIPAM: *N*-izopropilakrilamidas; VIPAR: *N*-vinil-2-pirolidonas (C₆H₉NO), įsotintas argonu

3 lentelė. Sąveikai su jonizuojančiąja spinduliuote svarbios gelių charakteristikos [36]

	ρ,			oW 7		ρ, _o w		μ/ρ,		E	lemento	frakcija,	\mathbf{f}_{i}	
	g/cm ³	$ ho_e$	Zeff	cm ² /g	Н	С	Ν	0	Р	S				
nPAG	1,035	0,9327	7,3250	0,0276	0,1073	0,0625	0,0218	0,8080	0,0003	0,0002				
nMAG	1,046	0,9421	7,3149	0,0275	0,1068	0,0745	0,0139	0,8043	0,0003	0,0002				
VIPET	1,018	0,9169	7,3174	0,0276	0,1074	0,0718	0,0206	0,8001						
H ₂ O	0,998	1,0000	7,4273	0,0277	0,1110			0,8890						

čia ρ_e^w - santykinis elektronų tankis vandens atžvilgiu, masinis 120 keV fotonų sugerties koeficientas buvo sumodeliuotas, naudojant XCOM duomenų bazę.

1.2.1. Dozimetrinio gelio struktūra

Neapšvitinto dozimetrinio gelio struktūra gali būti nustatyta pasinaudojus informacija apie želatinos matricos formavimosi mechanizmą [37] bei įvertinus želatinos ir monomerų kiekius (žr. 2.1 ir 2.2 formules) [38]: suminę svorinę monomerų frakciją, %T, ir santykinę svorinę tinkliklio frakciją suminio monomerų kiekio atžvilgiu, %C.

$$\%T = 100 \ \frac{m_{a+b}}{m_{sol}}\%, \tag{2.1}$$

$$\%C = 100 \ \frac{m_b}{m_{a+b}}\%,\tag{2.2}$$

čia m_{a+b} yra suminė monomero ir tinkliklio masė, m_b yra tinkliklio masė; m_{sol} yra suminė tirpalo masė.

Matricos formavimosi iš vandeninio želatinos tirpalo mechanizmą sąlygoja erdvinis polimerinių grandinių tinklo augimas, formuojantis tropokolageno ryšiams: maždaug 280 nm ilgio struktūriniams dariniams, spirale susuktiems iš trijų spirale susuktų polipeptidinių grandinėlių. Intensyvus gelio matricos formavimasis stebimas jau pirmomis minutėmis po tirpalo temperatūros sumažinimo žemiau 35 °C. Procesas sulėtėja, bet nenutrūksta po kelių valandų, o pusiausvyra nenusistovi net ir praėjus savaitei, taip įtakodama dozimetrinio gelio cheminį nestabilumą [39, 40]. Vėliau, remiantis FT Ramano spektroskopijos rezultatais [41], pavyko įrodyti, kad deguonies rišiklis THPC (tetrakis-hidroksimetilfosfonio chloridas) gali susiūti želatinos polimerines grandinėles ir prisidėti formuojant tinklinę struktūrą (matricą). Manoma, kad negrįžtami struktūriniai pokyčiai gelyje daro įtaką polimerizacijos proceso kinetikai.

Stechiometriniu skaičiavimu sudarytos neapšvitinto polimerinio gelio mikroskopinės struktūros pavyzdys yra pateiktas 2 pav.

Skaičiavimai buvo atlikti (6%T, 50%C) sudėties PAG (poliakrilamido) gelio atveju, kuriam suformuoti naudojamas akrilamidas, AAm (pagrindinis monomeras), BIS (tinkliklis), želatina ir vanduo. PAG gelis pasirinktas baziniu dėl to, kad jo sudėtyje yra efektyvaus tinkliklio (BIS), turinčio vinilgrupes. Be to PAG gelis yra mažiau jautrus dozės galios ir temperatūros svyravimams, lyginant su kitais geliais. Svarbu paminėti, kad tiek AAm, tiek BIS yra tirpūs vandenyje, kai tuo tarpu tinklinės struktūros poliakrilamidas yra linkęs formuoti stabilius darinius – mikrogelius.



2 pav. Mikroskopinė neapšvitinto PAG polimerinio gelio struktūra [37]

Nors atstumai tarp želatinos polimerinių grandinių tinklinėje struktūroje yra atsitiktiniai, naudojant kubinę topologiją buvo nustatyta, kad želatinos matricos akučių matmenys yra tarp 7,0 nm ir 12,0 nm, kai tuo tarpu monomerų dydžiai yra ženkliai mažesni: AAm atveju – 0,4–0,3 nm, BIS atveju – 1,0–0,3 nm. Įvertinus monomero molekulinį svorį ir svorinę dalį neapšvitintame gelyje buvo nustatytas 2,0 nm vidutinis atstumas tarp AAm monomero molekulių ir 2,5 nm atstumas tarp BIS tinkliklio molekulių. Žinant, kad vidutinis atstumas tarp vandens molekulių yra ~ 0,39 nm, akivaizdu, kad tinklinė želatinos struktūra negali stabdyti monomero ir tinkliklio migracijos [28].

Svarbu paminėti, kad hidrogeliams būdingas išbrinkimas vandens terpėje, t. y. atstumų tarp susiuvimo taškų didėjimo deformacija polimeriniame tinkle (3 pav.).



3 pav. Polimero išbrinkimo atvejai [42]

Termodinaminė pusiausvyra išbrinkimo atveju yra aprašoma, remiantis Flory-Huginso teorija, kuri įvertina, kokią įtaką šiam procesui turėjo elastinės polimerinį tinklą palaikančios jėgos [42]. Tūrinis išbrinkimo laipsnis *Q*, išreiškiamas:

$$v_{2,s} = \frac{polimero t \bar{u}ris}{I \tilde{s} brinkusio gelio t \bar{u}ris} = \frac{V_P}{V_{gel}} = \frac{1}{Q}.$$
(2.3)

Tuomet sistemos laisvosios energijos pokytis dėl išbrinkimo bus išreiškiamas:

$$\Delta G = \Delta G_{elastine} + \Delta G_{mix}, \qquad (2.4)$$

čia, $\Delta G_{elastinė}$ yra energijos dalis, sąlygota elastinių tinkle palaikančių jėgų, o ΔG_{mix} yra polimero ir vandens termodinaminės pusiausvyros energija.

Apšvitinus gelį jonizuojančiąja spinduliuote, jame gali formuotis įvairios polimerinės struktūros. Įvertinus, kad nPAG gelio sudėtyje yra didelis kiekis tinkliklio, susiformavusios akrilamido tinklinės struktūros gali būti interpretuojamos kaip mikrogeliai, įterpti į želatinos matricą. Kadangi polimero tinklinių darinių dydis priklauso nuo apšvitos dozės, polimerinių grandinių tankis apšvitinto nPAG gelio tūryje bus nehomogeniškas (4 pav.) [43]. Šis faktas sėkmingai panaudojamas geliniuose dozimetruose analizuojant erdvinį dozių pasiskirstymą.



4 pav. Pradinės tinkliklio koncentracijos vaidmuo polimerinės struktūros formavimuisi: a) gelis, sudarytas tik iš ilginių monomero (AAm) grandinėlių; (b) tinklinė gelio struktūra, suformuota esant nedidelei pradinei tinkliklio BIS koncentracijai; (c) tinklinė gelio struktūra su mazgų užuomazgomis, suformuota esant didelei pradinei BIS koncentracijai; (d) tinklinė gelio struktūra, suformuota išskirtinai iš tinkliklio BIS, kurioje galima išskirti mazgus, kilpas, dubletus ir ju suformuotus mikrodarinius [43].

1.2.2 Polimerizacijos procesas gelyje, veikiant jį jonizuojančiąja spinduliuote

Polimerizacija yra pagrindinis procesas, leidžiantis panaudoti polimerinius gelius dozimetrijoje, nes dėl jonizuojančiosios spinduliuotės poveikio gelyje suformuoto polimero kiekis yra tiesiogiai susijęs su sugertąja doze. Spinduliuotės inicijuotas polimerizacijos procesas yra paremtas faktu, kad veikiant organines medžiagas didelės energijos spinduliuote, dėl įvairių fizinių bei cheminių sąveikos mechanizmų susidaro trumpaamžiai produktai, tokie kaip terminiai elektronai, neutralūs arba joniniai laisvieji radikalai. Šių produktų gyvavimo trukmė yra pakankama difuzijai į gretimas gelio sritis, kur jie dalyvauja cheminėse reakcijose su įvairiais molekuliniais junginiais, inicijuodami naujų polimerinių grandinių/ tinklų formavimąsi ir polimerizacijos proceso išplitimą [44]. Jau pirmomis švitinimo femtosekundėmis formuojasi radiolizės produktų klasteriai, kurių tipas ir dydis priklauso nuo spinduliuotės rūšies ir energijos. Apšvitos rentgeno ar gama fotonais bei elektronais atveju, klasterius formuoja taip vadinami "pėdsako" produktai, kurie gali difunduoti į gretimas neapšvitintas gelio sritis, sukeldami jose polimerizacija, kurią dėl pakitusio optinio tankio gelyje galima stebėti tiesiogiai (5 pav.).



5 pav. Radikalų klasterių formavimasis geliuose dėl jonizuojančiosios spinduliuotės poveikio: (a) klasteriai - "pėdsako" produktai; (b) polimerizacijos išplitimą į neapšvitintą gelio sritį iliustruojantys optinio tankio skirtumai apšvitinus vidurinį 1 cm ilgio kiuvetės segmentą 15 MeV fotonais [45].

Dozimetriniai geliai yra hidrogeliai, kurių sudėtyje yra apie 90% vandens. Veikiant juos jonizuojančiąja spinduliuote vyksta vandens molekulių disociacija į tarpinius produktus: H₂, H₂O₂, e_{aq} H•, OH•. Kadangi vidutinis molekulinis difuzijos koeficientas hidrogelyje (4 · 10⁻⁹ m² s⁻¹) yra tik 15% mažesnis, lyginant su koeficientu gryname vandenyje, tikėtina, kad ir vandens radiolizės produktų difuzijos koeficientai bus tos pačios eilės [46]. Laisviems radikalams sąveikaujant su monomero vinilgrupe, sudaromos sąlygos gelio tinklinės struktūros (polimero) formavimuisi, nes susiūtos polimerinės grandinėlės yra netirpios vandenyje, o iš jų sankaupų formuojasi mikrogeliai. Aptartam dozimetrinių gelių polimerizacijos mechanizmui charakterizuoti naudojamas bazinių cheminių reakcijų paketas [28]:

1. Tarpinių radikalų generavimas vandens radiolizės būdu:

$$H_2 O \xrightarrow{\kappa_d} 2R^{\bullet},$$
 (2.5)

čia R^{\bullet} yra reaktyvus radikalas, k_d^{-} - vandens molekulės disociacijos greitis, proporcingas sugertajai dozei.

2. Polimerizacios proceso inicijavimas, radikalui sąveikaujant su monomeru:

$$R^{\bullet} M \xrightarrow{\kappa_l} M_l^{\bullet}, \tag{2.6}$$

čia M yra monomeras, M_l^{\bullet} - monomero radikalas; k_l - inicijuojančios reakcijos greitis. 3. Polimerizacijos plitimas ir polimerinės struktūros augimas:

$$M_m^{\bullet} + M_n \xrightarrow{k_T c(n,m)} M_{n+m}^{\bullet}, \ m = 1,$$
(2.7)

čia M_m^{\bullet} yra polimero radikalas prisijungęs *m* monomerų; M_n yra monomeras arba nebeaktyvi polimero grandinėlė, sudaryta iš *n* monomerų ; $k_T c$ yra polimerizacijos nutraukimo greitis; M_{n+m}^{\bullet} yra polimero radikalas sudarytas iš n+m reaktyvių monomerų.

4. Polimerizacijos reakcijos stabdymas:

$$M_{m}^{\bullet} + M_{n}^{\bullet} \xrightarrow{k_{T}c(n,m)} M_{n+m}^{\bullet} , \qquad (2.8)$$

$$M_m^{\bullet} + M_n^{\bullet} \xrightarrow{\kappa_{Ta}(n,m)} M_m + M_n.$$
(2.9)

čia M_n^{\bullet} ir M_m^{\bullet} yra polimero radikalai suformuoti iš atitinkamai n ir m monomerų; $k_T c$ yra polimerizacijos nutraukimo greitis; $k_T d$ yra disproporcijos tarp suformuotų polimero radikalų pasireiškimo greitis.

Būtina paminėti, kad pirminiai vandens radiolizės metu sugeneruoti radikalai taip pat gali prisidėti prie polimerizacijos reakcijos nutraukimo:

$$R^{\bullet} + M_n^{\bullet} \xrightarrow{k_T c(o,m)} M_n, \qquad (2.10)$$

arba reaguoti su atviromis vinilgrupėmis nebeaktyviose polimerų grandinėse ir inicijuoti papildomas polimerizacijos reakcijas:

$$R^{\bullet} + M_n \frac{k_l(n)}{\dots} M_n^{\bullet}.$$
 (2.11)

4 lentelėje pateikiamos kai kurios polimerizacijos reakcijų konstantos.

4 lentelė. Polimerizacijos reakcijos inicijavimo greičio konstantos $k_l(n)$ kai kuriems monomerams ir vinilo monomerų plitimo vandeniniuose tirpaluose greičio konstanta k_P [28]

		$k_P mol^{-1} s^{-1}$		
	e ⁻ aq	OH•.	H•	$-\underline{CH}=CH_2$
AAm	$2,2.10^{10}$	5,9·10 ⁹	3,1.1010	2.104
BIS	2,8.1010			6.106
MMA	1,9.1010	$1,5.10^{9}$	3,3·10 ⁹	1.103
VIPE	1,7.1010	7,3·10 ⁹		

Vis tik dozių registravimo požiūriu, svarbiausią vaidmenį vaidina ne atskiros polimerų grandinės, o mikroklasteriai – tankios tinklinės polimero struktūros, kurios formuojasi vykstant polimerų grandinių susisiuvimui, todėl pagrindinis dėmesys bus skiriamas geliams, kurių sudėtyje yra monomeras ir tinkliklis (nPAG ir VIPET geliai). Pavyzdžiui, kai inicijuojama BIS tinkliklio molekulių polimerizacija, viena vinilgrupė dalyvauja polimerizacijos procese, o kita atsilaisvinusi vinilgrupė gali dalyvauti vėlesnėse tinklinimo sąveikose ir prisidėti prie tinklinės struktūros formavimo. Buvo nustatytos tokios radiocheminės išeigos: AAm – 2,54·10⁵, BIS - 3,42·10⁵, ir bendra polimero formavimosi išeiga – 5·10⁵.

Polimerinio gelio elastinės savybės, kietumas ir klampumas, suformuoto polimero tirpumas vandenyje ir kitos fizinės bei cheminės savybės [33] priklauso nuo polimerinių grandinių susiuvimo tipo bei tinklo mazgų tankio gelio tūryje, ρ_x , kuris išreiškiamas, kaip [42]:

$$\rho_x = \frac{l}{vM_c},\tag{2.12}$$

čia v yra savitasis polimerinio gelio tūris, o M_c yra pagrindinio monomero molekulinė masė.

Gelio tankio pokytis dėl monomero polimerizacijos gali būti įvertintas, naudojant 2.13 formulę [42]:

$$\Delta \rho_{gel} = \% T_{0 Gy} (l - f_m) \Delta \rho_{polymer}, \qquad (2.13)$$

čia $\Delta \rho_{gel}$ yra gelio tankio pokytis, % T_{0Gy} yra suminė svorinė monomerų dalis neapšvitintame gelyje; f_m yra liekamoji svorinė monomerų dalis po gelio apšvitos tam tikra doze ir $\Delta \rho_{polymer}$ yra gelio tankio pokytis, tenkantis vienetinei dozei.

Svarbų vaidmenį analizuojant polimerizacijos procesus dozimetriniuose geliuose vaidina deguonis, kurio neįmanoma išvengti gelių formavimo procese. Sąveikaujant gelyje esančiam deguoniui formuojasi peroksiradikalai [28]:

$$R^{\bullet} + O_2 \xrightarrow{k_{o1}} ROO^{\bullet}$$
$$M_n^{\bullet} + O_2 \xrightarrow{k_{o2}} M_n OO^{\bullet}.$$
(2.14)

kurie reaguoja su kitais gelyje esančiais radikalais, stabdo polimerizacijos procesą ir iškraipo dozimetrinę informaciją.:

$$ROO^{\bullet} + R^{\bullet} \xrightarrow{k_{R11}} ROOR$$

$$ROO^{\bullet} + M_n^{\bullet} \xrightarrow{k_{R12}} ROOM_n$$

$$M_nOO^{\bullet} + R^{\bullet} \xrightarrow{k_{R21}} M_nOOR$$

$$M_nOO^{\bullet} + M_m^{\bullet} \xrightarrow{k_{R22}} M_nOOM_m.$$
(2.15)

Siekiant sumažinti šalutinį agresyvų deguonies poveikį, dozimetrinių gelių sudėtis papildoma nedideliu kiekiu deguonies rišiklio, pavyzdžiui, THPC (tetrakishidroksimetilfosfonio chloridas) arba THPS (tetrakis-hidroksimetilfosfonio sulfatas), hidrochinono ar askorbo rūgšties [36], tačiau THPS sąveikos mechanizmai su kitais polimerinio gelio komponentais nėra iki galo ištirti. Žinoma [47, 41], kad sąveika su monomerais vyksta, tačiau pokyčiai yra nežymūs. Kita vertus, naudojant didelę THPC koncentraciją > 10 mmol, buvo stebimi želatinos tankio pokyčiai dėl jos tinklo sutankėjimo [48,49], kurie turėjo įtakos dozimetrinio gelio jautrumui. Atsižvelgiant į turimos informacijos kontraversiškumą bei remiantis atlikta kitų autorių darbų analize [3,28], priimta laikyti, kad nedideli <10 mmol THPC kiekiai iš esmės nepakeičia dozimetrinių gelių struktūros ir savybių.

Paprastai gelių gamyboje naudojama tradicinė formuluotė (6%T ir 50 %C). Atlikus literatūros analizę buvo nustatyta, kad monomero, tinkliklio ir želatinos koncentracijos tiesiogiai įtakoja gelio dozimetrinį jautrį [43]: didinant tiek %T, tiek %C, gelio dozimetrinis jautris didėja. Tačiau būtina pabrėžti, kad dozimetrinis jautris yra siejamas su apšvitinto gelio analizės metodu: analizuojant BMR metodu geresnių rezultatų pasiekiama didinant koncentracijas [50], o naudojant optinį tyrimo metodą – sumažinus %T koncentraciją, taip mažinant šviesos sklaidos procesų įtaką [36].

Pagrindinis dozimetrinio gelio privalumas – polimerizacijos produktų erdvinis (nehomogeniškas) pasiskirstymas po apšvitos pagal specialiai parengtą dozių planą, kuris dramatiškai keičia gelio optines ir mechanines savybes ir leidžia rekonstruoti tūrinį apšvitos dozių pasiskirstymą gelyje. Į šį faktą būtina atkreipti dėmesį kalibruojant gelius: sričių su skirtingu polimerinio tinklo tankiu egzistavimas gali iškraipyti registruojamą informaciją, todėl būtina, kad kalibravimui naudojama apšvita būtų galimai homogeniška [51].

1.2.3 Dozių kvantifikavimo metodai polimeriniuose geliuose

Dozimetriniai geliai nėra absoliutiniai dozimetrai, nes tiesiogiai neregistruoja medžiagoje sugertosios energijos, o tik nusako ryšį tarp apšvitos dozės ir dozimetro charakteristikų kiekybinių pokyčių. Spinduliuotės poveikyje dozimetriniai geliai polimerizuojasi, dėl ko kinta jų molekulinė struktūra ir tankis. Šie pokyčiai atsispindi gelio mechaninių, optinių ar magnetinių savybių pokyčiuose. Akivaizdu, kad norint kiekybiškai nustatyti registruojamų savybių pokytį nuo apšvitos dozės yra būtinas kalibravimas. Pagrindiniai dozių kvantifikavimo metodai polimeriniuose geliuose yra: tyrimas, naudojant branduolių magnetinio rezonanso (BMR) reiškinį, optinė kompiuterinė tomografija (OKT) ir rentgeno kompiuterinė tomografija (XCT), tačiau galimas ir kitų metodų panaudojimas: UV-VIS spektroskopija, ultragarsinis tyrimo metodas, fotospektrometrinis metodas ir t.t. Būtina pabrėžti, kad svarbų vaidmenį, registruojant ir vaizdinant dozių priklausomybes, vaidina Monte Karlo modeliavimo metodai. Kiekvienas metodas turi pranašumų ir trūkumų, tačiau jei metodas taikomas dozimetrijoje, jo paklaida negali viršyti 5% nuo tikrosios dozės.

Tyrimas naudojant BMR reiškinį yra plačiausiai naudojamas dozių kvantifikavimo metodas. Naudojant šį metodą registruojami sukinys-gardelė relaksacijos trukmės pokyčiai (T1) ir sukinys-sukinys relaksacijos trukmės pokyčiai (T2), įmagnetėjimas, jautrumas ir radijo dažnio spektras. Svarbiausias yra T2 parametras, nes jį nesunkiai galima išmatuoti naudojant daugkartinę sukinio aido impulsų seką, pvz. tokią, kaip Car-Purcell-Meiboom-Gill seka [52]. BMR metodui būdinga tiesinė atsako signalo priklausomybė nuo dozės; žinomas metodo tikslumas ir jautrumas; mažas signalas-triukšmas santykis, tačiau metodas pasižymi ribota erdvine skyra, ilga tyrimo procedūra bei didele vaizdinimo artefaktų tikimybe.

Dozimetrinio gelio tankio pokytis ir tiesiogiai stebimas gelio spalvos pokytis gali būti registruojami, naudojant OKT metodą, kai apšvitintas gelis yra patalpinamas ir sukamas tarp šviesos šaltinio (lazeris) ir detektoriaus (CCD kamera) [53, 54]. OKT registruoja fotonų silpimą gelyje, kuris charakterizuojamas optiniu tankiu. Metodui būdinga gera erdvinė skyra; skenavimo įranga kompaktiška, tačiau pasireiškia didelė optinių artefaktų tikimybė, bei priklausomybė nuo lūžio rodiklio.

XKT metodo esmę sudaro rentgeno spindulių silpimo gelyje registracija: kintant gelio tankiui dėl apšvitos, kinta ir rentgeno spindulių silpimo koeficientas. Šis metodas pats sparčiausias iš aptartųjų, tačiau pasižymi dideliu signalas-triukšmas santykiu ir prastu vaizdo kontrastu. Kita vertus, papildoma gelio apšvita rentgeno fotonais gali sąlygoti gelio polimerinės struktūros pokyčius.

1.2.4. Dozimetrinės polimerinių gelių charakteristikos

Kaip jau buvo minėta, apšvitinus dozimetrinius gelius jonizuojančiąja spinduliuote, juose inicijuojami polimerizacijos procesai. Polimerizacijos laipsnis tiesiogiai priklauso nuo sugertosios dozės [55] ir yra siejamas su struktūrinių pokyčių sąlygotais gelio savybių pokyčiais: protonų relaksacijos trukmės (branduolių magnetinio rezonanso metu), fizinio tankio, optinio tankio, elastingumo ir kt. [56]. Šie dozės sukelti pokyčiai nustatomi, apšvitintų gelių tyrimui naudojant branduolių magnetinio rezonanso tyrimo metodą [57], kompiuterinę tomografiją [58], optinius [59] bei ultragarsinius metodus [60], o pats gelis traktuojamas kaip pasyvus dozimetras. Naujausi tyrimai, susiję su geliu dozimetrija, aprėpia gelių sudėties ir gamybos metodikų optimizavimą bei kūrimą, siekiant koreguoti toksiškumo, temperatūrines ir monomerų matricos charakteristikas [61-65]. Taip pat tyrinėjamos gelių nuskaitymo sistemos [66-68], dozimetrinių charakteristikų gerinimo galimybės [69-71] bei dozimetro reakcija į skirtingos prigimties spinduliuotę (fotonai, protonai, anglies jonai, elektronai ir neutronai) [72-83], tačiau neabejojama dėl gelių, kaip dozimetrų, atitikties. Remiantis atlikta literatūros apžvalga, šiame skyriuje trumpai aptariamos pagrindinės dozimetrinės charakteristikos: tikslumas, dozės skyra, atkartojamumas, dozimetrinis jautris bei spinduliuotės dozės galios ir kitų faktorių įtaka dozimetro savybėms.

Atliekant dozimetrinius matavimus su dozimetriniais geliais turi būti įvertintas jų erdvinis ir dozimetrinis tikslumas. Tikslumo įvertinimui Baldokas [28] pasiūlė taikyti gama indeksą, nusakanti reikšmių nuokrypį, lyginant dviejų skirtingų dozių registravimo metodų (eksperimentinio ir žinomo) rezultatus. Laikoma, kad dozimetrijos metodas pasiteisino jei erdvinis nuokrypis yra < 3mm, o dozimetrinis -< 3 mGy, tačiau vieningos vertinimo metodikos nėra – vienmatėje erdvėje dozės profilius, gautus geliniais dozimetrais, galima palyginti su gautais deimanto tipo detektoriumi ar klasikine jonizacine kamera [84, 85]. Dvimatėje erdvėje dozimetriniai filmai yra nepakeičiamas įrankis [86,87]. Trimatėje erdvėje palyginimą galima atlikti tik su dozių planavimo sistema [88-90], kas leidžia įvertinti gydymo plano efektyvuma. Pagrindiniai veiksniai, darantys įtaką polimerinių gelių dozimetriniam tikslumui yra: gelio cheminis stabilumas; registruojamo signalo priklausomybė nuo spinduliuotės energijos, nuo dozes galios, nuo temperatūros; lygiavertiškumas biologiniam audiniui; paviršiniai efektai (atgalinė sklaida). Dozimetrinių gelių erdviniu parametru tiksluma itakoja: pozicionavimo paklaidos; gelio tūrio pokytis laike: artefaktai.

Dozės skyra yra susijusi su signalas-triukšmas santykiu ir dozimetriniu jautrumu [91] Mažiausias skirtumas tarp dviejų išmatuojamų dozės verčių ir yra vadinamas dozės skyra. Šis parametras priklauso ir nuo dozimetrinės informacijos nuskaitymo sistemos charakteristikų ir nuo pačio dozimetro, tačiau nepriklauso nuo stochastinių dozės sugerties fliuktuacijų, cheminės sudėties ar kalibravimo procedūros. Pabrėžtina, kad dozės skyra gali būti naudojama kaip vienas iš parametrų, optimizuojant įvairių tipų gelinius dozimetrus tam tikram nuskaitymo parametrų rinkiniui. Ji leidžia įvertinti nuskaitymo sistemos efektyvumą. Ši tendencija yra būdinga BMR metodui, kuomet skirtingi nuskaitymo parametrai gali drastiškai pakeisti gaunamus rezultatus. Naudojant XKT nuskaitymo metoda buvo nustatyta, kad nPAG gelinio dozimetro skyra yra 0,5 Gy [2] didelių dozių srityje, o prie mažų dozių (<5 Gy) siekia 1,0 Gy [92]. Kartu buvo parodyta, kad optimalia dozimetrinę skyrą 0-10 Gy intervale galima pasiekti, kai dozimetrinio gelio sudėtis yra 3% AAm, 3% BIS, 5% želatinos ir 89% vandens. Pakeitus pagrindinėje nPAG sudėtyje AAm monomera NIPAM monomeru ir padidinus jo procentinę dedamąją gelio receptūroje iki 16%T, gauta skyra siekė 0,2-0,3 Gy (0-30Gy dozės intervale) [93]. Atlikus panašius tyrimus su VIPAR geliniu dozimetru, buvo gauta 2% santykinė skyra dozių intervale (0-25 Gy) [94]. Bendrai pastebima, kad dozės skyra kinta priklausomai nuo dozės ruožo, tačiau daugelio autorių nuomone [94, 95] labiausiai tikėtina dozės skyra yra ~ 1 Gy, kai dozė > 20 Gy ir $\sim 0,1$ Gy esant dozėms < 5 Gy.

Polimerinių gelių **jautrumas** apibrėžiamas, kaip dozimetrinio atsako signalo tiesinės dalies polinkio kampo tangentas [96], kuris naudojamas vertinant įvairios sudėties gelius ir jų nuskaitymo metodikas. Jautrumas nulemia mažiausią matuojamą

dozę, dozės skyrą ir kalibravimo paklaidos dydžius [91,97,98]. Remiantis literatūros šaltiniu analize nustatyta, kad priklausomai nuo monomeru ir želatinos koncentracijos gelvie, nPAG dozimetro jautrumas doziu intervale iki 10 Gy gali kisti nuo 0.03 [99] iki 0.33 [100-102], didesniu doziu intervale (10-20 Gy) svyruoja tarp 0.08 ir 0.09 [103]. Pasak straipsnio [12] autoriu, jautruma galima padidinti 2 kartus i nPAG gelio sudėtį papildomai įterpus gliukozės. Kozicki su bendraautoriais [95] tokiu pačiu principu patobulino VIPAT dozimetrinio gelio formuluote, keisdami Nvinilpirolidono kieki. Skyra buvo padidinta nuo 0,10 iki 0,17, naudojant BMR, kaip nuskaitymo metoda [100]. Idomu paminėti, kad dozimetrinio gelio jautrumo padidinimo galimybė, papildomai apšvitinus jį nedidelių energijų (~100 keV) rentgeno fotonais prieš naudojant geli dozimetrijoje, buvo nurodyta net keliose [2,95,104-107], motyvuojant jog tokiu būdu publikacijose inicijuojamas polimerizacijos procesas.

Atkartojamumas yra vienas iš svarbiausių parametrų, kuomet dozimetriniai geliai nagrinėjami kaip dozimetrinė sistema. De Denee atliktame tyrime [98] buvo nustatyta, kad nPAG geliniam dozimetrui atkuriamumas siekia 0,9% partijos viduje ir 0,08% tarp partijų. Tačiau reikia pažymėti, kad praktikoje [28] rekomenduojama atlikti kalibravimą kiekvienai naujai pagamintų bandinių serijai.

Idealiu atveju dozimetro atsako signalas neturėtu priklausyti nuo spinduliuotės dozės galios, tačiau dozimetrinių gelių atveju tokia priklausomybė gali pasireikšti dėl monomero/polimero, esančio, ar susidarančio, gelio sudėtyje savybiu. Pavyzdžiui, analizuojant dozės galių 55 ir 272 cGy/min įtaką PAGAT, ir N-vinilformamido [NVF]/Bis) geliams ir apšvitinus juos 15 Gy ir 50 Gy dozėmis, vienareikšmė priklausomybė nuo dozės galios nebuvo nustatyta [56]. Kita vertus, nagrinėjant deguonies itaką dozimetro atsako signalui prie labai mažų dozės galių (~2Gy/h.), nedidelė priklausomybė yra pastebėta [108]. Nagrinėjant NIPAM dozimetrinius gelius skirtingi autoriai pateikia priešingus rezultatus: vienose studijose pateikiami rezultatai, remiantis kuriais atsakas nepriklauso nuo dozės galios [109], kitose – gauti rezultatai rodo, kad atsakas priklauso nuo apšvitos dozės galios [110]. Tokiems rezultatams didžiausią įtaką turėjo skirtingas atliktų eksperimentų diskretiškumas. Atsižvelgiant į tai, kad skirtingos energijos ir rūšies spinduliuotės inicijuotos polimerizacijos reakcijos dozimetriniame gelyje gali būti skirtingos, dozimetrinio atsako priklausomybė yra individuali kiekvienos gelio formuluotės atveju. Remiantis atlikta literatūros šaltinių analize [111-113], VIPAR gelio dozimetrinis atsakas nepriklauso nuo fotonų energijos intervale nuo 100 keV iki 10 MeV, o nPAG gelio atveju - nuo 6 MeV ir 25 MeV fotonų energijos, t. y. dozimetrinio atsako priklausomybė nuo energijos yra neišmatuojamai maža [114]. Reikia paminėti, kad apšvitos elektronais atveju ši priklausomybė pasireiškia [115]. Reziumuojant galima teigti, kad fotonais švitinamiems originalios formuluotės geliams dozės galia įtakos nedaro, tačiau pakeitus gelio sudėtį arba esant labai mažoms dozės galioms, atsako signalo priklausomybė nuo dozės galios tampa išmatuojama ir turi būti vertinama [116].

1.3. Paviršiaus plazmonų rezonansas

Paviršiaus plazmonų rezonansas (PPR) plačiai taikomas cheminiuose ir biojutikliuose. Patys PPR paremtų jutiklių tyrimai prasidėjo dar prieš 80 metų, kuomet pirmą kartą buvo pastebėtas PPR reiškinys [117]. Pirmieji PPR taikomieji tyrimai buvo nukreipti į dujų aptikimo jutiklius [118]. Šis pasiekimas buvo gana svarbus, lyginant su kitomis jutiklių sistemomis, kadangi pasižymėjo dideliu jautrumu ir galimybe matuoti parametrus realiu laiku. Fundamentalus plazmoninių jutiklių veikimo principas yra paremtas stipriomis elektromagnetinio lauko osciliacijomis metalas-dielektrikas riboje, kai į ją pataiko statmenai kritimo plokštumai poliarizuota šviesa. Šios stiprios osciliacijos pasireiškia, kaip atspindėtos šviesos intensyvumo sumažėjimas prie tam tikro kritimo kampo ar bangos ilgio. Daugiausiai inovacijų šioje srityje įvyko per paskutinius tris dešimtmečius, kuomet plazmoniniai jutikliai buvo praktiškai pritaikyti chemijos, maisto, aplinkos apsaugos ir medicinos srityse [119-121].

1.3.1. Paviršiaus plazmonų sužadinimo būdai

Iš principo svarbiausia plazmoninių jutiklių veikime yra užtikrinti paviršiaus plazmonų rezonansinės sąlygas. Rezonansinės sąlygos metalas-dielektrikas riboje gali būti sukurtos panaudojant p-poliarizuotą (poliarizuotą plokštumoje statmenoje metalas-dielektrikas ribai) šviesą pasižyminčia tam tikru bangos ilgiu arba krintančia tam tikru kampu. Rezonansas stebimas, kai paviršiaus plazmonų banginio vektoriaus ir į paviršių krintančios bangos sklidimo konstantos vertės yra lygios. Paviršiaus plazmonų banginis vektorius, metalas-dielektrikas riboje, gali būti išreikštas [121]:

$$\beta_{\rm SP} = \operatorname{Re}\left\{\frac{2\pi}{\lambda}\sqrt{\frac{\varepsilon_{\rm M}\varepsilon_{\rm D}}{\varepsilon_{\rm M} + \varepsilon_{\rm D}}}\right\}$$
2.16

čia λ krintančios į paviršių šviesos bangos ilgis, ε_M yra metalo dielektrinės skvarbos realioji dalis, ε_D – dielektriko dielektrinės skvarbos realioji dalis.

Dar vienas svarbus dydis yra paviršiaus plazmonų sklidimo nuotolis L_x , kurį galima išreikšti sekančia formule:

$$L_{\rm X} = \frac{\pi}{2\lambda} \frac{\varepsilon_{i\rm M}}{\varepsilon_{\rm M}^2} \left(\frac{\varepsilon_{\rm M}\varepsilon_{\rm D}}{\varepsilon_{\rm M} + \varepsilon_{\rm D}}\right)^{\frac{3}{2}}$$
2.17

čia εi_M – metalas-dielektrikas ribos dielektrinės skvarbos menamoji dalis

Norint sužadinti paviršiaus plazmonus su tam tikro bangos ilgio šviesa, reikalinga atitinkama kritimo kampo vertė, tam kad šviesos sklidimo konstanta atitiktų rezonansines sąlygas. Čia svarbus yra šviesos šaltinio parinkimas, kadangi nuo to priklauso ir visos matavimo sistemos veikimo režimas. Pavyzdžiui, naudojant nemonochromatinį šviesos šaltinį būtina naudoti bangos ilgio moduliacijos nuskaitymo sistemą, norint sužadinti PPR. Tuo tarpu naudojant monochromatinį šviesos šaltinį, būtina taikyti kampinės moduliacijos sužadinimo sistemą.

Paviršiaus plazmonų sužadinimas difrakcinėje gardelėje

Pirmieji eksperimentai, sužadinant paviršiaus plazmonų rezonansą, buvo atlikti naudojant difrakcinę gardelę. Schematiškai paviršiaus plazmonų sužadinimas difrakcinėje gardelėje pavaizduotas 1 pav. Pirmą kartą PPR sužadinimas gardelėje atliktas dar 1902 [117]. Vėliau eksperimentas buvo tobulinamas, kol galiausiai pavyko analitiškai aprašyti gautas anomalijas. Analitinis aprašymas remiasi difrakcijos kampais, šviesai krintant į gardelės paviršių ir gali būti išreikštas formule [122]:

$$\sin\left(\theta m\right) = \sin \theta + m\frac{\lambda}{\Lambda} \tag{2.18}$$

čia θ p-poliarizuotos šviesos kritimo į paviršių kampas, θ_m – difrakcijos kampas, λ – žadinančios šviesos bangos ilgis, Λ difrakcinės gardelės periodo vertė.



6 pav. Paviršiaus plazmonų sužadinimas difrakcinėje gardelėje [128]

Ši difrakcinės gardelės lygtis leidžia susieti difrakcijos kampo, kritimo kampo, bangos ilgio vertes su difrakcijos eile. Difrakcinė eilė n gaunama kai sin $(\theta_m) = \pm 1$. Tuomet 3 lygtį galima perrašyti taip, kad būtų išreikšti bangos ilgiai, kuriems esant susidaro atitinkamos difrakcinės eilės[124]:

$$n\frac{\lambda}{\Lambda} = -\sin(\theta m) \pm 1; \ m = \pm 1, \ \pm 2, \ \pm 3, \ \dots$$
 (2.19)

Bangos ilgiai atitinkantys difrakcinės eiles vadinami Relėjaus bangos ilgiais. Krintančios šviesos vektorių ir difrakcinės gardelės parametrus rezonansinėse sąlygose galima užrašyti lygtimi [125]:

$$n_{\rm D} \sin \theta + m \frac{\lambda}{\Lambda} = \pm \operatorname{Re} \left\{ \sqrt{\frac{\varepsilon_{\rm M} \varepsilon_{\rm D}}{\varepsilon_{\rm M} + \varepsilon_{\rm D}}} \right\} + \Delta n_{\rm ef}$$
(2.20)

čia n_D yra dielektriko lūžio rodiklis, $\Delta n_{ef} = Re \left\{ \Delta \beta \frac{\lambda}{2\pi} \right\}$, $\Delta \beta$ – sklidimo konstantos pokytis dėl difrakcinės gardelės periodiškumo. Paviršiaus plazmonų sužadinimo sąlygos žadinant difrakcinėje gardelėje pateiktos 7 paveiksle.



7 pav. a) Paviršiaus plazmonų sužadinimo sąlygos žadinant difrakcinėje gardelėje b) Atspindžio koeficiento pokyčio kreivė vykstant PPR [123]

Paviršiaus plazmonų sužadinimas prizme

Paviršiaus plazmonų sužadinimas prizme pirmą kartą aprašytas 1968 m. [4,5]. Sužadinimas prizme laikomas standartine PPR sužadinimo metodika, kadangi pasižymi paprasta geometrija ir lengvai valdomais parametrais. Schematiškai sužadinimas prizme pateiktas 8 paveiksle.



8 pav. PPR sužadinimo prizme schema [128]

Šiuo atveju PP sužadinami statmena elektromagnetinio lauko (šviesos) dedamąja k, krintančia į lygų metalinį paviršių su ε_M , tam tikru kampu θ , per prizmę turinčią lūžio rodiklį n_p, kuris yra didesnis už tiriamosios terpės (dielektriko) lūžio rodiklį n_d.

Rezonansinės sąlygos PP sužadinimo prizme atveju gali būti išreikštos [123]:

$$k_{\rm X} = \beta_{\rm SP}$$
$$\frac{2\pi}{\lambda} \cdot n_P \cdot \sin\theta = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \operatorname{Re}\left\{\sqrt{\frac{\varepsilon_M \varepsilon_D}{\varepsilon_M + \varepsilon_D}}\right\}$$
2.21

Iš čia galima išreikšti kritimo kampą, kuriam esant bus stebimas PPR:

$$\theta = \sin^{-1} \left[\left(\frac{1}{n_{\rm P}} \right) \cdot \operatorname{Re} \left\{ \sqrt{\frac{\varepsilon_{\rm M} \varepsilon_{\rm D}}{\varepsilon_{\rm M} + \varepsilon_{\rm D}}} \right\} \right]$$
2.22

Paviršiaus plazmonų sužadinimo kreivės žadinant prizme pateiktos 4 paveiksle. Matyti, kad kintant prizmės lūžio rodikliui n_p, galima keisti krintančios šviesos sklidimo konstantą k, kuri tuomet sutampa su paviršiaus plazmonų banginiu vektoriumi atitinkančiu rezonansines sąlygas ir gali sužadinti PPR.



9 pav. Paviršiaus plazmonų sužadinimo sąlygos žadinant prizme [128]

Paviršiaus plazmonų sužadinimas optinėje skaiduloje

Sužadinimo optinėje skaiduloje atveju pati skaidula gaminama iš didelio lūžio rodiklio n_s medžiagos su storiu 2d. Skaidulos paviršiuje suformuojamas papildomas sluoksnis tam, kad būtų sukurtos visiško vidaus atspindžio sąlygos skaidulos viduje. Supaprastintu atveju schematiškai tai galima atvaizduoti naudojant plokščiąjį bangolaidį (10 pav.).



10 pav. PPR sužadinimo bangolaidyje schema [128]

Svarbu atkreipti dėmesį tai, kad PPR gali būti sužadintas tik tuomet, kai žadinančios bangos sklidimo konstanta x kryptimi (kx) yra lygi PP banginiam vektoriui (β x). Kaip ir sužadinimo prizme atveju, naudojant sužadinimą bangolaidyje metodą, kampinė moduliacija (nuskaitant tokiu principu veikiantį jutiklį) yra negalima. Dėl šios priežasties, vienintelė nuskaitymo metodika tokiu principu

veikiantiems jutikliams yra bangos ilgio moduliacijos metodas. Papildomai galima keisti ir bangolaidžio storį (skaidulos storį). Tokiu būdu galima keisti bangos ilgi, kuriam esant galimas PPR sužadinimas.

Praktinis optinės skaidulos taikymas jutikliuose pristatytas dar 1994 m. [126]. Plazmoninį jutiklį galima sukonstruoti nuo įprastos optinės skaidulos nuėsdinus paviršinį sluoksnį ir jį padengus metalu. Schematiškai tokia struktūra pateikta 11 paveiksle.



11 pav. PPR sužadinimo optinėje skaiduloje schema [133]

Čia paviršiaus plazmonų osciliacijos vyksta skaidulos šerdies paviršiuje. Šias osciliacijas dar sustiprina fotonai, krintantys į ribą tarp metalinio sluoksnio ir bangolaidžio išorinio sluoksnio. Tokioje konfigūracijoje galima nesudėtingai pagaminti daugiakanales multijutiklines matavimo sistemas. Tokiose sistemose naudojamos bangos ilgį dalinančios struktūros leidžiančios informaciją nuskaityti vis iš kito jautriojo elemento [127].

PPR sužadinimas optinėje skaiduloje turi keletą privalumų lyginant su aptartu plokščiuoju bangolaidžiu. Dėl cilindrinės geometrijos, PPR sužadina ir elektrinė ir magnetinė elektromagnetinio lauko dedamosios (žadinančios šviesos), todėl nebūtina šviesos poliarizacija. Geometriniai tokio jutiklio matmenys yra santykinai maži, tačiau pasižymi dideliu jautriu plotu. Tokiose jutiklių sistemose būtina naudoti polichromatinę šviesą, kadangi neįmanoma keisti šviesos kritimo kampo į jautrųjį paviršių.

1.3.2. PPR jutiklių nuskaitymo metodikos ir veikimo parametrai

Nuskaitant PPR jutiklius, nepriklausomai nuo nuskaitymo metodikos, gaunama sensograma, kuri gali būti apdorojama po nuskaitymo, arba analizuojama realiu laiku. Egzistuoja 4 pagrindinės metodikos skirtos PPR signalui išgauti.

Pirmasis metodas paremtas intensyvumo moduliacija. Šis metodas pagrįstas atspindėtos nuo jutiklio šviesos intensyvumo matavimu. Intensyvumas gali būti susietas su šviesos kritimo į jutiklį kampu, arba, esant fiksuotam kampui, susietas su bangos ilgio pokyčiu. Tokio metodo sensograma pateikta 8a pav. Fiksuojant šviesos intensyvumą detektorių matricoje (pvz. CCD) gaunama vaizdinė informacija. Ji gali būti pateikta netgi kaip vaizdo įrašas ar nuotrauka. Antrasis metodas paremtas kampine moduliacija. Šis metodas pagrįstas monochromatinės šviesos intensyvumo pokyčiu, jai atsispindėjus nuo PPR jutiklio skirtingais kampais. Intensyvumo minimumo padėtis (kampų erdvėje) priklauso nuo jutiklio paviršiuje esančios

medžiagos lūžio rodiklio. Trečiasis metodas paremtas bangos ilgio moduliacija. Šis metodas pagrįstas spektriniais atsispindėjusios nuo jutiklio šviesos matavimais. Šviesai atsispindėjus nuo plazmoninio jutiklio tam tikras bangos ilgis bus sugertas (esant fiksuotai geometrijai), kuris ir bus užfiksuotas gautame spektre. Visų šių PPR nuskaitymo metodų tipinė sensograma pateikta 12a pav.

Ketvirtasis metodas paremtas fazine moduliacija (12b pav.) Šis metodas naudoja monochromatinį šviesos šaltinį ir fazės poslinkio matavimo įrangą, pavyzdžiui, fazinį stiprintuvą. Be papildomos įrangos, optinė šio nuskaitymo metodo sistema yra žymiai sudėtingesnė, lyginant su anksčiau aptartais. Techniniai sunkumai atsispindi santykinai mažame tyrimų skaičiuje, kuriuose būtų naudojama tokia nuskaitymo sistema, o tokių komercializuotų sistemų apskritai nėra.



12 pav. a) Intensyvumo, kampinės ir bangos ilgio moduliacijos tipinė sensograma,b) fazinės moduliacijos tipinė sensograma [128]

Vienas iš plazmoninių jutiklių privalumų yra galimybė matuoti jautriosios medžiagos (dielektriko) lūžio rodiklio pokyčius realiu laiku. Tokių matavimų metu sensogramoje atidedama ir laiko ašis. Aptartų nuskaitymo metodų tipinės sensogramos realaus laiko matavimuose pateiktos 13 pav.



¹³ pav. Tipinės sensogramos matuojant lūžio rodiklio pokyti realiu laiku a) Intensyvumo moduliacijos atvejis b) bangos ilgio ar kampinės moduliacijos atvejis [128]

1.3.3. Paviršiaus plazmonų rezonanso matavimo sistemos

Paviršiaus plazmonų jutiklių sistemos dažniausiai susideda iš optinės matavimo sistemos, jos valdymo elektronikos ir duomenų apdorojimo mazgo. Informacijos nuskaitymas vyksta matuojant optinį sistemos atsaką susijusi su paviršiaus plazmonų rezonansu. Apdorojus gautą signalą gaunamas apibendrintas jutiklio atsakas. Tačiau paviršiaus plazmonų rezonansas, kaip atskiras reiškinys, nėra pakankamas analitinei informacijai gauti. Plazmoniniai jutikliai turi papildomas medžiagas galinčias reaguoti į išorinius veiksnius, keisdamos savo optines/elektrines savybes.

Optinėje sistemos skirtoje jutikliams nuskaityti, PPR sužadinimas vyksta naudojant matomą šviesą. PPR sužadinimas sukelia tam tikrų atspindėtos šviesos charakteristikų pokytį (lyginant su kritusia į jutiklį šviesa). Priklausomai nuo to, kuri šviesos charakteristika yra moduliuojama, plazmoninių jutikliai ir jų nuskaitymo sistemos skirstomos į:

- Kampinės moduliacijos
- Bangos ilgio moduliacijos
- Intensyvumo moduliacijos
- Fazės moduliacijos
- Poliarizacijos plokštumos kampo moduliacijos

Dėl skirtingų reikalavimų įrangai ir jos sudėtingumo, praktikoje dažniausiai sutinkami jutikliai priskirtini pirmoms trims grupėms (14 pav.).



14 pav. Plazmoniniai jutikliai su: a) žadinimo kampo moduliacija, b) žadinimo bangos ilgio moduliacija, c) šviesos intensyvumo moduliacija [129]

1.3.4. Plazmoninių jutiklių optinės charakteristikos

Dažniausiai sutinkamos plazmoninių jutiklių, kaip ir bet kokio kito matavimo metodo, charakteristikos yra jautrumas ir skyra. Jutiklio jautrumas S yra apibrėžiamas kaip santykis tarp jutiklio atsako dY (pvz. bangos ilgio ar šviesos kritimo kampo, prie kurių pasireiškia PPR pokytis) ir jautriosios medžiagos sluoksnio lūžio rodiklio pokyčio dn. Lūžio rodiklis dažnai literatūroje išreiškiamas RIU – lūžio rodiklio vienetais (angl. Refractive Index Unit).

$$S = \frac{dY}{dn}$$
 2.1

Jutiklio skyra – mažiausias jautriosios medžiagos sluoksnio lūžio rodiklio pokytis, kuris sukelia išmatuojamą jutiklio atsako pokytį. Skyrą techniškai dažniausiai apriboja matavimo sistemos triukšmo lygis. To pasekoje mažiausias matuojamas dydis plazmoniais jutikliais priklauso nuo tokių jutiklių skyros.

Plazmoniai jutikliai su sužadinimu prizme

Dauguma plazmoninių jutiklių, įskaitant ir patį pirmąjį, naudoja optinę prizmę paviršiaus plazmonų sužadinimui [130]. Sužadinimas prizme yra lengvai realizuojamas, naudojant plačiai prieinamus optinių sistemų komponentus. Taip pat toks žadinimo metodas gali būti taikomas su bet kuriuo moduliacijos metodu.

Plazmoniniai jutikliai paremti intensyvumo moduliacija

Tyrimai susiję su plazmoniniais jutikliais su intensyvumo moduliacija daugiausiai nukreipti į jautrumo bei skyros didinimą ir matavimo sistemų našumo gerinimą.

Vienas jautrumo didinimo pavydžių galėtų būti magnetooptinėmis savybėmis pasižyminčių medžiagų ir paviršiaus plazmonų rezonansui stebėti skirtos struktūros apjungimas, taip sudarant daugiasluoksnę jautrią struktūrą. Tokiu būdu buvo gautas net 3 kartus didesnis jautrumas, lyginant su tokiu pačiu jutikliu, be magnetooptinės medžiagos sluoksnio, o pasiekta skyra siekė 5·10⁻⁶ RIU [131].

Dažniausiai sutinkamas didelio našumo plazmoninių jutiklių taikymo pavyzdys yra 2D informacijos atkūrimas [132,133]. Įprastoje matavimo sistemoje, monochromatinės šviesos spindulys krinta į optinę prizmę, o praėjęs ją, į metalinį sluoksnį. Šviesos kritimo kampas parenkamas artimas PPR sužadinimo kampui. Atspindėtos šviesos intensyvumas yra tiesiogiai susijęs su PPR sužadinimu, kas leidžia įvertinti lūžio rodiklio vertę prie metalo paviršiaus. Skenuojant tokios struktūros paviršių, galima atkurti lūžio rodiklio pasiskirstymą visame jos plote [132, 133].

Daugiau nei 20 metų 2D informacijos atkūrimą nagrinėja Corn'o mokslininkų grupė. Pirmieji darbai atlikti naudojant HeNe lazerį kaip šviesos šaltinį [133]. Tačiau koherentinis šviesos šaltinis sukuria parazitinę interferenciją, kuri sukuria papildomą triukšmą PPR matavimuose. Dėl šios priežasties tolimesni Corn'o tyrimai buvo paremti nekoherentiniu šviesos šaltiniu su siaurajuosčiu filtru [132]. Baltos šviesos naudojimas tokiems tyrimams buvo taikytas ir kitų autorių [134]. Taip pat buvo pastebėta, kad naudojant įvairias geometrines šaltinio ir filtro konfigūracijas galima varijuoti jutiklyje PP žadinančiu bangos ilgiu. Pritaikius šiuos pakeitimus buvo pasiekta 3·10⁻⁵ RIU skyra [131]. Tolimesnės Corn'o publikacijos daugiausiai nagrinėja daugiasluoksnes struktūras, pasižyminčias taip vadinamų toliasiekių paviršiaus plazmonų sužadinimu, kuomet paviršiaus plazmonai gali būti sužadinti kiekvieno iš sluoksnių riboje. Tačiau šie tyrimai parodė, kad tokios sudėtingai suformuojamos struktūros jautrumą padidino tik 20%, kai teoriškai tikėtinas jautrumo padidėjimas siekė 40%, lyginant su vienaslukosnėmis struktūromis [135].

Egzotiškesnės PPR jutiklių nuskaitymo sistemos pavyzdys galėtų būti dviejų bangos ilgių lazerinių diodų nuskaitymo sistema [136]. Šiuo atveju du lazeriniai diodai su skirtingais bangos ilgiais pakaitomis šviečia į PPR jutiklį. Jutiklio atsaku laikomas atspindėtos šviesos intensyvumų skirtumas (tarp skirtingų lazerinių diodų). Naudojant palyginti didelį apšvitos plotą – 6mm² buvo pasiekta 2 10⁻⁶ RIU skyra.

Atskira PPR jutiklių nuskaitymo sistemų grupė paremta šviesos kritimo į jutiklį kampo keitimu [137,138]. Toks metodas leidžia tiksliai nustatyti kampą, prie kurio gaunamas geriausiai išreikštas PPR sugerties smailė. Tai leidžia efektyviau atlikti daugkartinius matavimus. Campbell atlikti tyrimai, naudojant plačiai išskleistą HeNe lazerio šviesą į 120 jautrių taškų parodė, jog, naudojant tokį metodą, galima pasiekti iki 5 10⁻⁶ RIU skyrą [139].

2D vaizdinimą galima atlikti ir naudojant eliptiškai poliarizuotą šviesą [140]. Tokių bandymų rezultatai parodė, jog vertinant atspindėtos šviesos poliarizuotumą, galima ženkliai padidinti jautrumą ir dinaminį plazmoninių jutiklių ruožą. Tačiau tokia matavimo sistema naudoja sudėtingą jutiklio atsako apdorojimo įrangą. Šio matavimo metodo supaprastinimui galima naudoti daugiasluoksnes struktūras [141]. Tokioje daugiasluoksnėje struktūroje vidurinis sluoksnis yra optinė prizmė su metaliniu ir jautriuoju sluoksniu, tačiau šviesa dar turi pereiti per du poliarizatorius, išdėstytus skirtingose tokios sistemos pusėse. Tokiu būdu gaunamas šviesos intensyvumas atitinka šviesos poliarizacijos plokštumos pokytį. Sistemos skyra šiuo atveju buvo pasiekta 2·10⁻⁶ RIU.

Plazmoniniai jutikliai su spektroskopiniu nuskaitymu

Spektroskopinis nuskaitymo metodas PP jutikliuose reiškia, kad matavimo rezultatas yra susijęs su šviesos kritimo kampo arba bangos ilgio, prie kurio stebimas PPR sugerties maksimumas, pokytis.

Dar 1990 m. pradžioje buvo aprašyti kampine moduliacija nuskaitomi plazmoniniai jutikliai su šviesos diodu (kaip šviesos šaltiniu), stikline prizme bei šviesos jutiklių juosta [118,142,143]. Šviesos diodo skleidžiama šviesa, naudojant optinę sistemą, iškleidžiama į pluoštą, kuris leidžia vienu metu nuskaityti arba keletą atskirų plazmoninių jutiklių arba gauti atsako pasiskirstymą iš vieno jutiklio paviršiaus. Tokia sistema dabar taikoma Biocore komercinėse sistemose, kurių skyra sieka 1·10⁻⁷ RIU [118].

Atsiradus galimybėms lengvai integruoti optinius elementus į vieną fizinę struktūrą, aptarta sistema buvo sutelkta viename fiziniame objekte [144]. Tokios jautriosios struktūros skyra gali siekti 5⁻¹0⁻⁷ RIU [145].

Spektroskopiniai metodai gali būti taikomi ir jutikliuose, kuriuose veikia toliasiekiai paviršiaus plazmonai. Naudojant jautriąją struktūrą, sudarytą iš aukso, teflono ir stiklinio pagrindo, gaunama skyra gali siekti 2^{·10-7} RIU [146]. Kitų autorių darbai rodo, kad daugiasluoksnėmis struktūromis įmanoma pasiekti net 3^{·10-8} RIU skyrą.

Plazmoninių jutiklių tobulinime svarbią vietą užima ir tokių jutiklių mobilumas ir galimybė matuoti įvairiose sąlygose. Pirmą kartą integralus plazmoninis jutiklis buvo pademonstruotas dar 1998 m. Texas Instruments kompanijos [147]. Pirmąją sistemą sudarė šviesos diodas bei poliarizatorius bei jutiklių juostelė šviesos intensyvumui matuoti, esant skirtingiems šviesos kritimo į jutiklio paviršių kampams. Šios sistemos lūžio rodiklio skyra siekė 5·10⁻⁶ RIU [148]. Mobilios plazmoninių jutiklių sistemos buvo ir toliau tobulinamos [149]. Moderniausios versijos yra pakankamai lengvos, todėl gali būti pritvirtinamos prie įvairių skraidyklių oro taršai matuoti [150,151].

Plazmoniai jutikliai paremti fazine moduliacija

Vienas pirmųjų tyrimų, naudojant fazinę moduliaciją informacijai iš plazmoninių jutiklių gauti, buvo paremtas dviejų statmenai poliarizuotų spindulių interferencija [152,153]. Tokia sistema gali veikti dviem režimais: a) fazininio konstrasto (Zerinik'e fazės kontrastas) bei b) interferencinių juostelių. Pirmasis režimas viena eile padidina jutiklio skyrą, o juostelių režimas leidžia gauti erdvinę informaciją iš jutiklio paviršiaus [153, 154].

Dar vienas tokių jutiklių ir nuskaitymo sistemos pavyzdys yra bendro optinio kelio interferometrija [155]. Du akustooptiniai moduliatoriai panaudojami išskirti HeNe lazerio šviesą į du atskirus spindulius, kurie yra tiesiškai statmenai vienas kitam poliarizuoti. Perėjus tokią optinę sistemą, tarp spindulių atsiranda 60kHz dažnių skirtumas. Vienas iš spindulių nukreipiamas į plazmoninį jutiklį, kitas – tiesiai į detektorių. Detektoriuje vertinamas gautas fazės pokytis, kuris yra tiesiogiai susijęs su plazmoninio jutiklio atsaku. Tokios sistemos skyra – 2·10⁻⁷ RIU [155].

Kitas technologinis sprendimas yra naudoti poliarizatoriaus-analizatoriaus sistemą [156]. Šioje sistemoje tiesiškai poliarizuota puslaidininkinio lazerio šviesa krinta į plazmoninį jutiklį. Nuo jutiklio atsispindėjusi šviesa pereina per analizatorių ir tuomet vertinamas atspindėtos šviesos intensyvumas prie skirtingų analizatoriaus posūkio kampų. Ši intensyvumo priklausomybė nuo analizatoriaus kampo leidžia įverti fazės pokytį šviesos, atsispindėjusios nuo plazmoninio jutiklio. Tokio sistemos skyra – $2 \cdot 10^{-7}$ RIU [156].

Nuolat besitęsiantys plazmoninių jutiklių tyrimai su Macho-Zenderio interferometru leidžia pasiekti iki 3 10⁻⁶ RIU skyrą. Vienas pirmųjų tokių bandymų buvo pademonstruotas 2002 metais. Kaip šviesos šaltinis buvo naudojamas nepoliarizuotas HeNe lazeris, o optinėje sistemoje, vieną interferometro šaką sudarė optinė sistema su tiriama medžiaga, o antrąją atraminis tirpalas. Optinio kelio ilgis šioje sistemoje papildomai buvo valdomas piezoelementu [157]. Tobulinant tokią matavimo metodiką autoriai pasiekia sistemų skyras 8 10⁻⁷ iki 5 10⁻⁵ RIU intervale. [158,159]

Difrakcinės gardelės pagrindu veikiantys plazmoniniai jutikliai

Kitų autorių darbuose plazmoniniai jutikliai su difrakcine gardele sutinkami rečiau nei sužadinami prizme (ar kitais aptartais metodais). Tačiau jutikliai su difrakcine gardele turi išskirtinę savybę, kad gali būti gaminami masiniu būdu, taip leidžiant sumažinti ekonominius plazmoninių jutiklių kaštus.

Pirmieji bandymai su PPR ant difrakcinės gardelės buvo atlikti 2001 m. [160]. Šiuo atveju kolimuotas monochromatinės šviesos spindulys (bangos ilgis 860 nm) buvo nukreipiamas į plastinę difrakcinę gardelę, padengtą aukso sluoksniu. Atsispindėjusi nuo jutiklio paviršiaus šviesa buvo nukreipiama į dvimatį krūvio sąsajos įtaisą [160].

Didelio našumo matavimo sistemos su difrakcine gardele paremtais plazmoninais jutikliais pavyzdys aprašytas [161]. Šiuo atveju buvo matuojamas atsispindėjusios nuo jutiklio šviesos intensyvumo priklausomybė nuo kritimo/atspindžio kampo. Atsispindėjusi šviesa buvo registruojama dvimačiu CCD jutikliu. Tokia sistema leido pasiekti 5^{-10⁻⁶} RIU skyrą.

Sudėtingesnis tokios sistemos pavyzdys aprašomas [162]. Šioje sistemoje panaudota multidifrakcinė gardelė, pasižyminti keliais periodais. Tokiu atveju gaunamame jutiklio atsake stebimi keli šviesos sugerties maksimumai kiekvienai gardelės harmonikai, tokiu būdu gaunama informacija leidžia tiksliau įvertinti lūžio rodiklio pokyčius jutiklio paviršiuje [162]. Toliau vystant tyrimus su tokia gardele, eksperimentas patobulintas, pridedant papildomus gardelės sluoksnius ir taip sukuriant galimybę registruoti didelio nuotolio paviršiaus plazmonų rezonansą. Tokios struktūros leidžia įvertinti jutiklio atsaką tiek dėl paviršinio, tiek dėl tūrinio lūžio rodiklio pokyčio [163].

Šviesos diodų technologiją naudojanti matavimo sistema pademonstruota Unfricht [164]. Šioje matavimo sistemoje mechaniškai keičiama šviesos šaltinio (šviesos diodo) padėtis plazmoninio jutiklio atžvilgiu. Nuo jutiklio atsispindėjusi šviesa registruojama skaitmeninės kameros ir nagrinėjama gauto vaizdo histograma. Svarbi šio matavimo metodo detalė – tikslus sistemos elementų padėčių nustatymas (šviesos kritimo kampo matavimas) [164].

Šviesolaidžio pagrindu veikiantys plazmoniniai jutikliai

Šviesolaidžio pagrindu veikiantys plazmoniniai jutikliai pasižymi didžiausiu miniatiūrizacijos lygiu. Pirmieji tokie jutikliai aprašyti 1990 m. [165-167]. Tokiuose paviršiaus plazmonai sužadinami optinės iutikliuose skaidulos paviršiuje suformuotame metaliniame sluoksnyje. Svarbu, kad tokie jutikliai gali būti suformuoti tik naudojant vienmodžius šviesolaidžius. Kaip jutiklio atsakas registruojamas per šviesolaidi praėjusios šviesos intensvyumo sumažėjimas (monochromatinės šviesos arba tam tikro šviesos bangos ilgio intensvvumo atveiu) sumažėjimas (nemonochromatinės šviesos atveju). Pirmųjų tokių jutiklių skyra siekė 2 10⁻⁵ RIU [168]. Toliau tobulinant šviesolaidžiu padengima ir šviesos jutiklius, aprašomos matavimo sistemos su 5·10⁻⁷ RIU skyra.

Dalis bandymų pasiekti didesnė šviesolaidinių jutiklių skyrą atliekama su D skerspjūvio formos šviesolaidžiais. Tokie šviesolaidžiai pasižymi daugiamodiškumu, todėl galima naudoti įvairiai poliarizuotą šviesą. Geriausia tokio tipo jutikliu pasiekta skyra siekia – 3·10⁻⁶ RIU [169,170].

Šviesolaidiniai jutikliai leidžia naudoti matavimą su kompensavimu. Dėl mažo šviesolaidžio skerspjūvio ploto naudojamos dvi skaidulos. Viena iš skaidulų laikoma atramine, tuo tarpu antroji – matavimo. Tokiu būdu gautą matuojamos skaidulos šviesos intensyvumą galima "pataisyti" atsižvelgiant į atraminės skaidulos signalą, taip pašalinant papildomą triukšmą atsirandantį dėl šviesos šaltinio nepastovumo [171,172].

Viena iš praktinių problemų, su kuria susiduriama, naudojant šviesolaidžiu paremtus plazmoninius jutiklius, yra tai, kad PPR stebimas tik kai tiriamoji medžiaga, esanti šviesolaidžio aplinkoje, pasižymi didesniu už vandenį lūžio rodikliu. Tokia situacija susidaro, dėl to, kad pačios šviesolaidžio medžiagos lūžio rodiklis yra daug didesnis už vandens. Kadangi dauguma biologinių tyrimų atliekama būtent artimose vandeniui (pagal lūžio rodiklį) medžiagose, ieškoma būdų kaip praplėsti jutiklių darbinį intervalą. Sutinkami keli sprendimo būdai: keisti šviesolaidžio medžiagą į pasižyminčią mažu lūžio rodikliu [173], naudoti buferinį sluoksnį [126] arba didelio lūžio rodiklio papildomą sluoksnį [174].

1.3.5. Elementarios atvirojo kodo paviršiaus plazmoninių jutiklių nuskaitymo sistemos

Anksčiau buvo aptarti būdai PPR sužadinimui ir šio reiškinio panaudojimo jutikliuose galimybės. Aptartos nuskaitymo sistemos pasižymi geromis metrologinėmis charakteristikomis ir vis plačiau taikomos įvairiose pramonės ir mokslo šakose. Tačiau dėl gerai apibrėžtų PPR stebėjimo sąlygų galima sukonstruoti elementarias PPR matavimo sistemas, naudojant atvirojo kodo principus.

Dauguma elementarių PPR matavimo sistemų yra paremtos plazmonų sužadinimu difrakcinės gardelės paviršiuje [6,175-178]. Vienas didžiausių sužadinimo gardelėje privalumų, kaip aptarta ir ankstesniuose skyriuose yra matavimo geometrijos paprastumas – nėra sudėtingų optinių elementų. Plazmoniniai jutikliai su difrakcine gardele gali būti pakankamai pigūs, kad būtų vienkartinio naudojimo, kadangi kaip jutiklių nešančioji medžiaga gali būti naudojami įvairūs perdirbami plastikai – PMMA, polikarbonatas ir t. t. [6,175-180]. Tokiose matavimo sistemose didelę įtaką rezultatams turi naudojamo šviesos jutiklio kokybė ir duomenų apdorojimo metodai. Pastaruoju metu nuolatos didėjantis išmaniųjų telefonų procesorių našumas ir tobulinamos vaizdo jutiklių technologijos leidžia juos potencialiai išnaudoti ir plazmoninių jutiklių sistemose [181,182]. Didžiojoje daugumoje išmaniųjų telefonų naudojami ARM architektūros pagrindiniai procesoriai ypatingai gerai tinka šiai užduočiai dėl galimybės atlikti daugybe nedidelių matematinių operacijų vienu, lyginant su kitų architektūrų (pavyzdžiui, x86) procesoriais dirbančiais su sudėtingomis loginėmis užduotimis.

2017 m. buvo pristatyta sistema, kuri naudojo plazmoninius jutiklius su difrakcine gardele skirtus biologinių darinių koncentracijos matavimui. Pagrindinis šios sistemos komponentas – išmanusis telefonas [181]. Patys jutikliai buvo pagaminti iš Blue-Ray optinių diskų difrakcinių gardelių, o įrenginio korpusas sumodeliuotas ir atspausdintas 3D spausdintuvu. Šio įrenginio scheminis vaizdas ir nuotrauka pateikta 15 paveiksle. Kaip šviesos šaltinis panaudotas 520 nm šviesos diodas. Optinėje sistemoje papildomai naudotas siaurajuostis filtras. Kadangi šviesos diodų šviesa įprastai yra nepoliarizuota, optinėje sistemoje papildomai įterptas ir poliarizatorius, poliarizuojantis šviesą statmenai gardelės rėžiams. Šviesa atsispindėjusi nuo difrakcinės gardelės (plazmoninio jutiklio) patenka į išmaniojo telefono kamerą. Speciali Android operacinei sistemai skirta programinė įranga atlieka reikalingus vaizdų analizės procesus. Programinės įrangos vaizdas pateiktas 15 paveikslo c dalyje. Ši sistema buvo taikyta pelių imunoglobulino (IgG) antikūnių koncentracijai tirpale vertinti.



15 pav. PPR stebėjimo sistema, naudojanti išmanųjį telefoną a) schema, b) bendras sistemos vaizdas, c) speciali programinė įranga [192]

Dar viena šviesos atspindžiu nuo difrakcinės gardelės paremta sistema sudaryta iš išmaniojo telefono su kamera ir integruota blykste, vienkartinio naudojimo jutiklis/difrakcinė gardelė su auksiniu metalo paviršiumi. Ši difrakcinė gardelė buvo panaudota iš kompaktinio optinio disko (CD). Tokia pati gardelė buvo naudojama ir šviesos išsklaidymui i spektra [182]. Paviršiaus plazmonai buvo sužadinami, panaudojant telefone imontuota blykstės šviesos diodą. Šviesa pirmiausia praeina pro 0.5 mm pločio apertūra ir poliarizatoriu. Galiausiai pataiko i difrakcine gardele (jutikli) 5° kampu. Sistemos schema pateikta 16 paveiksle. Telefono blykstes šviesos diodas yra plataus spektro apimantis 400-750 nm bangos ilgių sritį. Atstumas tarp apertūros ir plazmoninio jutiklio parinktas 51 mm, kad būtu sudaryti pakankami atstumai atsispindėjusiai šviesai kristi atgal į telefono kamerą. Šviesai atsispindėjusiai nuo plazmoninio jutiklio ji praeina per papildoma difrakcine gardele ir yra išsklaidoma į spektrą, kuris galiausiai registruojamas CMOS jutikliu (telefono kamera). 16 paveikslo c dalyje pateikti preliminarūs rezultatai, gauti naudojant aprašytą matavimo sistemą. Matyti, kad rezonansiniai sugerties maksimumai aiškiai išskiriami gautuose rezultatuose. Jie gauti keičiant plazmoninio jutiklio padėtį keičiant šviesos kritimo į jutiklį kampą.



16 pav. a) Plazmoninių jutiklių nuskaitymo sistemos, paremtos spektrometriniais matavimais, schema, kurią be kitų komponentų sudaro išmanusis telefonas ir kompaktinio disko gardelė b) optinė sistemos schema, c) matavimo rezultatų pavyzdys [182]

Sistemos, veikiančios pralaidumo režimu

Vienas iš naujausių metodų naudojamų plazmoniniuose jutikliuose yra matavimas pralaidumo režimu. Pralaidumo režimu PPR stebimas suformuotose nanoskylėse [183-186] ir periodinėse struktūrose [187-196]. Pirmą kartą palaidumo PPR buvo pastebėtas 1998 m. - mažesniuose už žadinančios šviesos bangos ilgį skylių masyvuose [183]. Buvo stebimos ryškios pralaidumo smailės, kurių amplitudė buvo daugiau nei 10 kartų didesnė nei tikėtina. Kadangi šios savybės pasižymi priklausomybe nuo šviesos kritimo kampo, laikoma, kad jas sukelia paviršiaus plazmonų sužadinimas. Toliau nagrinėjant šį reiškinį buvo formuojami skirtingos formos nanoskylių masyvai, skirtingo dydžio nanoskylių dariniai [197-201]. Viena iš atvirojo kodo jutiklių sistema paremta pralaidumo režimu aprašyta [202]. Ši sistema gali matuoti keletą parametrų, priklausomai nuo duomenų apdorojimo algoritmo. Pvz. skysčio lūžio rodiklio ir/ar optinės sugerties matavimas padidintu jautrumu. Sistemoje naudojamas nanoskylių masyvas (SEM vaizdas) pateiktas 17 paveiksle. Kaip pagrindinė duomenų surinkimo ir apdorojimo dalis sistemoje yra naudojamas išmanusis telefonas. 17 paveikslo b dalyje matyti scheminis šios sistemos vaizdas.
Informacija registruojama kaip pilnas spektras ir, atlikus duomenų apdorojimą, gaunami RGB spalvų intensyvumo lygiai, kurie priklauso nuo tiriamos terpės lūžio rodiklio.



17 pav. Išmaniuoju telefonu pagrindu veikianti PPR matavimo sistema, a) naudojamų nanostruktūrų SEM vaizdas, b) optinės sistemos schema, c) bendras sistemos vaizdas, d) neapdorotų sistemos duomenų pavyzdys, e) normalizuoti matavimo duomenys [202]

Išmaniojo telefono kamera buvo panaudota ir gauti pralaidumo PPR vaizdus iš nanoplyšių masyvo [203]. Nanoplyšių masyvas buvo sukurtas litografijos būdu. Pagamintų plyšių periodas kinta nuo 471 iki 525 nm su 2-3nm žingsniu kaip parodyta 17 paveiksle. Optinėje įrangoje panaudoti plastikiniai kolimuojantys lęšiai, baltos spalvos šviesos diodas (kaip šviesos šaltinis), siaurajuostis filtras žaliai spalvai, išmanusis telefonas. Gaunamų rezultatų pavyzdys pateiktas 17e paveiksle. Pralaidumo spektro didžiausias intensyvumas stebimas 500-550 nm bangos ilgių intervale.

1.3.6. Komercinių optinių diskų difrakcinių gardelių panaudojimas PPR eksperimentuose

Galima rasti nemažai pavyzdžių kitų autorių darbuose, kuriuose ieškoma įvairių sprendimų difrakcinėms gardelėms tinkamoms PPR eksperimentams, formavimui. Nenaudojant vakuuminio užnešimo [204], sutinkami pavyzdžiai kai naudojamos

komercinių optinių laikmenų difrakcinės gardelės. Tuo galima įsitikinti pritaikius anksčiau aptartus PPR modelius, nes optinių laikmenų difrakcinių gardelių geometriniai parametrai (18 pav.) tenkina plazmonų rezonanso sąlygą: $h/\Lambda < 0,15$. Svarbiausi standartinių optinių laikmenų geometriniai parametrai yra pateikti 5 lentelėje.



18 pav. Difrakcinės gardelės geometriniai parametrai [A2]

5 lentelė. Plačiausiai naudojamų optinių laikmenų difrakcinių gardelių geometriniai parametrai

	CD	DVD	HD-DVD	BR (Blue Ray)
λ, nm	780	650	405	405
2h, nm	94	160	80-60	80-60
Λ , nm	1600	740	400	320
h/Λ	0,03	0,11	0,10-0,08	0,10-0,08

Sąlyga $h/\Lambda < 0.15$ yra reikšminga, tik nagrinėjant paviršiaus plazmonų rezonanso stebėjimą ant nefunkcionalizuotos difrakcinės gardelės.

Pirmieji tyrimai taikant optinių diskų gardeles PPR stebėjimui, pradėti dar 2004 m. [205]. Gauti rezultatai gerai sutapo su modeliavimo rezultatais. Grafiškai šie rezultatai pateikti 19 pav.

2009 m. paskelbta publikacija nagrinėjanti skirtingų optinių diskų gardelės rėžių gylio įtaka PPR smailės raiškumui [206]. Autoriai naudojo įvairius organinius tirpiklius gardelei "atidengti" ir tuomet buvo atliekami PPR stebėjimo eksperimentai. Rastos priklausomybės tarp gardelės rėžio gylio ir PPR sugerties piko puspločio. 20 pav. pateiktas rezultatas, naudojant DVD disko gardelę ir vandenį bei izopropanolį kaip dielektrines medžiagas ant gardelės.

Tyrimų, nagrinėjančių optinių diskų gardelių pritaikomumą, vis daugėja dėl gerai atsikartojančių rezultatų ir ekonominės tokių gardelių panaudojimo naudos [207-209].



19 pav. PPR stebėjimo rezultatai ant CD disko difrakcinės gardelės bei jų palyginimas su teorinėmis vertėmis [205]



20 pav. PPR stebėjimo rezultatai ant DVD disko difrakcinės gardelės: a) scheminis eksperimento vaizdas, b) gauti PPR rezultatai [206]

1.3.7. Apibendrinimas

Aptarti dozimetrijos metodai taikomi medicinoje pasižymi skirtingomis savybėmis ir dėl to turi atitinkamus taikymus skirtingiems matavimams. Dozimetriniai geliai šiuo atveju pasižymi ekvivalentiškumu biologiniam audiniui. Ši išskirtinė savybė leidžia atlikti dozimetrinius matavimus neįvedant papildomų, neapibrėžtį didinančių, dydžių. Dozimetriniai geliai praktikoje taikomi tūriniams dozių pasiskirstymams vertinti. Tam naudojama santykinai sudėtinga įranga (optinė tomografija, magnetinio branduolių rezonanso skenavimas).

Sukūrus taškinį (angl. *point dose*) dozimetrinį jutiklį atsirastų galimybė matuoti dozes pvz. pacientų paviršiuje, ant odos. Taip pat tokio jutiklio veikimui būtų reikalingas žymiai mažesnis dozimetrinio gelio kiekis, lyginant su tūriniais matavimais. Tačiau nuskaitymui minėti tūriniai nuskaitymo metodai netiktų, dėl per mažo dozimetrinio gelio kiekio. Svarbu išsiaiškinti ar ploni gelio sluoksniai yra tinkami dozimetrijai, kadangi kitų autorių darbai jų nenagrinėja.

Kaip taškiniai jutikliai su nedideliais jautriosios medžiagos kiekiais biotechnologijų srityje jau kelis dešimtmečius naudojami plazmoniniai jutikliai. Šie jutikliai sudaryti iš metalinės struktūros funkcionalizuotos jautriąja medžiaga (dielektriko). Priklausomai nuo jautriosios medžiagos optinių savybių keičiasi ir tokio jutiklio atsakas. Iki šiol, kitų autorių nebuvo bandyta sukurti plazmoninio jutiklio jonizuojančios spinduliuotės dozių registravimui. Iš literatūros apžvalgoje aptartų plazmoninių jutiklių konstrukcijų, praktiškai tinkamiausia - naudojanti difrakcinę gardelę. Tokia konstrukcija leidžia naudoti plonus jautriosios medžiagos sluoksnius (µm), bei skirtingas nuskaitymo metodikas. Difrakcinės gardelės pagrindu veikiantys plazmoniniai jutikliai leidžia naudoti komercinių informacijos laikmenų difrakcines gardeles. Tai sudaro sąlygas sukurti jutiklį pagal atvirojo kodo principus. Jutiklių formavimo metodika aptariama tolesniame skyriuje.

Kadangi plazmoninių jutiklių nuskaitymui naudojamos specializuotos matavimo sistemos, tolesniame skyriuje aptariamos bangos ilgio ir kampinės moduliacijos plazmoninių jutiklių nuskaitymo sistemų konstrukcijos ir naudojimo ypatumai.

2. PLAZMONINIŲ DOZIMETRINIŲ JUTIKLIŲ FORMAVIMAS

Atlikta literatūros šaltinių analizė leido pasiūlyti paprasto, ekonomiško, plazmoninio jutiklio apšvitos dozėms registruoti koncepciją [A1]. Remiantis šia koncepcija, plazmoninis jutiklis yra formuojamas ant komercinės paskirties optinės laikmenos difrakcinės struktūros, padengiant paviršių dozimetriniu hidrogeliu, kuriame veikiant jonizuojančiajai spinduliuotei vyksta polimerizacija, su kuria siejama hidrogelio fizikinių ir cheminių savybių kaita.

- Jutiklių formavimo ir funkcionalizavimo procesą galima suskirstyti į tris etapus:
- dozimetrinių gelių gamyba ir apšvita;
- komercinės paskirties optinių laikmenos difrakcinės struktūros funkcionalizavimas plazmoniniams dozimetriniams jutikliams formuoti;
- Plazmoninių jutiklių formavimas.

2.1. Dozimetriniai geliai

2.1.1. Dozimetrinių gelių formavimas

Remiantis atlikta literatūros analize [28,41,49,210,211] dozimetro aktyviąja medžiaga buvo pasirinkti polimeriniai hidrogeliai, kurių pagrindiniai komponentai yra želatinos matricoje lokalizuoti monomerai, linkę polimerizuotis jonizuojančiosios spinduliuotės poveikyje, tinklinimą skatinantys monomerai, deguonies rišiklis bei kiti specialūs priedai. Šie geliai pasižymi ryškiai išreikštomis erdvinėmis dozimetrinėmis charakteristikomis, nes, veikiant jonizuojančiajai spinduliuotei vyksta gelio polimerizacija, kurios laipsnis bei kitos charakteristikos priklauso nuo apšvitintame tūryje sugertosios energijos. PPR dozimetrinių jutiklių kūrimui buvo naudojami nPAG ir VIPET polimeriniai geliai. Tokį pasirinkimą nulėmė šio tipo gelių bazinių savybių ištyrimo lygis, aptartas literatūros apžvalgoje ir gelių eksperimentinių tyrimų patirtis [31,212,213].

Eksperimentinių bandinių formavimui naudotų nPAG ir VIPET polimerinių gelių cheminė sudėtis yra pateikta 6 lentelėje.

	Vanduo	Želatina	Monomeras	Tinkliklis	Deguonies rišiklis
nPAG	Distil. vanduo (≥99%	Kiaulės odos (A tipo, 300	Akrilamidas, (AAm), ≥99% milteliai, Sigma Alrich H ₂ N CH ₂	<i>N,N-</i> metilen- <i>bis-</i> akrilamidas (BIS), 99% milteliai, Sigma-Aldrich	tetrakis- hidroksimetilfosfonio chloridas (THPC), 80% H2O tirpalas (Sigma-
VIPET	HPLC, (Sigma Aldrich)	bloom (Sigma- Aldrich)	<i>N</i> - vinilpirolidonas (VIPET), ≥99% Sigma – Aldrich	H ₂ C H CH ₂	Aldrich) OHCH ₂ OHCH ₂ —P+CI-—OHCH ₂ OHCH ₂

6 lentelė. Dozimetrinių gelių cheminė sudėtis

Geliai buvo gaminami pagal parengtą metodiką [31, 214]:

nPAG: 5 sv. % želatinos buvo išbrinkinama nedideliame kiekyje kambario temperatūros (22°C) distiliuoto vandens. Želatinai išbrinkus, ji buvo sumaišoma su likusiu vandens kiekiu (bendras distiliuoto vandens kiekis - 89%). Gautas tirpalas nuolat maišomas, naudojant magnetinę maišyklę Heidolph MR 3001 K, ir kaitinamas iki 40°C, kol tampa skaidriu. Tada į tirpalą įberiama 3 sv. % akrilamido, kuris nuolat maišant ištirpinamas. Ištirpus akrilamidui, į tirpalą įmaišoma 3 sv. % *N,N*-metilen*bis*-akrilamido, kuris nuolat maišant taip pat ištirpinamas. Į skaidrų tirpalą įpylus 10 mmol deguonies rišiklio THPC (tetrakis-hidroksimetilfosfonio chloridas), mišinys atvėsinamas iki 38°C temperatųros ir maišomas dar bent 5 minutes, kol visos sudedamosios dalys ištirpsta ir susidaro vientisas skaidrus gelis. Pagamintas gelis supilamas į standartines PMMA (BRAND) kiuvetes, sandariai uždaromas ir paliekamas 24 val. tamsioje ir vėsioje vietoje, kad būtų pasiekta termodinaminė pusiausvyra.

VIPET: 7 sv. % buvo išbrinkinama nedideliame kiekyje kambario temperatūros (22°C) distiliuoto vandens. Želatinai išbrinkus, ji buvo sumaišoma su likusiu vandens kiekiu (bendas distiliuoto vandens kiekis - 85%). Gautas tirpalas nuolat maišomas, naudojant magnetinę maišyklę Heidolph MR 3001 K, ir kaitinamas iki 40 °C, kol tampa skaidriu. Tada į tirpalą įberiama 4 sv. % *N*,*N*-metilen-*bis*-akrilamido, BIS, kuris nuolat maišant ištirpinamas. Ištirpus BIS-akrilamidui, po maždaug 15 minučių maišymo, tirpalas atvėsinamas iki 35°C ir į tirpalą įmaišoma 4 sv. % *N*-vinilpirolidono. Tirpalas toliau maišomas dar bent 5 minutes. Į skaidrų tirpalą įpylus 10 mmol deguonies rišiklio (tetrakis-hidroksimetilfosfonio chloridas, THPC), jis vis dar maišomas, kol visos sudedamosios dalys ištirpsta ir susidaro vientisas skaidrus gelis. Pagamintas gelis supilamas į standartines PMMA kiuvetes, sandariai uždaromas ir paliekamas 24 val. tamsioje ir vėsioje vietoje, kad būtų pasiekta termodinaminė pusiausvyra.

Norint užtikrinti rezultatų patikimumą, buvo naudojama serijinė bandinių gamyba, užpildant 15-20 kiuvečių vieno gamybos proceso metu.

Gelių gamybos procesas ir gamybos produktai pateikti 21 paveiksle, kuriame pateikiami ir pagamintų gelių pavyzdžiai.





Prieš formuojant plazmoninius jutiklius su aktyviuoju dozimetrinio gelio sluoksniu, buvo įvertintas gelių gebėjimas polimerizuotis, veikiant mažų energijų (< 250 keV) rentgeno fotonų spinduliuote. Fizikinių-cheminių savybių charakterizavimui prieš ir po modifikacijos mažų energijų (<250 keV) rentgeno spinduliuote buvo naudojami kiuvetėse patalpinti gelių bandiniai. Tokį sprendimą nulėmė naudotos analitinės įrangos [214] specifika, leidžianti įvertinti gelio polimerizacijos laipsnį po apšvitos. Formuojant plazmoninius jutiklius, ant matricos su difrakcine struktūra buvo užnešamas plonas, mikrometrinis gelio sluoksnis.

2.1.2 Gelių apšvita mažų energijų rentgeno fotonais

Dozimetriniai geliai buvo švitinami Lietuvos sveikatos mokslų universiteto ligoninės Kauno klinikos filiale Onkologijos ligoninėje, naudojant rentgeno terapijos įrenginį GULMAY D3225 (22 pav.).



22 pav. a) Trumpažidininis rentgeno terapijos įrenginys GULMAY D3325, b) GULMAY D3325 valdymo pultas su stebėjimo įranga

Vertinant mažų energijų ir mažų dozių rentgeno spinduliuotės poveikį dozimetrinių gelių polimerizacijai, bandiniai buvo švitinami, parenkant rentgeno generatoriaus įtampą iš intervalo 100-250 keV ir palaikant pastovią 20 mA srovę. Labai mažų energijų fotonų įtakai sumažinti buvo naudojamas 2,33 mm Cu filtras. Švitinimo metu buvo naudojamas stačiakampis aplikatorius, leidžiantis suformuoti (100x100 mm) apšvitos lauką, kuriame buvo talpinami švitinami bandiniai. Tokie apšvitos parametrai buvo pasirinkti, siekiant užtikrinti homogenišką viso gelio tūrio, esančio 10 mm storio kiuvetėje, apšvitą.

Eksperimentiniai bandiniai buvo švitinami dozėmis iš 0-5 Gy intervalo, nes informacija apie mažų energijų rentgeno fotonų sukeltus polimerizacijos procesus geliuose, apšvitinus juos mažomis dozėmis yra labai skurdi, arba jos visai nėra. Sugertoji dozė buvo kontroliuojama, naudojant kalibruotą jonizacinę kamerą Farmer 30013 (PTW Freiburg), kuri buvo talpinama apšvitos lauko centre kartu su eksperimentiniais bandiniais.

Reikia paminėti, kad ta pati apšvitos metodika buvo naudojama ir švitinant ant optinių diskų segmentų difrakcinės struktūros suformuotus gelinius jutiklius, tik švitinant plonus gelio sluoksnius, virš bandinio buvo pozicijonuojamas papildomas atitinkamo storio fotonų sugėriklis (paprastai PMMA plokštė), kuris užtikrina sugertosios dozės maksimumą centrinėje gelio tūrio dalyje.

Gelių pavyzdžiai prieš ir po sąveikos su rentgeno fotonais pateikti 23 paveiksle. Palyginimui pateikiami nPAG bandinių pavyzdžiai po atskirų kiuvetės segmentų apšvitos skirtingomis dozėmis.



23 pav. nPAG ir VIPET gelių pavyzdžiai prieš apšvitą ir po apšvitos mažų energijų rentgeno spinduliuote.

Pakitusi rentgeno spinduliuote paveikto dozimetrinio gelio spalva yra pirminis indikatorius, kad gelyje įvyko polimerizacija. nPAG ir VIPET gelių polimerizacijos produktai pateikiami 7 lentelėje [28]



7 lentelė. nPAG ir VIPET gelių polimerizacijos produktai [28]



2.1.3. Eksperimentinė gelių charakterizavimo įranga

Rentgeno spinduliuotės inicijuoti polimerizacijos procesai apšvitintuose geliuose, gelių jautrumas mažos energijos ir mažų dozių apšvitai bei šių procesų įtaka gelių savybėms buvo vertinami optiniais metodais.

Spektrometru Ocean Optics su USB400 priedu (24 pav.) ultravioletiniame ir regimajame bangos ilgių srityje (250 - 800 nm) buvo registruojami sugerties, pralaidumo ir atspindžio spektrai. Registracijai buvo parinkti tokie parametrai: spektro integracijos laikas - 10 ms, spektras vidurkinamas kas 10 skenavimų, vidurkinimo lango plotis 10 pikselių. Vertinant spektrus, gelio optinis tankis buvo skaičiuojamas, naudojant įdiegtą SpectraSuite programinę įrangą, kurioje taip pat numatyta automatinis kiuvetės įtakos eliminavimas iš tiriamųjų bandinių spektrų.



24 pav. Fotonais apšvitintų gelių UV-VIS spektrometrinių charakteristikų tyrimo schema

Naudojant **dozių fotoskaitytuvą** (25 pav.), kurio prototipas buvo sukurtas, vykdant MTEP tyrimus ir yra detaliai aprašytas N. Šeperienės disertacijoje [214], buvo atliekami apšvitintų gelių optinio pralaidumo tyrimai bei sugerties dozių pasiskirstymo gelio tūryje vertinimas.



25 pav. Dozių fotoskaitytuvo prototipas (a) ir fotoskaitytuvo valdymo/signalų registravimo sistema (b)

Naudojant šį dozių fotoskaitytuvą, registruojamas per gelio tūrį kiuvetėje praėjusio lazerio (λ =650 nm) signalo intensyvumas ir brėžiama intensyvumo priklausomybė išilgai kiuvetės. Sistemos erdvinė skyra – 0,2 mm, mažiausia sugertoji

dozė, kurią galima užfiksuoti, naudojant šią sistemą – 0,25 Gy. Skaitytuvas yra kalibruojamas prieš kiekvieną matavimų sesiją. Kadangi lūžio rodiklio pokytis yra vienas svarbiausių fizikinių parametrų, kuriuos galima užfiksuoti, naudojant PPR jutiklius, šiems pokyčiams apšvitintuose geliuose vertinti buvo papildomai naudojamas **Abės refraktometras** KRÜSS AR3. Šis refraktometras leidžia atlikti lūžio rodiklio matavimus intervale 1,3000 – 1,7200. Šis inetervalas atitinka literatūroje [41,54] nurodytą nPAG ir VIPET dozimetrinių gelių lūžio rodiklių intervalą.

Pritaikyti optiniai metodai leidžia charakterizuoti apšvitinto gelio optinių savybių kaitą, galimai vykstančią dėl gelio polimerizacijos, veikiant jį rentgeno fotonų srautu, tačiau patikimos informacijos apie molekulinės-cheminės bei fizinės struktūros pokyčius nesuteikia. Dėl šios priežasties apšvitintų gelių atominių-molekulinių ryšių pokyčiai, kurie teikia tiesioginę informaciją apie polimerizuotų gelių cheminės struktūros pokyčius, buvo analizuojami **Ramano spektrometrijos** metodu. Bandinių spektrų užrašymui buvo naudojamas *Renishaw in Via Ramano* spektrometras su *DPSS lazeriu* (λ =532 nm, lazerio galia prie bandino paviršiaus – 2mW). Bandiniai Ramano spektrometrijai buvo paimaimi iš apšvitinto dozimetrinio gelio kiuvetės tūrio ir talpinami į tyrimo kamerą.

Tyrimo metu Ramano Stokso signalai kaupiami 10 sekundžių, o vidutinė vertė nustatoma iš 5 matavimų rezultatų. Spektrometro spektrinė skiriamoji geba - 1 cm⁻¹. Spektrų analizei buvo naudojama speciali programinė įranga ir standartinės cheminių junginių duomenų bazės.

Apšvitintų gelių fizinės struktūros pokyčiai buvo stebimi naudojant Hitachi S-3400N skenuojantį elektronų mikroskopą (raiška – 9 nm, kai U=5kV; eksperimentuose naudotas 1000, 5000, 10000 ir 20000 kartų didinimas). Paviršiaus SEM tyrimui bandiniai buvo paruošiami išdžiovinant jų paviršių silpna oro srove.

2.2. Optinių laikmenų difrakcinės struktūros funkcionalizavimas plazmoniniams dozimetriniams jutikliams

Išpildžius tam tikras specifines sąlygas aptartas ankstesniame skyriuje, elektromagnetine spinduliuote veikiant ribą tarp laidininko ir dielektriko gali būti stebimas PPR. Teoriškai, bet kuris metalas yra tinkamas laidininko-dielektriko struktūrai suformuoti, tačiau PPR reiškiniui stebėti dažniausiai yra naudojami Al, Ag, Cu ir Au. Nors Al pasižymi didžiausia plazmonine sugertimi, tačiau, lyginant su kitais išvardintais metalais, yra chemiškai mažiausiai stabilus. Dėl šios priežasties PPR reiškiniu grįstuose tyrimuose dažniau naudojamas Au [120,176]. Remiantis literatūros analize PPR reiškinį galima stebėti, naudojant komercinių optinių laikmenų difrakcinę struktūrą. O ją funkcionalizavus jautriąją medžiaga – dozimetriniu geliu, gali būti suformuotas dozimetrinis jutiklis. Funkcionalizavimui svarbūs procesai aptariami toliau pateiktuose skyriuose.

2.2.1. Optinėse laikmenose naudojamų difrakcinių gardelių tinkamumo plazmoniniams jutikliams nustatymas

Literatūros apžvalgoje buvo pateikti pavyzdžiai, kai plazmoniniams jutikliams panaudojamos optinių informacijos laikmenų difrakcinės gardelės. 5 lentelėje pateikti

duomenys rodo, kad šių gardelių geometriniai parametrai tenkina PPR susidarymo sąlygas. Tačiau funkcionalizavus gardelę (suformavus jautrųjį paviršinį sluoksnį) pasikeičia ir paviršiaus plazmonų rezonanso sužadinimo sąlygos. Kadangi suformuoto dozimetrinio jutiklio atsakas galiausiai įvertinamas jautriojo sluoksnio lūžio rodiklio pokyčiu, svarbu atsižvelgti į šio dydžio matavimo ypatumus.

Lūžio rodiklio absoliutinę vertę (ar jo pokytį) plazmoniniuose jutikliuose galima įvertinti, remiantis toliau pateikta schema (26 pav.)



26 pav. Dozimetrinio gelio lūžio rodiklio pokyčio vertinimo schema [231]

 Λ yra metalinės gardelės periodas, p – gardelės iškiliosios dalies plotis, d – gardelės gylis. Kartais skaičiavimuose sutinkamas parametras f – skverbtis, išreiškiama f=p/ Λ . Laikant, kad gardelė nepakeičia žadinančios bangos sklaidos charakteristikų (kaip aptarta literatūros apžvalgoje) galima užrašyti lygtį aprašančia impulso tvermės dėsnį sistemoje [215]:

$$n_a \sin \theta_R + m \frac{\lambda}{\Lambda} = \pm \sqrt{\frac{\varepsilon_m n_a^2}{\varepsilon_m + n_a^2}}$$
(3.1)

čia θ_R yra rezonansinis kritimo kampas (35 pav.) ε_m yra santykinė dielektrinė metalo iš kurio pagaminta gardelė skvarba, n_a – dielektriko esančio ant gardelės (jautriojo sluoksnio) lūžio rodiklis.

m gali būti teigiamas arba neigiamas priklausomai nuo to, kuri difrakcinė eilė yra nagrinėjama. Iš aukščiau pateiktos lygties galima teigti, kad rezonansinis kampas θ_R yra monotoninė lūžio rodiklio n_a funkcija. Lūžio rodiklio jautrumas S gali būti išreikštas kaip rezonansinio kampo ir lūžio rodiklio pokyčio santykis. Kadangi paviršiaus plazmonų sužadinimui būtina išpildyti sąlygą $\varepsilon_m >> n_a$, galima perrašyti ankstesnę lygtį į supaprastintą išraišką:

$$\sin \theta_{R} = \pm 1 - m \cdot \frac{\lambda}{\Lambda \cdot n_{a}} , \qquad (3.2)$$

Iš šios lygties galima išreikšti reikalavimus žadinančiam bangos ilgiui ir difrakcinės gardelės periodui [215]:

$$\frac{\Lambda}{\lambda} > \frac{m}{n_a} \qquad m > 0$$
$$\frac{|m|}{2n_a} < \frac{\Lambda}{\lambda} < \frac{|m|}{n_a} \qquad m < 0$$
$$(3.3)$$

Remiantis (3.3) išraiška bei Snelijaus dėsniu galima susieti kritimo į jutiklį kampą, kurį galima išmatuoti matavimo sistema, rezonansinį kritimo į gardelę kampą ir dozimetrinio gelio lūžio rodiklį:

$$sin\Theta_{R} = 1 - \frac{\lambda}{\Lambda n_{a}}, m = 1$$

$$\frac{sin\alpha}{sin\Theta_{R}} = n_{a}, n_{oro} = 1$$

$$\frac{sin\alpha}{n_{a}} = 1 - \frac{\lambda}{\Lambda n_{a}}$$

$$n_{a} = \frac{\lambda}{\Lambda} + sin\alpha \qquad (3.4)$$

Ši išraiška leidžia susieti pagrindinį matuojamą dydį su pasirinktina difrakcine gardele. Sukurtose matavimo sistemose naudojami dvejopi šviesos šaltiniai – ištisinio spektro ir monochromatinis. Kaip monochromatinis šaltinis naudotas 632,8 nm HeNe metrologinis lazeris (Phywe). Atliekant eksperimentinius tyrimus buvo įvertinta, kad didžiausia tikėtina matuojama lūžio rodiklio vertė bus ~1,55, kuri atitinka polivinilpirolidono (VIPET dozimetrinis gelis) lūžio rodiklį.

Žinant naudojamos žadinimo šviesos bangos ilgį ir didžiausią tikėtiną lūžio rodiklio vertę, buvo modeliuojamas komercinių optinių laikmenų tinkamumas PPR jutikliams formuoti.

Lentelėje 8 pateikiamos parametro λ/Λ vertės, kai žadinimui naudojama monochromatinė šviesa ($\lambda = 632,8$ nm)

8 lentelė. Parametro λ/Λ vertės, charakteringos skirtingoms optinių laikmenų difrakcinėms gardelėms

	CD	DVD	HD-DVD	BR
λ / Λ	0,3955	0,8551	1,5820	1,9775

Remiantis šiais apskaičiuotais duomenimis ir 3.4 formule galima sumodeliuoti kritimo kampų intervalą, kuriame stebimas tikėtinas dozimetrinių jutiklių atsakas. Šio modeliavimo rezultatai pateikti 27 pav.



27 pav. Skirtingų optinių laikmenų kampinis intervalas, kuriame galima registruoti lūžio rodiklio pokyčius

Modeliavimui buvo pasirinktas 10° - 90° šviesos kritimo į jutiklį kampų intervalas. Iš 27 paveiksle pateikto grafiko matyti, jog didžiausiu naudingų kampų intervalu pasižymi DVD optinės laikmenos difrakcinė gardelė, o CD gardelė tinkama tik mažesnio lūžio rodiklio (<1,5) matavimams. Tuo tarpu HD-DVD ir BlueRay diskų gardelės tinkamos tik didesnių (>1,5) lūžio rodiklių matavimams su pasirinktu monochromatiniu šviesos šaltiniu.

Įgyvendinant šioje disertacijoje iškeltus uždavinius, tyrimams buvo pasirinkti *MAAM Archival* bei *Kodak Archival* CD ir DVD optiniai diskai su Au atspindinčiu sluoksniu (difrakcine gardele). CD diskai buvo naudojami kuriamų PPR matavimo sistemų bandymams, dėl centrinėje matavimo intervalo dalyje, prie 40° šviesos kritimo kampo registruojamo PPR. Formuojant dozimetrinius jutiklius, buvo naudojami DVD optinės laikmenos, pasižyminčios lūžio rodiklių intervalu, į kurį patenka tikėtinosnPAG ir VIPET lūžio rodiklių vertės.

2.2.2. Optinių laikmenų difrakcinių gardelių paruošimas funkcionalizavimui

Ankstesniame skyrelyje buvo parodyta, kad optinių laikmenų difrakcinės gardelės yra tinkamos paviršiaus plazmonų rezonanso stebėjimui, tačiau komerciniame produkte gardelės paviršius būna padengtas bent apsauginiu lako sluoksniu, kaip parodyta 28 paveiksle. Norint panaudoti tokio optinio disko difrakcinę gardelę paviršiaus plazmonų stebėjimui, būtina pašalinti apsauginį jo sluoksnį.

Apsauginio sluoksnio nuvalymui ir metalinio sluoksnio atidengimui buvo naudojamas cheminis valymas. Mechaninio valymo buvo atsisakyta dėl sunkiai kontroliuojamo proceso ir didelės tikimybės pažeisti gardelės struktūrą.



28 pav. Optinio disko sluoksninė struktūra a) CD disko; b) DVD disko [A2]

Gardelės buvo valomos naudojant organinius tirpiklius: acetona, komercini tirpikli No 646, komercini tirpikli No649, arba organiniu tirpikliu ir neorganiniu rūgščių mišinį skirtą organinių dažų sluoksniams nuo metalinių paviršių šalinti (komercinis produktas - ABRO PR-600). Naudojant organinius tirpiklius paviršius atidengiamas tolygiai, tačiau procesas užtrunka 1,5 – 2 valandas, reikia saugoti polimerini disko pagrinda nuo kontakto su tirpikliu, valymui sunaudojama santykinai daug cheminiu medžiagu: vienam diskui nuvalyti reikia apie 500-750 ml tirpiklio. Naudojant priemone ABRO PR-600, lakas nuo optinės laikmenos paviršiaus nuvalomas per 1 min. ir remiantis vizualia patikra – tolygiai, todėl šiame darbe gardelių pirminiam paruošimui buvo naudojamas būtent šis metodas. Nuvalyto paviršiaus švarumas pirmiausiai buvo vertinamas optiniu mikroskopu Opta-Tech MN800. Vizualiai įsitikinus, kad gardelės paviršius nėra užterštas pašalinėmis medžiagomis, buvo nustatomas paviršiaus užterštumo lygis, panaudojant automatinio atpažinimo metodą. Taikant šį metodą gardelė buvo fotografuojama ir sudaroma fotomatrica, kurios kraštinė - 20 mm. Naudojant programini paketa MATLAB, gautam vaizdui pritaikoma kraštu išryškinimo kaukė. Tiriamos gardelės fotomatricos kraštus atitinkančio taškų skaičiaus santykis su atraminės (švarios) gardelės kraštų taškų skaičiumi leidžia įvertinti gardelės švarumo lygi. Viršijus švarios gardelės taškų skaičių daugiau nei 20%, darbinė gardelė buvo valoma papildomai. 29 paveiksle pateikti atraminės ir "nešvarios" difrakcinės gardelės vaizdai, pritaikius kraštu atpažinimo kaukę. Palyginimui pateikiama nuvalyto paviršiaus su difrakcine struktūra SEM nuotrauka.



29 pav. CD difrakcinės gardelės vaizdai pritaikius kraštų atpažinimo kaukę: a) "nešvarus" vaizdas, b) atraminis vaizdas, c) gardelės SEM nuotrauka. [B1]

Iš SEM nuotraukos galima spręsti, kad gardelės paviršiaus užterštumo lygis, kuris buvo patvirtintas, analizuojant optiniu mikroskopu gautą vaizdą, atitinka reikalavimus.

Siekiant įvertinti gardelės periodiškumą, nuvalytas paviršius buvo tiriamas profilometru XP-200 (30 pav.)



30 pav. Optinės laikmenos gardelės periodiškumo tyrimas

Papildomai atlikta gardelės elementinės sudėties analizė EDS metodu patvirtino (9 lentelė), kad vyraujantis gardelės komponentas yra Au, kuris sudaro ~ 80 sv.%.

9 lentelė.	EDS metodu	nustatyta o	ptinės la	ikmenos	difrakcinės	gardelės	elementinė
sudėtis			-			-	

Elementas	Sudėties dalis prieš pataisa, %	Normalizuota sudėties dalis. %	Santykinė paklaida. %
Anglis	0,47	0,48	0,9
Azotas	10,87	11,06	2,7
Deguonis	7,84	7,98	1,6
Aliuminis	0,59	0,60	0,1
Auksas	78,45	79,88	3,0
Viso:	98,21	100	100

Paruoštas optinis diskas su paviršiuje "atverta" paviršine difrakcine struktūra buvo pjaustomas į 10x10 mm segmentus ir naudojamas kaip pagrindas plazmoniniams dozimetriniams jutikliams formuoti. Pjaustymas buvo atliekamas taikant įkaitintos juostos metodą ir naudojant giljotiną.

Abiem metodais supjaustyto optinio disko pavyzdžiai buvo įvertinti mikroskopu MN-800. Matavimas atliktas "per briauną". Gauti vaizdai pateikti 31 pav.



31 pav. Nuvalytos optinės laikmenos su difrakcine struktūra paviršiuje pjūvio briauna: taikant įkaitintos juostos metodą (A) ir naudojant giljotiną (B). [B1]

Akivaizdu, kad įkaitintos juostos metodo taikymas nepasiteisino, nes pažeidžiama riba tarp disko polimerinio pagrindo ir difrakcinės struktūros. Pjovimo ašmens temperatūros keitimas (180°C iki 300°C) rezultatų nepagerino. Dėl šios priežasties diskų pjaustymui į segmentus buvo pasirinktas giljotinos metodas: taip supjaustytų bandinių briauna išlieka "lygi", galima vizualiai atskirti skirtingus disko sluoksnius. Jutiklių formavimui paruoštų nuvalytų optinių diskų segmentų su paviršine difrakcine struktūra pavyzdžiai pateikti 32 pav. Prieš formuojant plazmoninį jutiklį, optinių diskų segmentai buvo nuplaunami etilo alkoholiu ir išdžiovinami suspausto oro srove.



32 pav. Jutiklių formavimui paruoštų optinių diskų segmentų pavyzdžiai.

2.3. Plazmoninio dozimetrinio jutiklio konstravimas

Formuojant plazmoninius jutiklius, ant optinės laikmenos segmento su difrakcine struktūra buvo užnešamas mikrometrinis dozimetrinio gelio (nPAG, VIPET) sluoksnis. Gelių cheminė sudėtis, paruošimo būdai ir polimerizacijos, dėl jonizuojančiosios spinduliuotės poveikio, mechanizmai buvo aptarti ankstesniuose šio darbo skyriuose.

2.3.1. Dozimetrinio gelio sluoksnio formavimas ant difrakcinės gardelės

Dozimetrinio gelio sluoksniui ant paruošto pagrindo su paviršine difrakcine struktūra formuoti buvo naudojamas centrifugavimo metodas. Šis metodas yra paprastas, pasižymi galimybe valdyti sluoksnio formavimo parametrus ir geru atsikartojamumu [32,35]. Literatūros apžvalgoje buvo parodyta, jog paviršiaus plazmonų rezonanso efektyvumas priklauso nuo metalas-dielektrikas riboje esančių medžiagų savybių. Tačiau didžiausia ir mažiausia plazmoniniu jutikliu registruojama dozė priklauso nuo pilnojo dozimetrinio gelio sluoksnio storio, o pačio sluoksnio buvimas leidžia sumažinti riboje tarp metalo ir dielektriko esančio deguonies įtaką gelio polimerizacijos mechanizmui. Dėl šios priežasties buvo atlikta serija sluoksnio storio matavimų, keičiant centrifugavimo parametrus. Gelio sluoksnio formavimui ant difrakcinės gardelės buvo naudojama centrifuga HS-EZ4, pasirinkus 1000–5000 a.p.m. apsisukimų intervalą (1000 a.p.m. žingsnis) ir centrifugavimo laiką iš intervalo 10-60 s (10 s žingsnis).

Eksperimentinių plazmoninių jutiklių konstrukcijų formavimui buvo naudojamas 1 ml dozimetrinio gelio kiekis, išmatuotas elektroniniu dozatoriumi. Bent

3 eksperimentiniai bandiniai buvo formuojami, esant tam pačiam centrifugavimo parametrų rinkiniui.

Suformuoto dozimetrinio gelio sluoksnio storis buvo 3 kartus matuojamas optiniu mikroskopu, atliekant matavimą "per briauną". Jutiklio briauna buvo naujai nukertama prieš kiekvieną matavimą.

10 lentelėje pateikiami užnešto sluoksnio storio registravimo rezultatai nPAG geliui, o 11 lentelėje - VIPET geliui. Kadangi kiekvienas matavimo taškas sudarytas iš 9 matavimo verčių (3 bandiniai po 3 skirtingas vietas paviršiuje), toliau pateikiamos vidutinės vertės.

Rezultatai rodo, kad keičiant centrifugavimo parametrus galima gauti įvairius dozimetrinio gelio sluoksnio storius intervale 1-30 μ m. Abiem dozimetriniams geliams sluoksnio storio kitimo tendencija yra panaši: didėjant formavimo trukmei arba greičiui, sluoksnio storis mažėja. Rezultatų sklaida minimali, neviršijanti ±1 μ m absoliučios vertės tarp skirtingų to pačio formavimo bandinių.

10 lentelė. Dozimetrinio gelio sluoksnio storio µm priklausomybė nuo centrifugos sukimosi greičio ir sluoksnio formavimo trukmės nPAG dozimetriniam geliui

	nPAG gelio sluoksnio storis, μm				
a.p.m. trukmė, s	1000	2000	3000	4000	5000
10	30	22	17	13	9
20	25	20	12	8	7
30	20	15	10	7	6
40	19	14	9	6	5
50	15	11	7	4	2
60	9	6	3	2	1

11 lentelė. Dozimetrinio gelio sluoksnio storio µm priklausomybė nuo centrifugos greičio ir sluoksnio formavimo trukmės VIPET dozimetriniam geliui

	VIPET gelio sluoksnio storis, µm				
a.p.m. trukmė, s	1000	2000	3000	4000	5000
10	30	23	19	11	8
20	26	22	14	9	6
30	21	18	12	8	4
40	17	15	11	7	4
50	14	12	6	3	2
60	7	4	3	2	1

Suformuoto sluoksnio storio tolygumas buvo vertinamas, naudojant optinį mikroskopą ir pritaikant anksčiau aptartą kraštų atpažinimo metodiką. Jei sluoksnio storis tolygus per visą bandinio paviršių, kraštus atitinkanti vertė idealiu atveju turi būti artima nuliui. Skaičiavimo rezultatai parodė, kad kraštus atitinkančios vertės buvo nykstamai mažos, lyginant su vaizdą sudarančių taškų skaičiumi, todėl buvo padaryta prielaida, kad dozimetrinio gelio sluoksnio storis yra tolygus visame banginio paviršiaus plote.

2.3.2. Adhezijos tarp difrakcinės gardelės ir dozimetrinio gelio vertinimas

Svarbų vaidmenį funkcionalizuojant optinės laikmenos difrakcinę gardelę, kaip plazmoninio jutiklio pagrindą, vaidina ant šio pagrindo suformuoto gelio sluoksnio adhezinės savybės. Tuo tikslu buvo atlikta serija kartotinių eksperimentų, kurių metu buvo vertinama dozimetrinio gelio atplėšimo nuo gardelės jėga. Matavimai buvo atliekami, naudojant dinamometrinių matavimų stendą Sauter TVM 5000N230N su kalibruotu dinamometru Sauter F1k (skyra - 1mN). Eksperimento schema pateikiama 33a paveiksle, o dinamometras – 33b paveiksle.



33 pav. a) Atplėšimo jėgos registravimo schema; b) dinamometras Sauter F1k

Prieš vykdant matavimus, skystas dozimetrinis gelis buvo supilamas į matavimo stende įtvirtintą indą ir paliekamas sustingti. Prie dinamometro mechaniniais griebtuvais pritvirtinta gardelė patalpinama taip, kad turėtų tiesioginį paviršinį kontaktą su gelio paviršiumi. Geliui sustingus (praėjus nemažiau, kaip 5 val.), indas traukiamas žemyn nuo gardelės ir realiu laiku registruojami dinamometro parodymai. Iš literatūros yra žinoma [51], kad pereidami iš skystos būsenos į kietą, polimeriniai geliai suformuoja stabilius molekulinius kontaktus su padėklu, kurie priklauso nuo gelio klampos. Atlikus po 3-4 bandymus su kiekvienu iš gelių, buvo nustatyta, kad adhezija tarp difrakcinės gardelės ir gelio yra pakankama stabilioms PPR jutiklio konstrukcijoms formuoti, o tikimybė oro pripildytoms ertmėms riboje gardelė-gelis susiformuoti yra labai maža.

3. PLAZMONINIŲ DOZIMETRINIŲ JUTIKLIŲ NUSKAITYMO SISTEMA

Norint įveiklinti polimeriniu geliu funkcionalizuotą jutiklį dozių registravimo tikslams, būtina turėti adekvačią ir patikimą dozimetrinę sistemą. Remiantis atlikta literatūros analize [118,141-143] buvo realizuotos (prototipai) dviejų paviršiaus plazmonų rezonanso stebėjimo sistemų koncepcijos, paremtos bangos ilgio ir šviesos kritimo kampo moduliacija [A1, A2].

3.1. Bangos ilgio moduliacija paremtos matavimo sistemos kūrimas

Bangos ilgio moduliacija paremtos paviršiaus plazmonų rezonanso stebėjimo sistemos pagrindiniai komponentai: goniometras, šviesos šaltinis, charakterizuojamas plokščiu spektru matomos šviesos spektro dalyje, ir spektrometras, skirtas atsispindėjusios nuo jutiklio šviesos spektrinėms charakteristikoms matuoti, pavaizduoti 47 pav.

Siekant konstrukcijos paprastumo, visos su šviesos šaltiniu susijusios matavimo sistemos dalvs buvo apjungtos i viena moduli. Šviesos šaltinio vaidmeni atliko s 60W projektorinė (su daliniu reflektoriumi) kaitrinė lempa. Papildomai į šviesos šaltinio moduli buvo integruotas infraraudonųjų spindulių filtras, norint apsaugoti kitus matavimo sistemos optinius elementus nuo šviesos šaltinio kaitros. Atsižvelgiant į tai, kad paviršiaus plazmonų stebėjimui būtina statmenai difrakcinės gardelės rėžiams poliarizuota šviesa. Dėl šios priežasties į optinę sistemą buvo integruotas poliarizatorius su kampo derinimo galimybe. Siekiant efektyviau išnaudoti šaltinio skleidžiamos šviesos intensyvuma, i šviesos šaltinio moduli buvo integruoti kolimuojantys lešiai. I optine sistema ant goniometro buvo sumontuota ir reguliuojamų matmenų apertūra, norint pasiekti bent 0,1 cm² paviršinę PPR jutiklių skyra. Atspindėtos nuo jutiklio paviršiaus šviesos spektrinės charakteristikoms matuoti buvo panaudotas Public Lab Spectrometer 3.0 spektrometras. Šis irenginys pasižymi paprastumu ir plačiomis galimybėmis, pritaikant specifiniai užduočiai. Norint padidinti mechanini irenginio tvirtuma, dalis vidiniu konstrukciju buvo pakeista plastikinėmis (pagamintos 3D spausdinimo technologija). Iėjimo plyšys taip pat buvo pagamintas, naudojant 3D spausdinimo technologija.

Kadangi šiame spektrometre šviesos jutiklis gali būti keičiamas, buvo pasirinkta naudoti CCD matricą pasižyminčią santykinai dideliu taškų skaičiumi abiem kryptimis (X, Y). Tokiu būdu pavyko kompensuoti šviesos šaltinio nekolimuotą prigimtį. Dėl prieinamumo ir galimybės duomenis saugoti, nenaudojant duomenų glaudinimo, buvo pasirinkta naudoti Sony DSC-W630/B CCD matricą. Jos techninės charakteristikos pateiktos 12 lentelėje, o kvantinis efektyvumas 34 pav.

Charakteristika	Vertė
Jutiklis	DSC-W630/B
Jutiklio tipas	CCD
Fizinis jutiklio dydis, mm	6,2 x 4,65
Jautrių taškų skaičius	15987324
Didžiausia skyra	4920 x 3264
Trumpiausias išlaikymas, s	6,25 · 10 ⁻⁴
Ilgiausias išlaikymas, s	2

12 lentelė. Naudotos CCD matricos pagrindinės charakteristikos



34 pav. Sony DSC-W630/B matricos kvantinis efektyvumas

Vertinant šios matricos kvantinį efektyvumą buvo remiamasi gamintojo pateiktas matavimų rezultatais. Šviesos parametrų nuskaitymui naudotas pagrindinis Sony CCD matricos valdymo procesorius, todėl duomenys į kompiuterį iškart buvo perduodami neglaudintu formatu RAW arba BMP.

Bendras visos paviršiaus plazmonų rezonanso stebėjimo sistemos vaizdas pateiktas 35 pav.



35 pav. Bangos ilgio moduliacijos sistemos bendras vaizdas

Papildomi matavimo sistemos elementai

Šviesos šaltiniui naudota kaitrinė lempa, maitinama 12V, todėl kaip maitinimo šaltinis buvo panaudotas modifikuotas ATX maitinimo blokas dėl ilgalaikių stabilumo charakteristikų.

Kritimo/atspindžio kampo nustatymui, tobulinant matavimo sistemą, buvo integruotas skaitmeninis kampumatis. Tokiu būdu kampo atskaitymas atliekamas greičiau, išlaikant tą pačią kampo matavimo skyrą. Taip pat skaitmeninio kampumačio integravimas į matavimo sistemą leidžia kampo vertes perduoti į kompiuterį. Sinchronizuojant abu duomenų srautus (iš spektrometro ir kampumačio) galima iškart gauti trimačius informacijos pasiskirstymus.

Darbo su šviesos bangos ilgio moduliacija paremta sistema ypatumai

Kiekvieną kartą į sistemą patalpinus tiriamą bandinį būtina suderinti poliarizatorių taip, kad į bandinį krintanti šviesa būtų jo difrakcinei gardelei statmenai poliarizuota. Sistemoje įtvirtinant bandinį būtina suderinti spektrometro bei šviesos šaltinio modulio optines šakas, nes net menkiausias geometrijos pakeitimas nebeleidžia atlikti matavimo. Kaitrinės lempos spektrinės charakteristikos stabilizuojasi po ~2 min. Naudojant aprašytą spektrometrą duomenys išsaugomi neglaudintu vaizdo formatu, tuomet paverčiami į intensyvumo vertes, kurios atitinka skirtingų bangų ilgių intensyvumus.

3.1.1. Bangos ilgio moduliacijos principu veikiančios matavimo sistemos sistemos bandymai su švaria CD difrakcine gardele

Siekiant išbandyti sukurtą matavimo sistemą buvo atlikti pirminiai bandymai su prieš tai aptarta CD optinio disko difrakcine gardele. Remiantis atlikto modeliavimo rezultatais PPR ant šios gardelės turėtų būti stebimas, kritimo kampui esant ~40° prie ~633nm bangos ilgio.

Matavimai su bangos ilgio moduliacijos sistema atliekami, kaupiant duomenis iš Public Lab spektrometro 10 s ir vėliau juos vidurkinant. 10 s laiko intervalas pasirinktas pagal spektrometro naudojimo/gamybos rekomendacijas, kurios pagrįstos rezultatų sklaidos mažinimo algoritmais. Rezultatų apdorojimui naudotas MATLAB programinis paketas. Neapdorotų rezultatų pavyzdys pateiktas 36 pav.



36 pav. Neapdoroti duomenys iš Public Lab spektrometro

Iš gautų duomenų tuomet išskiriamas tik reikalingas vaizdo plotas. Tam buvo randamos didžiausio kontrasto ribos (taip išskiriant "spalvotą" dalį). Gautas informaciją nešantis vaizdas dar sumažinamas, jį apkerpant po 5% visomis kryptimis. Tokiu būdu pašalinami kraštuose esantys artefaktai (susidarę dėl naudotos difrakcinės gardelės spektrometre). 5% pasirinkti dėl patogesnio duomenų apdorojimo. Atliekant analizę artefaktų zonos (pritaikius kraštų detekcijos algoritmus) neviršijo 3% išorinių kraštinių pločio, todėl 5% atmetimas yra "saugus". Tuomet vaizdas konvertuojamas į intensyvumo lygius ir suvidurkinamos taškų vertės vertikalia kryptimi. Naudoto krūvio sąsajos įtaiso kvantinio efektyvumo vertinti papildomai nereikia, kadangi naudotas vaizdo procesorius kompensavimą atlieka automatiškai.

Matyti, kad naudojant aprašytą metodiką, gaunama spektrinė informacija leidžia įvertinti tik santykinį skirtingų bangos ilgių intensyvumą. Norint įvertinti absoliutines bangos ilgio vertes, buvo būtina matavimo sistemą kalibruoti. Tam atlikti buvo pasirinkta naudoti tris kalibracinius filtrus, kurių bangos ilgiai atitinkamai – 415, 555 ir 678 nm. Atliekant kalibravimą vietoje tiriamo bandinio, matavimo sistemoje buvo patalpintas etaloninis veidrodis. Pirminiai paviršiaus plazmonų rezonanso stebėjimai ant švarios auksinės difrakcinės gardelės atlikti, remiantis aprašyta metodika. Matavimai buvo kartojami 5 kartus matavimo rezultatų sklaidai įvertinti. Gauti rezultatai pateikti 37 paveiksle.



37 pav. Pirminiai PPR stebėjimo rezultatai naudojant bangos ilgio moduliacija paremtą stebėjimo sistemą.

Matyti, kad net ir atliekant 10 s vidurkinimą stebima didesnė nei 10% rezultatų sklaida. Papildomai atlikti matavimai, didinant vidurkinimo laiką nuo 10 s iki 60 s, 10 s žingsniu. Su kiekvienu vidurkinimo laiku buvo atlikta po 5 matavimus ir tuomet vertinta gautų rezultatų dispersija. Grafiškai rezultatai pateikti 38 pav.



38 pav. Matavimo rezultatų sklaidos priklausomybė nuo matavimo trukmės

Matyti, kad matavimo trukmė praktiškai neturi įtakos matavimo rezultatų dispersijai. Kadangi vertinant plazmoninių jutiklių atsaką svarbu labai nedideli matuojamų dydžių pokyčiai, todėl toks matavimo metodas yra netinkamas dėl pastebimai didelės rezultatų sklaidos.

3.1.2. Bangos ilgio moduliacija principu veikiančios matavimo sistemos modifikavimas sklaidai sumažinti

Norint pašalinti santykinai didelę rezultatų sklaidą, atliekant matavmus bangos ilgio moduliacijos sistema, buvo nuspręsta pakeisti Public Lab spektrometrą į Ocean Optics RED TIDE 650. Šis spektrometras pasižymi patogiu valdymu ir geru laikiniu stabilumu. Kadangi šio spektrometro įėjimas yra ne plyšinis (kaip Public Lab atveju), o šviesolaidinis, jo prijungimui prie matavimo sistemos buvo suprojektuotas ir atspausdintas mechaninis suderinimas šviesolaidžiui. Toks spektrometro pakeitimas leido pasiekti gerą rezultatų atsikartojamumą, tačiau dėl šviesolaidinio įėjimo sistemos justiravimas tapo labai ilgu procesu. Atliekant pirminius bandymus, keičiant tiriamą bandinį, sistemos justiravimas užtruko vidutiniškai 20 min. Pakartotinai atlikus eksperimentą su švaria CD difrakcine gardele, gauti rezultatai pasižymėjo keletą kartų mažesne sklaida, nei ankstesniuose bandymuose. Grafiškai rezultatai pateikti 39 paveiksle.



39 pav. Paviršiaus plazmonų rezonanso stebėjimo rezultatai su bangos ilgio moduliacijos stebėjimo sistema (Ocean Optics spektrometras)

Matyti, kad paviršiaus plazmonų rezonansas vyksta, kritimo/atspindžio kampui esant ~40°, kai krintančios šviesos bangos ilgis yra ~630 nm. Tai praktiškai atitinka teoriniais skaičiavimai gautus rezultatus, kaip aprašyta ankstesniame skyriuje.

3.2. Kampine moduliacija paremtos sistemos kūrimas

Priešingai nei pirmoje aptartoje sistemoje, kampine moduliacija paremtoje sistemoje nereikia tikslių mechaninių elementų (goniometro) naudojamos šviesos kritimo/atspindžio kampo nustatymui. Taip pat naudojamas monochromatinis šviesos šaltinis, todėl optinė sistema susideda iš mažesnio elementų kiekio. Šviesos registravimo mazgui taip pat keliami kiti techniniai reikalavimai, kurie gali būti atskirais atvejais praktiškesni. Scheminis sistemos vaizdas pateiktas 40 pav. Toliau aptariami pagrindiniai matavimo sistemos elementai.



40 pav. Scheminis kampine moduliacija paremtos paviršiaus plazmonų rezonanso stebėjimo sistemos vaizdas [B2]

Kaip šviesos šaltinis buvo pasirinktas HeNe lazeris, kurio bangos ilgis – 632,8 nm. Naudojant lazerį kaip šviesos šaltinį užtikrinama gera kolimacija. Naudotas

lazeris turi integruotą poliarizatorių, tačiau, norint užtikrinti visišką šviesos poliarizatorių, kartu su lazeriu naudotas ir papildomas poliarizatorius.

Šviesos intensyvumo matavimui buvo pasirinktas Canon CLG serijos krūvio sąsajos įtaisas. Šis įtaisas naudojamas kaip kontaktinis vaizdo jutiklis įvairiuose elektronikos įrenginiuose. Pats jutiklis yra kompaktiškas, jautrieji elementai sudaro vieną eilę. Toks jautriųjų taškų išdėstymas (viena eilė) leidžia išvengti atskirų kampų matavimo. Optinė skyra – 600 taškų coliui (vieno taško efektinis matmuo ~42µm). Dėl tokios jutiklio optinės skyros užtikrinama didesnė nei 0,1° šviesos kritimo/atspindžio kampo matavimo skyra. Kadangi jutiklis skirtas vertinti šviesos intensyvumą tik statmena jam kryptimi, jutiklis buvo modifikuotas, pašalinant optines apertūras. Po modifikacijos (41 pav.) jutiklis registruoja šviesą, krintančią į jį visomis kryptimis.



41 pav. Canon CLG krūvio sąsajos įtaisas, modifikuotas daugiakrypčiam matavimui.

Pradinėje matavimo sistemos versijoje krūvio sąsajos įrenginio valdymui buvo panaudotas ARM architektūros procesorius su Samsung įterptine programine įranga. Duomenys buvo nuskaitomi neglaudintu vaizdo formatu (BMP), naudojant specialią Samsung programinę įrangą Windows aplinkai.

Kadangi šios sistemos veikimo principas paremtas šviesos kritimo į difrakcine gardelę kampo keitimu, buvo naudojamas kampinis moduliatorius. Tam pasirinktas Switec žingsninis variklis. Šis variklis pasižymi labai mažu (mN·m eilės), tačiau pakankamu, sukimo momentu norint judinti lengvus bandinius. Kadangi tokį variklį galima valdyti tiesiogiai iš bet kokio 5V mikrovaldiklio, buvo išvengta sudėtingos galingesnių žingsninių variklių valdymo elektronikos. Didžiausias gaunamas posūkio kampas 230°. Mažiausias žingsnis 1/2300°. Variklio valdymui panaudotas Atmel Atmega328p mikrovaldiklis. Prie variklio ašies buvo pritvirtinta plokštelė tiriamiems bandiniams. Pritvirtinimas išdėstytas taip, kad bandinio briauna sutaptų su variklio ašimi. Matavimo sistemos konstrukcija sudaryta iš plieninio pagrindo su plastikine konstrukcija elektronikai. Krūvio sąsajos įtaiso pozicionavimui/padėties fiksavimui panaudoti Neodimio N48 magnetai. Magnetai leidžia lengvai keisti jutiklio padėtį ant pagrindo ir išlaido jutiklį stabilų matavimo metu. Kadangi visi elektroniniai sistemos komponentai duomenų perdavimui naudoja USB sąsają, panaudotas USB šakotuvas visiems komponentams sujungti. Bendras sistemos vaizdas pateiktas 42 pav.



42 pav. Kampinės moduliacijos sistema: a) bendras vaizdas, b) vaizdas iš galo

Įvairūs šios matavimo sistemos elektroniniai elementai standartiškai naudoja skirtingas maitinimo įtampas (3V, 5V, 24V). Norint užtikrinti sistemos mobilumą visi elementai perdaryti taip, kad naudotų 5V maitinimo įtampą. Tai pasiekta, naudojant DC/DC keitiklius. Tuomet visą sistemą galima maitinti tik iš duomenų sąsajos (USB), tokių būdu atliekant realaus laiko matavimus (aptartus toliau) reikalingas tik vienas fizinis prisijungimas prie sistemos.

Matavimus galima atlikti ir aplinkinės šviesos fone. Tam prieš matavimus su bandiniais atliekamas bendro apšviestumo lygio matavimas – nuskaitomas krūvio sąsajos įtaisas. Atlikus matavimus pagrindinis krūvio sąsajos įtaiso valdiklis leidžia automatiškai atmesti foninį apšviestumą. Toks būdas žinoma sumažina absoliutinio šviesos intensyvumo skyrą, tačiau visiškai neįtakoja kampinės skyros – pagrindinio matuojamo parametro.

3.2.1. Kampine moduliacija paremtos matavimo sistemos veikimo principas

Kadangi sistemoje pagrindinį informacijos apdorojimą atlieka ARM architektūros mikrovaldiklis su Samsung įterptine programine įranga, skirta vaizdų apdorojimui, matavimo rezultatai pateikiami kaip neglaudinta vaizdo byla (.BMP formatu). Šiame vaizde šviesos intensyvumas atitinka taško pilkumo lygį. Tokio vaizdo pavyzdys pateiktas 43 pav.



43 pav. Neapdorotų kampinės moduliacijos sistemos duomenų pavyzdys

43 paveiksle pateiktame vaizde horizontalioji ašis atitinka laiką, o vertikalioji ašis šviesos kritimo/atspindžio nuo bandinio kampą. Krūvio sąsajos įtaiso informacija nuskaitoma ~1kHz dažniu. Kampo moduliavimo žingsninio variklio ir krūvio sąsajos įtaiso padėtys yra fiksuotos. Sukantis žingsniniam varikliui (keičiantis lazerio šviesos kritimo/atspindžio nuo bandinio kampui), atspindėta nuo bandinio šviesa pataiko vis į kitą krūvio sąsajos įtaiso jautrųjį elementą. Gautas vaizdas yra suminis krūvio sąsajos įtaiso atsakas bėgant laikui. Suderinus kampo moduliatoriaus kampinį greitį ir krūvio sąsajos įtaiso nuskaitymo dažnį, galima gauti ištisinį vaizdą, kaip pateikta 43 pav.

Kadangi naudojant šį matavimo metodą svarbiausia yra nustatyti šviesos į bandinį kritimo/atspindžio nuo jo kampą, kuriame stebimas mažiausias šviesos intensyvumas (vyksta paviršiaus plazmonų rezonansas), būtina nustatyti absoliutinę kampo vertės skalę. Tam pakanka nustatyti pradinį ir galinį kritimo į krūvio sąsajos įtaisą kampą, naudojant pvz. skaitmeninį kampumatį. Taip yra susiejami krūvio sąsajos įtaiso geometriniai matmenys (ilgis) ir šviesos kritimo kampo vertė. Tokiu būdu nebūtina matuoti lazerio šviesos kritimo/atspindžio kampo kiekviename matavimo taške, kadangi kampų vertes atitinka krūvio sąsajos įtaiso taškai, o kampo nustatymo skyra iš principo priklauso nuo krūvio sąsajos įtaiso optinės skyros (taško didumo). Šioje sistemoje kampinė skyra – 0,1°.

Gauti duomenys (55 pav.) buvo apdorojami MATLAB paketu. Parašytas trumpas kodas išskiria šviesos intensyvumo "liniją" iš bendro fono. Išskirti duomenys išsaugomi atskirame duomenų masyve. Triukšmams sumažinti buvo panaudota 2x2 taškų vidurkinimo kaukė. Nors toks metodas sumažina bendrą sistemos kampinę skyrą, tačiau praktiškai paviršiaus plazmonų rezonanso stebėjimo šviesos kritimo kampas išskiriamas geriau.

3.2.2. Kampine moduliacija paremtos matavimo sistemos bandymai su švaria CD difrakcine gardele

Kaip bangos ilgio moduliacijos sistemos atveju, prieš pradedant matavimus būtina įvertinti keletą sistemos parametrų.

Kadangi naudojamas jutiklis yra tiesus, keičiantis šviesos kritimo/atspindžio kampui, keičiasi ir optinio kelio iki jutiklio ilgis. Dėl šios priežasties būtina įvertinti atraminį šviesos intensyvumo pasiskirstymą, kuris leistų kompensuoti nevienodą optinio kelio ilgį matavimo rezultatuose. Šio atraminio šviesos intensyvumo pasiskirstymo matavimui vietoje bandinio buvo panaudotas etaloninis veidrodis (atspindžio koeficientas 99,7%). Matavimas buvo kartojamas 5 kartus. Rezultatų sklaida šių matavimų rezultatuose nesiekė 2%. Didžiausias intensyvumo pokytis dėl optinio kelio ilgio skirtumo buvo tik 2,37%, todėl nuspręsta nevertinti šio faktoriaus matavimo rezultatuose dėl per mažos įtakos.

Toliau buvo atlikti eksperimentiniai matavimai su švaria CD optinio disko difrakcine gardele. Matavimas viename gardelės taške kartotas 5 kartus. Gautų rezultatų sklaida neviršijo 2%. Toliau pateikti rezultatai (44 pav.) yra šių matavimų vidutinė vertė.



44 pav. Plazmonų rezonanso stebėjimo ant švarios aukso gardelės rezultatai.

Rezultatuose galima aiškiai išskirti paviršiaus plazmonų rezonansą, kai kritimo kampas kritimo/atspindžio kampas yra 39,8°. Gauti rezultatai sutampa su kitų autorių gautais rezultatai, bei prieš tai atliktais eksperimentais ir modeliavimo rezultatais. Ši kampo vertė nustatyta, laikant, kad mažiausio šviesos intensyvumo stebėjimo taškas sutampa su paviršiaus plazmonų rezonanso stebėjimo tašku.

Dėl gero rezultatų atsikartojamumo ir patogesnio naudojimo tolesnius šiame darbe aprašomus eksperimentus nuspręsta atlikti, naudojant kampinės moduliacijos sistemą.

3.2.3. Kampine moduliacija paremtos matavimo sistemos modifikavimas greitaveikos padidinimui

Kampine moduliacija paremta PPR stebėjimo sistema buvo atnaujinta, norint padidinti duomenų apdorojimo efektyvumą. Kaip aprašyta 4.2.1. skyrelyje duomenys gaunami kaip vaizdo byla (.BMP formatas) ir tuomet atliekamas apdorojimas MATLAB programiniu paketu. Šis paskutinis žingsnis trunka santykinai ilgai ir apsunkina duomenų apdorojimą, ypač turint daug matavimo rezultatų, kaip bus aptarta tolesniuose skyriuose. Dėl šios priežasties sistema atnaujinta taip, kad pradinį duomenų apdorojimą atliktų naujai suprogramuotas matricos valdiklis.

Kaip valdiklis pasirinktas NodeMCU valdiklis su ESP8266 pagrindiniu procesoriumi. Šis valdiklis pasirinktas dėl santykinai didelės greitaveikos (taktinis dažnis – 160 MHz) bei galimybės duomenis perduoti WiFi ryšiu. Pakeitus buvusį Samsung valdiklį į NodeMCU, atsirado galimybė keisti visus matricos nuskaitymo ir kalibravimo parametrus. Šis valdiklis taip pat leido atsisakyti skirtingų maitinimo įtampų (tuo pačiu ir DC/DC keitiklių) matavimo sistemoje ir, atliekant matavimus spinduliuotės lauke, visą sistemą maitinti iš akumuliatoriaus. Žingsninio variklio (kampinio moduliatoriaus) valdymas taip pat perkeltas į NodeMCU valdiklį.

NodeMCU valdiklio galimybė būti suprogramuotam WiFi serverio režimu buvo panaudota duomenų perdavimui į/iš matavimo sistemos. Vartotojo sąsajos lange matomos visos sistemos valdymo funkcijos: žingsninio variklio valdymas, foninio apšvietimo įvertinimas, matavimo pradžios ir pabaigos valdymas. Prie valdiklio prisijungiama per bet kurią interneto naršyklę. Vartotojo sąsajos lango pavyzdys pateiktas 45 pav.

\leftrightarrow \rightarrow C \textcircled{a}	Q 192.168.0.111/SPR.html
+ kampas CW + I	kampas CCW
Matuoti Test	
Rezultatai:	

45 pav. Atnaujintos kampinės moduliacijos sistemos valdymo vartotojo sąsaja

Atlikus matavimą automatiškai pateikiami matricos nuskaitymo rezultatai, todėl nereikalingi papildomi duomenų apdorojimo veiksmai. Bendras sistemos vaizdas po atnaujinimo pateiktas 46 paveiksle.



46 pav. Atnaujintos kampinės moduliacijos sistemos bendras vaizdas

3.3. Dozimetrinio gelio sluoksnio storio įtakos matavimo rezultatams matematinis vertinimas

Ankstesniame skyrelyje buvo nagrinėjama centrifugavimo parametrų įtaka užnešamo dozimetrinio gelio sluoksnio storiui. Buvo gautas storių intervalas 1-30 µm. Kadangi kampinės moduliacijos matavimo sistemos veikimo principas priklauso nuo geometrinio sistemos dalių išdėstymo, sluoksnio storis gali turėti įtakos matavimo rezultatams. Tai gali nutikti dėl atsispindėjusio nuo jutiklio šviesos spindulio poslinkio, kritusio į jutiklį šviesos spindulio atžvilgiu. Tokiu atveju sistema registruos "mažesnį kampą" nei turėtų. Schematiškai tai pavaizduota 47 paveiksle.



47 pav. Atsispindėjusios šviesos nuo jutiklio trajektorijos poslinkio vertinimo schema

Remiantis 47 paveiksle pateikta schema, buvo geometriškai įvertintas atsispindėjusio spindulio poslinkis kritusio spindulio atžvilgiu. Išvesta formulė susiejanti kritimo kampą, PPR kampą gardelės paviršiuje, jautriojo sluoksnio storį ir efektinį poslinkį ant matavimo sistemos jutiklio.

$$\frac{d}{h} = tg\theta$$

$$d = h tg\theta$$

$$2d = 2h tg\theta$$

$$\Delta x = 2h \frac{tg\theta}{tg\alpha}$$
4.3.1

Anksčiau buvo parodyta priklausomybė tarp šviesos kritimo į jutiklį kampo α ir paviršiaus plazmonų rezonanso sužadinimo kampo θ , todėl galima užrašyti naują išraišką, susiejančią šviesos kritimo kampą ir atsispindėjusio spindulio poslinkį PPR sąlygomis.

$$sin\theta = \frac{sin\alpha}{sin\alpha + \frac{\lambda}{\Lambda}}$$
$$\Delta x = 2h \frac{tg\alpha}{tg(\arcsin\left(\frac{sin\alpha}{sin\alpha + \frac{\lambda}{\Lambda}}\right))}$$
4.3.2

Remiantis gauta formule, galima grafiškai atvaizduoti spindulio poslinkio priklausomybę nuo dozimetrinio gelio sluoksnio storio paviršiaus plazmonų rezonanso stebėjimo sąlygomis (48 paveikslas). Modeliavimas atliktas DVD disko gardelės atveju (λ/Λ =0,8551).



48 pav. Atsispindėjusio nuo jutiklio šviesos spindulio poslinkio priklausomybė nuo šviesos kritimo kampo ir dozimetrinio gelio sluoksnio storio PPR stebėjimo sąlygomis

Matyti, kad spindulio poslinkio priklausomybė nuo šviesos kritimo kampo PPR sąlygomis yra artima tiesinei su didžiausia verte ~60 μ m, kai dozimetrinio gelio sluoksnio storis - 30 μ m. Tokia didžiausio poslinkio vertė gali turėti įtakos kampinei skyrai, kadangi sistemos jutiklio vieno taško efektinis matmuo yra ~42 μ m.

3.4. Paviršiaus plazmonų rezonanso stebėjimas gardelė-dozimetrinis gelis struktūroje

Anksčiau aptarti matavimai leido įsitikinti sukurtų sistemų veikimu ir pasirinkti praktiškesnę. Kadangi naudojama kampinės moduliacijos PPR stebėjimo sistema (kaip ir visos matavimo sistemos) turi baigtinio jautrumo šviesos intensyvumo jutiklį. Dėl šios priežasties egzistuoja didžiausias dozimetrinio gelio sluoksnis, kuriam esant dar galima registruoti atsispindėjusios nuo jutiklio šviesos intensyvumo pokyčius. Šiam didžiausiam sluoksnio storiui nustatyti buvo suformuota serija jutiklių naudojant DVD disko difrakcines gardeles ir nPAG bei VIPET dozimetrinius gelius. Remiantis anksčiau atliktais eksperimentais, buvo suformuoti jutikliai su dozimetrinio gelio sluoksniais nuo 1 iki 30 µm. Dozimetrinio sluoksnio storio žingsnis parinktas 1µm. Kiekvienam storiui suformuota po 3 jutiklius.

Dėl savaiminės polimerizacijos (dėl jutiklių formavimo metu į gelį patekusio deguonies) matavimai atlikti po ~24 valandų po jutiklių suformavimo. Toliau pateiktuose paveiksluose pateikti grafiškai atvaizduoti jutiklių su VIPET ir nPAG dozimetriniu geliu nuskaitymo rezultatai.



49 pav. Plazmoninių dozimetrinių jutiklių su VIPET dozimetrinio gelio sluoksniu nuskaitymo rezultatai, kintant dozimetrinio gelio sluoksnio storiui



50 pav. Plazmoninių dozimetrinių jutiklių su nPAG dozimetrinio gelio sluoksniu nuskaitymo rezultatai, kintant dozimetrinio gelio sluoksnio storiui

Grafiškai pateikti ir švarios difrakcinės gardelės matavimo rezultatai. Matyti, jog DVD disko gardelės PPR matomas ~10° kritimo kampo srityje. Šie rezultatai gerai

sutampa su prieš tai atlikto matematinio skaičiavimo rezultatais. Grafiškai nėra pateikti visu sluoksnio storiu eksperimentiniai rezultatai dėl atvaizdavimo aiškumo. Matyti, jog VIPET eksperimentų atvejų, dėl didesnio lūžio rodiklio PPR stebimas ties 40° šviesos kritimo kampu. Tai atitinka lūžio rodikli 1,497. Teorinis vinilpirolidono (didžiausio lūžio rodiklio medžiaga VIPET dozimetriniame gelyje) lūžio rodiklis yra 1,501 [116]. nPAG atveju PPR stebimas ties 30° šviesos kritimo kampu. Tai atitinka lūžio rodikli 1.365. Teorinis akrilamido (didžiausio lūžio rodiklio medžiaga nPAG dozimetriniame gelyje) lūžio rodiklis yra 1,38. Matyti, jog šie pirminiai rezultatai rodo gera sutapima tarp eksperimentiniu ir teoriškai tikėtinu matavimo rezultatu. Nagrinėjant sluoksnio storio itaka matavimo rezultatams, akivaizdu, jog didėjant sluoksnio storiui didėja ir krintančios šviesos sugertis. Tai pasireiškia kaip registruojamos (atsispindėjusios nuo bandinio) šviesos intensyvumo mažėjimas. Matyti jog ties 18 µm (VIPET) ir 16 µm (nPAG) sluoksnio storiu praktiškai nebeimanoma išskirti srities, kurioje vyksta PPR. Dėl šios priežasties didesnio sluoksnio storio rezultatai nėra pateikti. Skaitiniam PPR srities išskirtumui įvertinti buvo panaudotas mažiausio registruoto intensyvumo (PPR stebėjimo sritis) ir vidutinės likusio registruoto intensyvumo vertės santykis.

$$PPR_I = \frac{I_{VID} - I_{PPR_{min}}}{I_{vid}} \tag{4.4.1}$$

Šiam santykiui tapus mažesniu nei 2%, galima teigti, jog PPR srities išskirti nebeįmanoma. 2% yra matavimo sistemos sklaidos vertė nustatyta ankstesniame skyriuje. Grafiškai šis įvertis VIPET ir nPAG dozimetriniams geliams pateiktas 51 pav.



51 pav. PPR stebėjimo zonos išskirtumo įverčio priklausomybė nuo VIPET ir nPAG dozimetrinio gelio sluoksnio storio

Gauti matavimo rezultatai taip pat suteikia galimybę įvertinti santykinę krintančios šviesos sugertį dozimetrinio gelio sluoksnyje. Šiam įverčiui buvo

pasirinkta naudoti išmatuotų šviesos intensyvumų vidutines vertes, prieš tai atmetus rezultatus $\pm 5^{\circ}$ intervale aplink PPR stebėjimo zoną. Rezultatai pateikti 52 paveiksle.



52 pav. Santykinės sugerties priklausomybė nuo VIPET ir nPAG dozimetrinio gelio sluoksnio storio

Ši priklausomybė svarbi toliau nagrinėjant dozimetrinį sukurtų jutiklių atsaką, kadangi dėl polimerizacijos kinta ne tik lūžio rodiklis, bet ir optinė sugertis [49].

Atsižvelgiant į praeitame skyriuje įvertintą atsispindėjusio nuo jutiklio spindulio poslinkį, galima teigti, jog šio poslinkio įtaka darbiame jutiklių dozimetrinio gelio sluoksnio storių intervale (16-18 μ m) yra neišmatuojamai maža, naudojant sukurtą eksperimentinę matavimo sistemą. Taip yra dėl to, kad didžiausias atsispindėjusio spindulio poslinkis yra mažesnis nei 18 μ m, kai tuo tarpu vieno jautriojo taško plotis yra 42 μ m. Tai palengvina tolimesnių rezultatų interpretaciją, nes nereikia vertinti galimos dozimetrinio gelio sluoksnio storio įtakos.

3.5. Stebėtojo efekto, plazmoniniuose dozimetriniuose jutikliuose, vertinimas

Kadangi sukonstruotoje paviršiaus plazmonų rezonanso stebėjimo sistemoje naudojama lazerio šviesa, būtina įvertinti jos galima įtaką suformuotų jutiklių atsakui. Šiai galimai įtakai įvertinti buvo suformuota serija naujų difrakcinė gardelė – dozimetrinis gelis struktūrų. Dozimetrinio gelio sluoksnio storiai parinkti: 2, 5, 10, 15 μ m. Vieno jutiklio nuskaitymo trukmė ~4 s. Norint įvertinti galimą lazerio šviesos įtaką dozimetriniam geliui buvo pasirinkta jutiklį apšviesti nuskaitymui naudojamo lazerio šviesa žymiai ilgiau nei trunka pats nuskaitymas. Tokiu būdu dozimetriniame gelyje galimai atsirandančius pokyčius būtų lengviau įvertinti. Apšvitos lazerio šviesa trukmės atitinkamai buvo pasirinktos: 100, 200, 400 ir 800 s. 53 pav. pateikta supaprastinta eksperimento atlikimo eiga.



53 pav. Eksperimentų, naudojamo lazerio įtakai dozimetriniam geliui įvertinti, eiga

Nuskaitymui naudojama lazerio šviesa gali sukelti polimerizacijos procesus dozimetriniame gelyje, ko pasekoje pasikeistų paviršiaus plazmonų rezonanso stebėjimo sąlygos. Kadangi pagrindinis naudotos paviršiaus plazmonų rezonanso stebėjimo sistemos matuojamas dydis yra nuo bandinio atspindėtos šviesos intensyvumo priklausomybė nuo šviesos kritimo/atspindžio kampo, polimerizuojantis geliui stebėtas paviršiaus plazmonų rezonanso stebėjimo kampo poslinkis, kuris atsiranda dėl pakitusio dozimetrinio gelio lūžio rodiklio. Būtent šis lūžio rodiklio pokytis prieš ir po "ilgosios" apšvitos lazerio šviesa buvo vertinamas šiuose eksperimentuose. Kampo poslinkis ir lūžio rodiklis susiejami, remiantis prieš aprašyta metodika. Grafiškai rezultatai naudojant VIPET ir nPAG dozimetrinius gelius pateikti 54 ir 55 pav.



54 pav. VIPET dozimetrinio gelio lūžio rodiklio priklausomybė nuo lazerio apšvitos trukmės


55 pav. nPAG dozimetrinio gelio lūžio rodiklio priklausomybė nuo lazerio apšvitos trukmės

Matyti, kad lazerio šviesai veikiant dozimetrinį gelį 100 s (grafike parodyta tik nuo 200 s) įtaka jutiklio atsakui yra neišmatuojamai maža prie visų dozimetrinio gelio sluoksnio storių nagrinėjant VIPET dozimetrinį gelį. nPAG rezultatai panašūs į gautus su VIPET dozimetriniu geliu, tačiau išmatuojamas atsako pokytis pastebimas tik apšvitos trukmėms, esant didesnėms nei 200 s (grafike parodyta tik nuo 400 s). Tai galima paaiškinti didesniu fiziniu ir optiniu NPAG dozimetrinio gelio tankiu – polimerizacijai vykti tokiame gelyje reikalinga didesnė integrali energijos dozė.

Šie rezultatai rodo, kad nuskaitymo metu galimai sukeliama dozimetrinio gelio polimerizacija yra per maža, kad ją būtų galima kiekybiškai įvertinti. Liekamasis poveikis pasireiškia tik viršijus 100 s VIPET ir 200 s apšvitą nPAG dozimetriniams geliams.

4. PLAZMONINIŲ JUTIKLIŲ ĮVEIKLINIMAS MAŽŲ ENERGIJŲ FOTONŲ SUKELTIEMS POKYČIAMS DOZIMETRINIUOSE GELIUOSE CHARAKTERIZUOTI IR ŠIŲ JUTIKLIŲ DOZIMETRINIS ĮVERTIS

Kaip jau buvo minėta anksčiau, dozimetrinių gelių polimerizacija dėl apšvitos didelės energijos (MeV eilės) fotonais standartinių spindulinės terapijos procedūrų metu, ir gelių panaudojimas tūrinės dozimetrijos tikslais yra gana plačiai nušviesta mokslinėje literatūroje [2,5]. Mažiau informacijos galima rasti apie mažoms apšvitos dozėms (1-5 Gy) jautrius gelius. Nuolat didėjant onkologinių odos susirgimų bei naujų paviršinių onkologinių navikų atsiradimų skaičiui, jų gydymas, taikant ortovoltinę mažų energijų ir mažų dozių rentgeno terapiją, tampa ypatingai aktualiu, tačiau informacijos apie dozimetrijos metodų taikymą šioms procedūroms įvertinti labai trūksta. Įvertinus, jog nedidelių dozių registravimas, kai objekto apšvitai naudojama kilovoltinė rentgeno spinduliuotė, yra labai savitas dėl savitos fotonų sąveikos su biologinine terpe šiame energijų diapazone, naujų dozių registravimo metodų paieška tampa prioritetine [36]. Polimerinių gelių dozimetrija šiuo atveju yra labai perspektyvi, nes keičiant dozimetrinio gelio sudėtį ir sudedamųjų dalių koncentracijas galima "valdyti" suformuoto gelio dozimetrines charakteristikas, pritaikant jį prie apšvitos parametrų.

Pasinaudojus unikalia dozimetrinio gelio formuluotės parinkimo, atsižvelgiant į apšvitos parametrus, savybe, buvo pateikta ir realizuota šioje disertacijoje pristatomo plazmoninio dozimetrinio jutiklio koncepcija [A1].

4.1. Mažų energijų rentgeno fotonų apšvitos poveikis dozimetrinių gelių savybėms

Remiantis Bugerio-Bero-Lamberto dėsniu, šviesos sugerties intensyvumas priklauso nuo analizuojamos terpės tankio, įvairių molekulinių-funkcinių grupių koncentracijos bei analizuojamo bandinio storio. Įvertinus, kad spinduliuotės inicijuota polimerizacija gelyje yra siejama su naujų struktūrinių/tinklinių fragmentų, kurie lemia gelio optinio tankio pokyčius, iš UV-VIS absorbcijos spektrų galima netiesiogiai spręsti apie gelio polimerizacijos laipsnį. Dėl šio tikslo buvo analizuojami skirtingomis dozėmis rentgeno terapijos įrenginyje GULMAY D3225X apšvitintų nPAG ir VIPET gelių UV-VIS sugerties spektrai. Charakteringi nPAG ir VIPET spektrų pavyzdžiai yra pateikiami atitinkamai 56 pav. ir 57 pav. Būtina pabrėžti, kad kiuvetės įtaka spektruose buvo eliminuojama automatiškai. Palyginimui pateikiami skirtingomis dozėmis apšvitintų kiuvečių su nPAG geliu dozės profiliai, užregistruoti dozių fotoskaitytuvu [214], kai registravimui naudojamo lazerio bangos ilgis yra λ =650 nm (58 pav.).



56 pav. 220 keV energijos rentgeno fotonais apšvitintų nPAG bandinių sugerties spektras



57 pav. 220 keV energijos rentgeno fotonais apšvitintų VIPET bandinių sugerties spektras

Atliktas tyrimas parodė, kad naudojant optinės spektroskopijos metodą fiksuojamas 0,0997 Gy⁻¹ dozimetrinis jautris nPAG geliui ir 0,1804 Gy⁻¹ dozimetrinis jautris VIPET geliui (59A pav.). Šios jautrio vertės gerai koreliuoja su kitų autorių darbais [58, 113], o taip pat su jautrio vertėmis, nustatytomis naudojant dozių fotoskaitytuvą [214]: nPAG geliui - 0,0949 Gy⁻¹ ir 0,1762 Gy⁻¹ - VIPET geliui (59B pav.). Remiantis atlikto tyrimo rezultatais galima daryti prielaidą, kad nPAG ir VIPET geliai yra pakankamai jautrūs mažų energijų rentgeno spinduliuotei.



58 pav. Skirtingomis dozėmis apšvitintų nPAG gelių dozių profiliai užregistruoti skenuojant išilgai kiuvetės su geliu



59 pav. nPAG ir VIPET dozimetrinio jautrio priklausomybė nuo apšvitos dozės: A -tyrimas atliktas naudojant UV-VIS spektroskopijos metodą; B - tyrimas atliktas naudojant fotoskenavimo metodą [214]

Be to iš atliktų optinių matavimų rezultatų galima netiesiogiai spręsti apie struktūrinius pokyčius apšvitintuose geliuose dėl polimerizacijos. Yra žinoma, kad charakteringųjų sugerties smailių intensyvumas ir padėtis spektre priklauso nuo gelio cheminės sudėties ir medžiagų molekulinės struktūros [28]. Rentgeno spinduliuote apšvitintuose bandiniuose matoma sugerties intensyvumo didėjimo tendencija, didėjant apšvitos dozei, ir sugerties kreivės platėjimas (56 pav. ir 57 pav.). Šias tendencijas galima sieti su gelių polimerizacija [28]. Gauti SEM vaizdai (60 pav. ir 61 pav.) parodo, kad net ir esant santykinai mažam dozimetrinio gelio sluoksnio storiui (5µm), jų paviršiuje matomi struktūriniai pokyčiai tendencingai susiję su sugertąja doze. Šie vaizdai atskleidžia pokyčius nPAG ir VIPET gelių paviršiuje, kurie, tikėtina, susiję su monomerų molekuline struktūra. Rezultatai koreliuoja su kitų autorių darbais [37, 43], kuriuose aptariami mažomis dozėmis (<10 Gy) apšvitinti nPAG geliai, kuriuose BIS koncentracija yra mažesnė už 10%. Teigiama, kad šiame gelyje formuojasi grūdėta strukūra, kurios susidarymas susijęs su gelio paviršiniais pokyčiais [43].



60 pav. Skirtingomis dozėmis apšvitintų nPAG gelių SEM vaizdai (1000 kartų didinimas)





Rentgeno spinduliuotės sukeltų molekulinių-struktūrinių pokyčių analizė.

Yra žinoma, kad didelės energijos spinduliuotė (MeV eilės) sukelia jonizaciją gelio tūryje, dėl kurios inicijuojama monomerų polimerizacija: gelyje esantys monomerai yra naudojami polimerinės struktūros formavimui [28]. Polimerizacijos proceso eiga priklauso nuo gelio cheminės sudėties, spinduliuotės rūšies, energijos, apšvitos dozės ir daugelio kitų parametrų. Gelio struktūrinių pokyčių vertinimas molekuliniame lygmenyje ir galimos pokyčių sąsajos su polimerizacijos procesu buvo atliekamas remiantis mažų energijų rentgeno fotonais apšvitintų VIPET ir nPAG bandinių Ramano spektrų (62 pav.) analize. Palyginimui pateikiami grynųjų medžiagų (monomerų) Ramano spektrai.

Analizuojant grynų medžiagų Ramano spektrus buvo identifikuotos šios monomerams charakteringos Ramano smailės:

- **AAm**: 1145 cm⁻¹, 1283 cm⁻¹ (δ CH), 1637 cm⁻¹ (ν C=C), 3040 cm⁻¹ (ν _sCH₂);
- BIS: 1243 cm⁻¹ (δCH), 1414 cm⁻¹ (δCH₂), 1630 cm⁻¹ (νC=C), 3032 cm⁻¹ (ν_sCH₂),
- VIPE: 749 cm⁻¹ (νC-N), 929 cm⁻¹ (νC-C), 1264 cm⁻¹ (νC-N), 1423 cm⁻¹ (δC-H), 1630 cm⁻¹(νC=C) ir 2972 cm⁻¹ (νCH),

bei galimai polimerizuotą struktūrą charakterizuojančios smailės:

- nPAG geliui : poliakrilamido (PAA) 1131 cm⁻¹ (vC-C) ir persidengiančios poliakrilamido ir želatinos (PAA/GN) smailės - 1455 cm⁻¹ (δCH₂) ir 2948 cm⁻¹ (δCH₂),
- **VIPET geliui:** 1660 cm⁻¹ (vC=O) ir plati polivinilpirolidoną charakterizuojanti virpesių juosta (2910-2970 cm⁻¹).



62 pav. Skirtingomis dozėmis apšvitintų nPAG ir VIPET gelių bandinių Ramano spektrai

Atlikta detali apšvitintų bandinių Ramano spektrų analizė parodė, kad polimerizaciją nPAG geliuose geriausiai reprezentavo Ramano smailė ties 1131 cm⁻¹ atitinkanti PAA (vC-C) ryšį, kurios intensyvumas didėjant apšvitos dozei augo, taip patvirtindamas pirminę informaciją apie gelio polimerizacijos procesą. Šią informaciją papildė dvi šiek tiek pasislinkusios smailės, charakterizuojančios grynų monomerų intensyvumo mažėjimą didėjant apšvitos dozei: BIS - 1247 cm⁻¹(δ CH) ir AAm - 1281 cm⁻¹(δ CH). Dvi svarbios Ramano smailės ties 1630 cm⁻¹ (BIS) ir 1637 cm⁻¹, charakterizuojančios stiprius (vC=C) ryšius buvo persidengusios, todėl jų kitimo tendencijos nebuvo detaliau analizuojamos. Pirminę polimerizacijos gelyje indikaciją, paremtą Ramano smailės ties 1455 cm⁻¹ (δ CH₂) ir ties 2948 cm⁻¹ (vCH²), kurių intensyvumas, didėjant dozei, didėjo. Kartu didėjo šių smailių plotis, tai patvirtino polimerinių fragmentų formavimąsi želatinos matricoje.

Apšvitintų VIPET gelių Ramano spektrų analizė taip pat patvirtino polimerizacijos faktą: buvo nustatyta, kad VIPE smailės ties 1630 cm⁻¹ (vC=O) intensyvumas mažėjo, dėl spinduliuotės inicijuotų dvigubųjų ryšių transformacijos į viengubuosius. Taip pat mažėjo kitą monomerą – BIS – charakterizuojančios smailės ties 1418 cm⁻¹(δ CH) intensyvumas, indikuodamas monomerų sunaudojimą tinklinės polimerinės struktūros formavimui. Didėjančio intensyvumo polivinilpirolidono smailė buvo stebima ties 1697 cm⁻¹. Informaciją apie VIPET gelio polimerizaciją papildė keleto naujų smailių, charakterizuojančių linijinių ir ciklinių grandinių (vCH₂) virpesius, atsiradimas ties 2913 cm⁻¹, 2931 cm⁻¹ ir 2959 cm⁻¹.

Abiejų dozimetrinių gelių atveju matyti, nuo apšvitos dozės didėjanti kreivė ties 1920 cm⁻¹. Ši kreivė (ir jos platėjimas) susijusi su želatinos tinklo sutankėjimu, kurį sukelia rentgeno fotonai.

Atlikta Ramano spektrų analizė leido identifikuoti pagrindines charakteringąsias gelių sudėtyje esančių medžiagų Ramano smailes, kurių kitimo dinamika atitiko monomerų sunaudojimas ir polimero susidarymo tendencijas. Šis faktas dar kartą patvirtina, jog, veikiant VIPET ir nPAG gelius mažų energijų (<250 keV) rentgeno fotonais, vyksta jų polimerizacija, dėl kurios kinta apšvitinto gelio optinės savybės.

4.2. Dozimetrinių gelių lūžio rodiklio priklausomybės nuo sugertos dozės tyrimas refraktometru

Vykstant polimerizacijai, kinta ne tik apšvitinto gelio optinis, bet ir fizinis tankis. Su fizinio tankio pokyčiais siejamas apšvitintų gelių lūžio rodiklis, kuris yra vienas iš pagrindinių parametrų registruojant plazmoninių jutiklių atsako priklausomybę nuo apšvitos dozės. Buvo atlikta serija matavimų, kurių metu apšvitintų gelių lūžio rodiklis buvo matuojamas tiesiogiai. Skirtingomis dozėmis apšvitinti geliai buvo suskystinti, palaikius juos daugiau kaip 30 min. ~40°C temperatūroje (želatinos skystėjimo temperatūra), ir išmatuotas jų lūžio rodiklis. Palyginimui lūžio rodiklio kontrolinės vertės buvo išmatuotos dozimetrinių gelių gamybos metu – t. y. prieš želatinos sustangrėjimą. Eksperimentinėse kiuvetėse esančių gelių kaitinimui buvo naudojamas kalibruotas termostatas RTC-158. Gauti rezultatai pateikti 13 lentelėje.

	Kontrolinė vertė	30 min. 40°C	35 min. 40°C	40 min. 40°C
nPAG	1,3550	1,3552	1,3552	1,3571
VIPET	1,4971	1,4972	1,4973	1,4984

13 lentelė. Dozimetrinių gelių skystėjimo temperatūros įtaka lūžio rodikliui

Nustatyta, kad 30-35 minučių kaitinimo trukmė turi nykstamai mažą įtaką dozimetrinių gelių lūžio rodikliams, tačiau viršijus 35 minučių limitą, lūžio rodiklis pradeda didėti – nes pasireiškia šilumos įtaka gelio polimerizacijos procesui, t.y. padidėja deguonies difuzija iš aplinkos į gelio tūrį. Remiantis šio eksperimento rezultatais, apšvitinti geliai buvo skystinami 30 minučių 40°C temperatūroje, o po to refraktometru matuojamas lūžio rodiklis. Gauti rezultatai pateikiami 63 paveiksle.



63 pav. VIPET ir nPAG dozimetrinių gelių lūžio rodiklio priklausomybė nuo sugertosios dozės, išmatuota refraktometru.

Remiantis atliktų eksperimentinių tyrimų rezultatais, nustatyta, kad veikiant nedidelės energijos (>250 keV) fotonais nPAG ir VIPET dozimetrinius gelius, juose vyksta susiuvimo reakcija, kurios eiga ir laipsnis priklauso nuo apšvitos dozės. Parodyta, kad mažų apšvitos dozių atveju (<5 Gy) polimerizacijos procesai vyksta ir juos galima registruoti, naudojant įprastus optinės analizės metodus, tačiau gelių dozimetrinis jautris, kurį galima pasiekti, naudojant šiuos metodus, yra žemas: nPAG geliui - 0,09Gy⁻¹ ir 0,18 Gy⁻¹ VIPET geliui.

4.3. Plazmoninio jutiklio taikymas nedidelėmis dozėmis apšvitintų gelių charakterizavimui

Norint suformuotas "difrakcinė gardelė – dozimetrinis gelis" struktūras naudoti medicininėje diagnostikoje ir/ar terapijoje, būtina atlikti jų savybių tyrimą jonizuojančios spinduliuotės lauke. Tam buvo suformuota serija jutiklių, kurių dozimetrinio gelio sluoksnio storiai buvo parinkti 1, 2, 5, 10 ir 15 µm. Paruošti dozimetrai buvo apšvitinti 120 keV fotonų spinduliuote dozėmis iš intervalo [0,5; 10] Gy, esant 2 Gy/min dozės galiai. Kiekvienam sluoksnio storiui buvo suformuota po

60 jutiklių tam, kad kiekvienai apšvitos dozei tektų po 3 jutiklius. Jutiklių "nuskaitymui" buvo naudojama šiame darbe aprašyta sukurta sistema. Visi jutikliai (dozimetrai) buvo nuskaityti prieš apšvitą ir įvertintas jų atsakas – PPR sužadinimo šviesos kritimo/atspindžio kampas. Dėl dozimetriniame gelyje vykstančių liekamųjų polimerizacijos procesų visi dozimetrai buvo nuskaityti nusistovėjus termodinaminei pusiausvyrai, t.y. praėjus po >24 val. po apšvitos. Atsako signalo santykinio intensyvumo kitimas registruojamų šviesos kritimo kampų intervale VIPET geliui, apšvitintam skirtingomis dozėmis pateikiamas 64 pav., o nPAG geliui - 65 pav. Lūžio rodiklio priklausomybės nuo dozės, perskaičiuotos, naudojant (3.4) išraišką, kai jutiklio formavimui naudojamas skirtingo storio gelio sluoksnis, VIPET geliui pateikiamas 66 pav., o nPAG geliui - 67 pav.



64 pav. Atsako signalo santykinio intensyvumo kitimas registruojamų šviesos kritimo kampų intervale VIPET geliui [B3]



65 pav. Atsako signalo santykinio intensyvumo kitimas registruojamų šviesos kritimo kampų intervale nPAG geliui [B3]



66 pav. Lūžio rodiklio priklausomybė nuo nPAG gelyje sugertosios dozės.



67 pav. Lūžio rodiklio priklausomybė nuo VIPET gelyje sugertosios dozės.

Akivaizdu, kad dėl didesnio fizinio ir optinio tankių, nPAG dozimetrinio gelio lūžio rodiklio absoliutinės vertės skiriasi nuo VIPET dozimetrinio gelio, tačiau priklausomybių profiliai yra panašūs.

Atliekant šį eksperimentą, pagrindiniu matuojamu parametru buvo laikomas jutiklio atsako pokytis (paviršiaus plazmonų rezonanso stebėjimo kampo pokytis), kuriuo remiantis buvo atlikti apšvitinto dozimetrinio gelio lūžio rodiklio skaičiavimai. 59 pav. pateiktų kreivių pabaiga prie tam tikros dozės reiškia, jog prie didesnių dozių nebebuvo įmanoma išskirti PPR signalo maksimumo), tai rodo kad efektyvesniam dozių iš tam tikro intervalo registravimui, galima parinkti optimalų dozimetrinio gelio storį. Esant mažiems dozimetrinio gelio sluoksnio storiams, nedidelis gelio sluoksnis

pilnai polimerizuojasi net ir esant mažai sugertajai dozei 0,5-1 Gy. Didinant dozę, PPR signalo registracija išlieka efektyvi didesniems gelio storiams, tačiau, pasiekus tam tikrą sluoksnio storį ir jį toliau didinant (mūsų eksperimente pasiekus 5<x<10µm sluoksnio storį), dėl fotonų sklaidos ir sugerties procesų maksimali registruojama dozė, esant tam tikram gelio sluoksnio storiui, pradeda mažėti (66 pav. ir 67 pav.).

Nustatyta, kad plazmoninių jutiklių, funkcionalizuotų dozimetriniu geliu atveju, egzistuoja gelio storis (5 μ m), kuriam esant signalas gali būti registruojamas didžiausiame sugertosios dozės intervale. Remiantis gautais rezultatais (68 pav.) maksimali plazmoninio jutiklio su 5 μ m storio nPAG ar VIPET gelio sluoksniu registruojama dozė yra artima 5 Gy. Maksimalia išmatuojama doze šiuo atveju laikoma apšvitos dozė, kurią viršijus nebeįmanoma užfiksuoti jutiklio atsako pokyčio.



68 pav. Didžiausios registruojamos dozės priklausomybė nuo VIPET ir nPAG dozimetrinio gelio sluoksnio storio

Įvairiomis dozėmis apšvitintų gelių lūžio rodiklių verčių, išmatuotas Abės refraktometru, ir gautų eksperimentiniu būdu, naudojant PPR jutiklius su 5 μ m gelio sluoksniu, palyginimas pateikiamas 69a pav. ir 69b pav.



69 pav. Abės refraktometru išmatuotų ir naudojant PPR jutiklį nustatytų lūžio rodiklių priklausomybė dozimetriniuose geliuose nuo apšvitos dozės: nPAG gelio atveju (A) ir VIPET gelio atveju (B)

Nustatyta, jog absoliutus lūžio rodiklio verčių nuokrypius lėmė atsitiktiniai faktoriai. Didžiausias užfiksuotas PPR metodu išmatuoto lūžio rodiklio nuokrypis VIPET gelio atveju neviršija 0,0025, o vidutinė nuokrypio vertė yra artima 0, tai leidžia konstatuoti, jog pateikta dozių registravimo koncepcija ir realizuota

dozimetriniu geliu funkcionalizuoto PPR jutiklio konstrukcija gali būti panaudota mažų dozių registravimui.

4.4 Plazmoninio dozimetrinio jutiklio dozimetrinis įvertis

Metodo jautris buvo įvertintas analizuojant dozės atsako signalo intensyvumo didžiausius pokyčius, registruojamus skirtingomis dozėmis apšvitintuose geliuose (70 pav. ir 71 pav.)



70 pav. PPR metodo dozimetrinis jautris VIPET geliui



71 pav. PPR metodo dozimetrinis jautris nPAG geliui

Nustatyta, kad PPR jutiklis su VIPET geliu yra jautresnis dozių registravimui, lyginant su PPR jutikliu su nPAG. Be to, būtina pabrėžti, kad nustatytas PPR metodo dozimetrinis jautris VIPET geliui 0,21 Gy⁻¹ buvo ~ 16 % didesnis už 5.1 skyriuje aptartų optinių metodų dozimetrinį jautrį (0,18 Gy⁻¹) bei literatūroje [58, 113] pateikiamas jautrio vertes, o nustatytas PPR metodo dozimetrinis jautris nPAG geliui (0,16 Gy⁻¹) buvo beveik dvigubai didesnis už kitais metodais nustatytą jautrį.

4.5. Mažiausios registruojamos dozės nustatymas

Vienas iš pagrindinių bet kokios matavimo sistemos ar jutiklio parametras yra jautrumas arba skyra – mažiausias galimas registruoti matuojamo dydžio pokytis. Norint nustatyti mažiausią registruojamą dozę su abiem naudojamais dozimetriniams geliais buvo atlikta serija eksperimentų. Tam buvo suformuota serija jutiklių, kurių dozimetrinio gelio sluoksnio storiai atitiko nustatytus optimaliausius. Paruošti dozimetrai buvo apšvitinti 100 keV spinduliuote. Dozių intervalas [0,1; 1] Gy, 0,1 Gy žingsnis. Visi dozimetrai buvo nuskaityti prieš apšvitą ir įvertintas jų atsakas – PPR sužadinimo šviesos kritimo/atspindžio kampas. Dėl dozimetriniame gelyje vykstančių liekamųjų polimerizacijos procesų visi dozimetrai buvo nuskaityti po ~20 valandų po apšvitos. Nuskaitymo rezultatai VIPET ir nPAG dozimetriniams geliams pateikti 72 pav.



72 pav. Dozimetrų su VIPET ir nPAG dozimetriniu geliu nuskaitymo rezultatai dozių intervale [0,1;1] Gy [A3]

Matyti, kad dozimetro su VIPET atsakas pakinta jau esant 0,1Gy sugertajai dozei, o dozių vertėms toliau didėjant, galima aiškiai stebėti atsako pokytį, kuris yra vienareikšmis. Iš gautų rezultatų galima teigti, kad jutikliai su VIPET dozimetriniu geliu, esant optimaliausiam dozimetrinio gelio sluoksnio storiui, gali registruoti dozes nuo 0,1 Gy su ne blogesne nei 0,1 Gy skyra.

Jutiklių su nPAG dozimetriniu geliu, atsakas pakinta esant 0,2 Gy sugertajai dozei, o dozių vertėms toliau didėjant galima aiškiai stebėti atsako pokytį, kuris yra vienareikšmis. Remiantis gautais rezultatais nPAG dozimetrinio jutiklio skyrą galima laikyti ne blogesne nei 0,1 Gy, dozei esant didesnei nei 0,2 Gy.

Šį rezultatų skirtumą tarp VIPET ir nPAG dozimetrinių gelių galima paaiškinti jau ankščiau aptartomis šių gelių savybėmis. nPAG gelis pasižymi didesniu fizikiniu ir optiniu tankiu, todėl nedideli atsako pokyčiai "pasislepia" po santykinai didele šviesos sklaida pačiame dozimetrinio gelio sluoksnyje. Kai tuo tarpu VIPET gelis, pasižymintis jautrumu ir matomai šviesai, yra jautresnis ir jonizuojančiai spinduliuotei bei iš gautų rezultatų galima teikti, jog pasižymi ir mažesne optinio signalo sklaida dozimetrinio gelio sluoksnyje.

Atlikus aprašytus eksperimentus ir jų rezultatų analizę matyti, jog matavimo rezultatai su naudotais jutikliais, pasižymi nedidele sklaida, siekiančia iki 5%. Taip pat galima teigti, jog dozimetrinis atsakas yra vienareikšmis, t.y. kinta proporcingai apšvitos dozei.

4.6. Dozimetrinių gelių laikinės charakteristikos

Dozimetriniuose geliuose polimerizacija vyksta ir nutraukus apšvitą dozimetrų nuskaitymą būtina atlikti praėjus vienodam laiko intervalui (norint palyginti kelis matavimus) arba įvertinti laikinę polimerizacijos priklausomybę.

Norint įvertinti laikinę polimerizacijos priklausomybė buvo atlikta serija matavimų. Apšvitos dozės parinktos 0,5; 1; 2; 5 Gy, norint padengti pagrindinį sukurtų jutiklių registruojamų dozių intervalą. Jutikliai buvo nuskaitomi, praėjus skirtingoms trukmėms po apšvitos pabaigos. Matavimai atlikti praėjus 1, 2, 5, 10 ir 15 minučių po apšvitos. Papildomai atliktas dar vienas matavimas praėjus 24 valandoms, baigus apšvitą. Šiems matavimams matavimo sistema buvo suderinta matuoti siaurame kritimo/atspindžio kampų intervale [30°;50°]. Tai yra būtina norint sutrumpinti matavimo laiką tiek, kad jo trukmė (4 s) būtų žymiai mažesnė nei vertinamoji trukmė. Gauti rezultatai grafiškai pateikti 73 pav. Matavimai buvo atskirai atlikti su abiem naudojamais dozimetriniais geliais. Dozimetrinio gelio sluoksnio storis parinktas optimaliausias (5µm), pagal ankstesnius eksperimentus.

Pateiktuose rezultatuose matyti, kad polimerizacija vyksta dar kurį laiką (apie 10 minučių) po apšvitos. Pastebėtina, kad paviršiaus plazmonų rezonanso stebėjimo kampas praktiškai nesikeičia 15 min. – 24 val. intervale po apšvitos ir VIPET ir nPAG dozimetriniams geliui.

Šie rezultatai leidžia pagrįstai atlikti dozimetrų nuskaitymą praėjus 24 valandoms po apšvitos ir galimai vėliau. Ši dozimetrų savybė gerai suderinama su praktiniu tokio dozių vertinimo metodo panaudojimu.



73 pav. Tamsinės polimerizacijos vertinimas laike jutikliui su nPAG (A) ir VIPET (B) dozimetrinio gelio sluoksniu [A3]

Tamsinės polimerizacijos procesų tyrimas skirtingo storio dozimetrinio gelio sluoksniuose.

Ankstesniuose skyriuose nagrinėti keletas skirtingų dozimetrinio gelio sluoksnių, ieškant didžiausią dinaminį ruožą turinčio sluoksnio storį. Šiuose rezultatuose matyti, jog nedidelėms dozėms registruoti tinkami ir plonesni (1-2 μ m) dozimetrinio gelio sluoksniai – mažinant jautriosios medžiagos kiekį, ir storesni (10-15 μ m) sluoksniai – supaprastinant sluoksnių formavimo metodiką. Norint papildomai įvertinti tamsinę polimerizaciją skirtingo storio dozimetrinio gelio sluoksniuose, buvo atlikta serija eksperimentų, kurių metu dozimetriniai jutikliai su skirtingais dozimetrinio gelio sluoksnio storiais buvo apšvitinami skirtingomis dozėmis (120 keV rentgeno spinduliuotė) ir realiu laiku stebimas jutiklio atsako pokytis. Apšvitos dozės parinktos santykinai rupiai (0,5, 1, 2, 5 Gy) bendrai priklausomybei įvertinti.

Kaip ir ankstesniuose eksperimentuose didžiausią įtaką skirtumui tarp dviejų dozimetrinių gelių (VIPET ir NPAG) turi skirtingas jų optinis tankis, ko pasekoje šiuose eksperimentuose net ir prie mažiausio dozimetrinio gelio sluoksnio storio (1 μm) polimerizacija išmatuojamai nustoja vykusi tik po 10 minučių po apšvitos.

4.7. Dozimetriniai matavimai realiu laiku

Iš atliktų eksperimentų matyti, kad, naudojant paviršiaus plazmonų rezonansu paremtus dozimetrus ir jiems nuskaityti skirtą sistemą, galima gauti laike atsikartojančius rezultatus. Vienas iš šio matavimo metodo taikymų, be jau aptartų, galėtų būti dozės matavimas realiu laiku. Tokiam matavimui matavimo sistema su dozimetru turėtų būti patalpinta spinduliuotės lauke.

Matavimams realiu laiku atlikti būtinas dinamiškas jutiklio atsakas, norint gerai aptikti apšvitos pradžios ir pabaigos laiko taškus, bei registruojamos dozės vertę apšvitos metu. Didžiausią dinaminį ruožą turi nPAG dozimetrinis gelis. Sluoksnio storis parinktas optimalus – 5 µm.

Dozimetras su sistema buvo patalpinti spinduliuotės lauke, kuo arčiau spinduliuotės lauko centro. Buvo pasirinktas $30^{\circ}-40^{\circ}$ laipsnių matavimo intervalas. Vieno matavimo trukmė ~2 s. Pasirinkta dozės galia – 1 Gy/min, patogesnei duomenų analizei. Bendra apšvitos trukmė tokių atveju – 300 s, o pilnutinė sugertoji dozė – 5 Gy. Eksperimentas kartotas su 5 jutikliais taikant tuos pačius apšvitos parametrus. Matavimai buvo tęsiami ir baigus apšvitą, duomenų palyginimui su ankstesniais matavimais susijusiais su laikiniais dozimetrų parametrais. Gauti pradiniais rezultatai grafiškai pavaizduoti 74 pav.



74 pav. Jutiklio atsako pokytis realiu laiku spinduliuotės lauke [A4]

Matyti, kad gauti rezultatai panašūs į anksčiau gautus rezultatus, susijusius su polimerizacijos procesų tąsa, nutraukus apšvitą. Tačiau pastebėtina, kad polimerizacijos procesai prasideda ne iškart pradėjus apšvitą, arba polimerizacijos sukelti optiniai dozimetrinio gelio pakitimai yra per menki, kad juos būtų galima užregistruoti naudojamu metodu. Nepaisant to, matyti, kad naudojant aptartą metodiką, galima stebėti, kaip kinta plazmoninio dozimetrinio jutiklio atsakas, bei įvertinti sugertąją dozę absoliučiomis vertėmis.

Tokie rezultatai rodo, kad sukurtus jutiklius ir jų nuskaitymo sistemą galima taikyti realaus laiko matavimams, o tai, kad naudotas dozimetrinis gelis, atitinka biologinio audinio savybes jonizuojančios spinduliuotės lauke, padaro šį metodą unikaliu.

IŠVADOS

1. Ištirtas apšvitos mažų energijų rentgeno fotonais poveikis polimerizacijos procesams nPAG ir VIPET dozimetriniuose geliuose, sudarytuose iš monomero ir tinkliklio (*N*,*N*-metilen-*bis*-akrilamido), bei išanalizuota šių procesų sąlygota gelių optinių bei paviršiaus struktūrų kaita. Nustatyta, kad 120 keV energijos pakanka polimerizacijos procesui inicijuoti. Matomi paviršiniai dozimetrinių gelių pokyčiai didėjant sugertajai dozei.

2. Matematinis modeliavimas ir eksperimentiniai matavimai, parodė, kad komercinių optinių informacijos laikmenų (CD, DVD, HD-DVD, Blu-ray) difrakcinių gardelių periodai ir gyliai tenkina paviršiaus plazmonų rezonanso sužadinimo sąlygas. Pasiūlyta ir įgyvendinta plazmoninio dozimetrinio jutiklio, koncepcija, įveiklinant dozimetriniais geliais funkcionalizuotas aptartas difrakcines struktūras mažos energijos (<250 keV) jonizuojančios spinduliuotės dozėms registruoti.

3. Sukurta specializuota atviro kodo principu veikianti dozimetrinių plazmoninių jutiklių nuskaitymo sistema, leidžianti registruoti plazmoninių dozimetrinių jutiklių atsako signalą kampinės moduliacijos režime, tiek realiu laiku, tiek atliekant jutiklio nuskaitymą po apšvitos. Sistemos kampinė skyra 0,1°; nuskaitymo dažnis - 0,25 Hz.

4. 5 μm storio gelio sluoksnis plazmoninio dozimetrinio jutiklio konstrukcijoje užtikrina plačiausią darbinių dozių ruožą su maksimalia išmatuojama 5,0 Gy doze nPAG ir VIPET geliams. Mažiausios išmatuojamos dozės vertė nPAG geliui - 0,2 Gy, o VIPET geliui - 0,1 Gy, esant dozės skyrai 0,1 Gy.

5. Dozių registravimo verifikacija klinikinėje aplinkoje parodė, kad lyginant PPR metodą su kitais žinomais registravimo metodais, dozės registravimo jautris mažų energijų fotonais apšvitintam nPAG geliui padidėjo nuo 0,09 Gy⁻¹ iki 0,16 Gy⁻¹, o VIPET geliui - nuo 0,18 Gy⁻¹ iki 0,21 Gy⁻¹, vykdant dozių registraciją iki 5 Gy.

LITERATŪRA

- Oldham, M., Siewerdsen, J. H., Kumar, S., Wong, J., & Jaffray, D. A. (2003). Optical-CT gel-dosimetry I: basic investigations. *Medical Physics*, 30(4), 623–634. https://doi.org/10.1118/1.1559835
- Hilts, M., Audet, C., Duzenli, C., & Jirasek, A. (2000). Polymer gel dosimetry using xray computed tomography: a feasibility study4. *Physics in Medicine and Biology*, 45(9), 2559–2571. https://doi.org/10.1088/0031-9155/45/9/309
- 3. Farhood, B., Geraily, G., & Abtahi, S. M. M. (2019). A systematic review of clinical applications of polymer gel dosimeters in radiotherapy. *Applied Radiation and Isotopes*, *143*, 47–59. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2018.08.018
- 4. Kretschmann, E., & Z. Raether, H. (1968). *Notizen: Radiative Decay of Non Radiative Surface Plasmons Excited by Light. Zeitschrift für Naturforschung A* (Vol. 23). https://doi.org/10.1515/zna-1968-1247
- 5. Otto, A. (1968). Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection. *Zeitschrift Für Physik A Hadrons and Nuclei*, 216(4), 398–410. https://doi.org/10.1007/BF01391532
- Homola, J., Yee, S. S., & Gauglitz, G. (1999). Surface plasmon resonance sensors: review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 54(1), 3–15. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0925-4005(98)00321-9
- Hinman, S., S. McKeating, K., & Cheng, Q. (2017). Surface Plasmon Resonance: Material and Interface Design for Universal Accessibility. Analytical Chemistry (Vol. 90). https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b04251
- Lertvachirapaiboon, C., Baba, A., Ekgasit, S., Shinbo, K., Kato, K., & Kaneko, F. (2017). Transmission surface plasmon resonance techniques and their potential biosensor applications. Biosensors and Bioelectronics (Vol. 99). https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.07.069
- Mann, P., Witte, M., Moser, T., Lang, C., Runz, A., Johnen, W., P Karger, C. (2017). 3D dosimetric validation of motion compensation concepts in radiotherapy using an anthropomorphic dynamic lung phantom. Physics in Medicine and Biology (Vol. 62). https://doi.org/10.1088/1361-6560/aa51b1
- Novotny, J., Spevacek, V., Dvorak, P., & Cechak, T. (2001). Energy and dose rate dependence of BANG-2 polymer-gel dosimeter. Medical Physics (Vol. 28). https://doi.org/10.1118/1.1414307
- 11. Abtahi, S. M., Zahmatkesh, M. H., & Khalafi, H. (2016). Investigation of an improved MAA-based polymer gel for thermal neutron dosimetry. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 307(2), 855–868. https://doi.org/10.1007/s10967-015-4469-7
- 12. Mijnheer, B., Beddar, S., Izewska, J., & Reft, C. (2013). In vivo dosimetry in external beam radiotherapy. *Medical Physics*, 40(7), 70903. https://doi.org/10.1118/1.4811216
- Kozicki, M., Jaszczak, M., Maras, P., Dudek, M., & Cłapa, M. (2017). On the development of a VIPAR in radiotherapy 3D polymer gel dosimeter. *Physics in Medicine and Biology*, 62(3), 986–1008. https://doi.org/10.1088/1361-6560/aa5089
- Chaikh, A., Gaudu, A., & Balosso, J. (2014). Monitoring methods for skin dose in interventional radiology. International Journalof Cancer Therapy and Oncology (Vol. 3). https://doi.org/10.14319/ijcto.0301.1

- Hill, R., Healy, B., Holloway, L., Kuncic, Z., Thwaites, D., & Baldock, C. (2014). Advances in kilovoltage x-ray beam dosimetry. *Physics in Medicine and Biology*, 59(6), R183–R231. https://doi.org/10.1088/0031-9155/59/6/r183
- International Atomic Energy Agency, "Development of procedures for in vivo dosimetry in radiotherapy," IAEA Human Health Report No. 8. (International Atomic Energy Agency, IAEA, Vienna, Austria, 2013).
- 17. Report of TG 62 of the Radiation Therapy Committee, "Diode in vivo dosimetry for patients receiving external beam radiation therapy," AAPM Report No. 87 (Medical Physics Publishing, Madison, WI, 2005).
- Jornet, N., Carrasco de Fez, P., Jurado, D., Ruiz, A., Eudaldo, T., & Ribas, M. (2004). *Comparison study of MOSFET detectors and diodes for entrance in vivo dosimetry in* 18 MV x-ray beams. Medical physics (Vol. 31). https://doi.org/10.1118/1.1785452
- A. DeWerd, L. J. Bartol, and S. D. Davis, "Thermoluminescent dosimetry," in Clinical Dosimetry Measurements in Radiotherapy, edited by D. Rogers and J. Cygler, Medical Physics Monograph No. 34 (Medical Physics, Madison, WI, 2009), Chap. 24, pp. 815– 840.
- Mobit, P. N., Nahum, A. E., & Mayles, P. (1998). A Monte Carlo study of the quality dependence factors of common TLD materials in photon and electron beams. *Physics in Medicine and Biology*, 43(8), 2015–2032. https://doi.org/10.1088/0031-9155/43/8/002
- Yukihara, E. G., & McKeever, S. W. S. (2008). Optically stimulated luminescence (OSL) dosimetry in medicine. *Physics in Medicine and Biology*, 53(20), R351–R379. https://doi.org/10.1088/0031-9155/53/20/r01
- Geber-Bergstrand, T., Bernhardsson, C., Christiansson, M., Mattsson, S., & Rääf, C. L. (2018). Optically stimulated luminescence (OSL) dosimetry in irradiated alumina substrates from mobile phone resistors. *Radiation and Environmental Biophysics*, 57(1), 69–75. https://doi.org/10.1007/s00411-017-0725-2
- 23. Al-Senan, R. M., & Hatab, M. R. (2011). Characteristics of an OSLD in the diagnostic energy range. *Medical Physics*, *38*(7), 4396–4405. https://doi.org/10.1118/1.3602456
- 24. A. Jursinic, "Changes in optical stimulated luminescent dosimeter (OSLD) dosimetric characteristics with accumulated dose," Med. Phys.37, 132–140 (2010).
- Pai, I. J. Das, J. F. Dempsey, K. L. Lam, T. J. LoSasso, A. J. Olch, J. R. Palta, L. E. Reinstein, D. Ritt, and E. E. Wilcox, "TG-69: Radiographic film for megavoltage beam dosimetry," Med. Phys. 34, 2228–2258 (2007).
- Niroomand-Rad, A., Blackwell, C. R., Coursey, B. M., Gall, K. P., Galvin, J. M., McLaughlin, W. L., ... Soares, C. G. (1998). Radiochromic film dosimetry: Recommendations of AAPM Radiation Therapy Committee Task Group 55. *Medical Physics*, 25(11), 2093–2115. https://doi.org/10.1118/1.598407
- 27. Devic, S., Seuntjens, J., Abdel-Rahman, W., Evans, M., Olivares, M., Podgorsak, E., ... Soares, C. (2006). Accurate skin dose measurements using radiochromic film in clinical applications. Medical physics (Vol. 33). https://doi.org/10.1118/1.2179169
- Baldock, C., De Deene, Y., Doran, S., Ibbott, G., Jirasek, A., Lepage, M., ... Schreiner, L. J. (2010). Polymer gel dosimetry. *Physics in Medicine and Biology*, 55(5), R1–R63. https://doi.org/10.1088/0031-9155/55/5/r01

- Khezerloo, D., Nedaie, H. A., Takavar, A., Zirak, A., Farhood, B., Movahedinejhad, H., ... Knuap, C. (2017). PRESAGE® as a solid 3-D radiation dosimeter: A review article. *Radiation Physics and Chemistry*, 141, 88–97. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.06.002
- Jirasek, A., Hilts, M., & McAuley, K. (2010). Polymer gel dosimeters with enhanced sensitivity for use in x-ray CT polymer gel dosimetry. Physics in medicine and biology (Vol. 55). https://doi.org/10.1088/0031-9155/55/18/002
- Adliene, D., Jakstas, K., & Vaiciunaite, N. (2014). Application of optical methods for dose evaluation in normoxic polyacrylamide gels irradiated at two different geometries. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment,* 741, 88–94. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nima.2013.12.057
- Adliene, D., Jakstas, K., Šeperienė, N., Laurikaitiene, J., & Čerapaitė-Trušinskienė, R. (2015). Application of Dose Gels in HDR Brachytherapy (Vol. 51). https://doi.org/10.1007/978-3-319-19387-8_178
- 33. Maitra, J., & Shukla, V. (2014). *Cross-linking in hydrogels a review. Am J Polym Sci* (Vol. 4).
- Jirasek, A., McAuley, K. B., & Lepage, M. (2009). How does the chemistry of polymer gel dosimeters affect their performance? *Journal of Physics: Conference Series*, 164, 12003. https://doi.org/10.1088/1742-6596/164/1/012003
- Okay, O. (2010). General Properties of Hydrogels BT Hydrogel Sensors and Actuators: Engineering and Technology. In G. Gerlach & K.-F. Arndt (Eds.) (pp. 1– 14). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-540-75645-3_1
- Watanabe, Y., Warmington, L., & Gopishankar, N. (2017). Three-dimensional radiation dosimetry using polymer gel and solid radiochromic polymer: From basics to clinical applications. *World Journal of Radiology*, 9(3), 112–125. https://doi.org/10.4329/wjr.v9.i3.112
- Schwenke, K. D. (1978). The Science and Technology of Gelatin. Herausgegeben von A. G. Ward u. A. Courts, XVI und 564 Seiten mit zahlreichen Abb. u. Tab., Academic Press London, New York, San Francisco 1977. Preis: 18,00 £; 39,50 \$. Food / Nahrung, 22(4), 444–445. https://doi.org/10.1002/food.19780220424
- 38. Anthony Hurley, C. (2019). *The development of normoxic polymer gel dosimetry using high resolution MRI.*
- 39. Huang, H., & M. Sorensen, C. (1996). *Shear effects during the gelation of aqueous gelatin. Physical review. E, Statistical physics, plasmas, fluids, and related interdisciplinary topics* (Vol. 53). https://doi.org/10.1103/PhysRevE.53.5075
- Mackie, A. R., Gunning, A. P., Ridout, M. J., & Morris, V. J. (1998). Gelation of gelatin observation in the bulk and at the air-water interface. *Biopolymers*, 46(4), 245– 252. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0282(19981005)46:4<245::AID-BIP6>3.0.CO;2-P
- 41. Jirasek, A., Hilts, M., Shaw, C., & Baxter, P. (2006). *Investigation of tetrakis hydroxymethyl phosphonium chloride as an antioxidant for use in x-ray computed tomography polyacrylamide gel dosimetry. Physics in medicine and biology* (Vol. 51). https://doi.org/10.1088/0031-9155/51/7/018

- Ratner, B., Hoffman, A., Schoen, F. J., & Lemons, J. E. (2004). An Introduction to Materials in Medicine. Biomaterials Science (Vol. 851). https://doi.org/10.1016/B978-012582460-6/50002-5
- Jirasek, A. I., Duzenli, C., Audet, C., & Eldridge, J. (2000). Characterization of monomer/crosslinker consumption and polymer formation observed in FT-Raman spectra of irradiated polyacrylamide gels. *Physics in Medicine and Biology*, 46(1), 151– 165. https://doi.org/10.1088/0031-9155/46/1/311
- 44. Sun, Y., Chmielewski, A. G., & Jądrowej, I. C. i T. (2017). *Applications of Ionizing Radiation in Materials Processing: Vol. 1.* Institute of Nuclear Chemistry and Technology. Retrieved from https://books.google.lt/books?id=K8pgtAEACAAJ
- 45. Vaiciunaite, N. And D. Adliene. Investigation of diffusion properties in proton irradiated polymer gels. *In 12th International Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (ISSFIT-12), Program and Abstracts.*
- 46. J. W. T. Spinks and R. J. Woods. Wiley, New York, 1964. xii + 477 pp. Illus. *Science*, *146*(3645), 760 LP-760. https://doi.org/10.1126/science.146.3645.760
- 47. Hurley, C., Venning, A., & Baldock, C. (2005). A study of a normoxic polymer gel dosimeter comprising methacrylic acid, gelatin and tetrakis (hydroxymethyl) phosphonium chloride (MAGAT). *Applied Radiation and Isotopes*, *63*(4), 443–456. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2005.03.014
- McAuley, K. B., & Nasr, A. T. (2013). Fundamentals of gel dosimeters. *Journal of Physics: Conference Series*, 444, 12001. https://doi.org/10.1088/1742-6596/444/1/012001
- 49. McAuley, K. B. (2006). Fundamentals of Polymer Gel Dosimeters. *Journal of Physics: Conference Series*, 56, 35–44. https://doi.org/10.1088/1742-6596/56/1/004
- 50. Vandecastele, J., & De Deene, Y. (2012). On the validity of 3D polymer gel dosimetry: II. Physico-chemical effects. Physics in medicine and biology (Vol. 58). https://doi.org/10.1088/0031-9155/58/1/43
- Seiffert, S., & Sprakel, J. (2012). Physical chemistry of supramolecular polymer networks. *Chemical Society Reviews*, 41(2), 909–930. https://doi.org/10.1039/C1CS15191F
- Watanabe, Y., & Kubo, H. (2011). A variable echo-number method for estimating in MRI-based polymer gel dosimetry. *Medical Physics*, 38(2), 975–982. https://doi.org/10.1118/1.3544659
- Brost, E., Senthilkumar, S., Warmington, L., & Watanabe, Y. (2016). SU-F-T-434: Development of a Fan-Beam Optical Scanner Using CMOS Array for Small Field Dosimetry. *Medical Physics*, 43(6Part19), 3563. https://doi.org/10.1118/1.4956619
- Jirasek, A., Rudko, D., & Wells, D. (2009). A prototype fan-beam optical CT scanner for polymer gel dosimetry. *Journal of Physics: Conference Series*, 164, 12025. https://doi.org/10.1088/1742-6596/164/1/012025
- 55. Abtahi, S. M., Aghamiri, S. M. R., Khalafi, H., & Rahmani, F. (2014). An investigation into the potential applicability of gel dosimeters for dosimetry in boron neutron capture therapy TT -. *Int-J-Radiat-Res*, *12*(2), 139–149. Retrieved from http://ijrr.com/article-1-1224-en.html
- 56. Senden, R. J., Jean, P. De, McAuley, K. B., & Schreiner, L. J. (2006). Polymer gel dosimeters with reduced toxicity: a preliminary investigation of the NMR and optical

dose–response using different monomers. *Physics in Medicine and Biology*, 51(14), 3301–3314. https://doi.org/10.1088/0031-9155/51/14/001

- Maryanski, M. J., Gore, J. C., Kennan, R. P., & Schulz, R. J. (1993). NMR relaxation enhancement in gels polymerized and cross-linked by ionizing radiation: A new approach to 3D dosimetry by MRI. *Magnetic Resonance Imaging*, *11*(2), 253–258. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0730-725X(93)90030-H
- Sedaghat, M., Bujold, R., & Lepage, M. (2011). Severe dose inaccuracies caused by an oxygen-antioxidant imbalance in normoxic polymer gel dosimeters. *Physics in Medicine and Biology*, 56(3), 601–625. https://doi.org/10.1088/0031-9155/56/3/006
- Maryañski, M. J., Zastavker, Y. Z., & Gore, J. C. (1996). Radiation dose distributions in three dimensions from tomographic optical density scanning of polymer gels: II. Optical properties of the BANG polymer gel. *Physics in Medicine and Biology*, 41(12), 2705–2717. https://doi.org/10.1088/0031-9155/41/12/010
- Mather, M. L., Whittaker, A. K., & Baldock, C. (2002). Ultrasound evaluation of polymer gel dosimeters. *Physics in Medicine and Biology*, 47(9), 1449–1458. https://doi.org/10.1088/0031-9155/47/9/302
- Fong, P. M., Keil, D. C., Does, M. D., & Gore, J. C. (2001). Polymer gels for magnetic resonance imaging of radiation dose distributions at normal room atmosphere. *Physics in Medicine and Biology*, 46(12), 3105–3113. https://doi.org/10.1088/0031-9155/46/12/303
- 62. Fernandes, J. P., Pastorello, B. F., de Araujo, D. B., & Baffa, O. (2008). Formaldehyde increases MAGIC gel dosimeter melting point and sensitivity. *Physics in Medicine and Biology*, *53*(4), N53–N58. https://doi.org/10.1088/0031-9155/53/4/n04
- Pavoni, J. F., & Baffa, O. (2012). An evaluation of dosimetric characteristics of MAGIC gel modified by adding formaldehyde (MAGIC-f). *Radiation Measurements*, 47(11), 1074–1082. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2012.10.004
- Hill, B., Bäck, S., Lepage, M., Simpson, J., Healy, B., & Baldock, C. (2003). Investigation and analysis of ferrous sulfate polyvinyl alcohol (PVA) gel dosimeter. Physics in medicine and biology (Vol. 47). https://doi.org/10.1088/0031-9155/47/23/309
- 65. Abtahi, M., & Sadeghi Abandansari, H. (2017). Polymer gel dosimeters with PVA–GA matrix. Australasian Physical & Engineering Sciences in Medicine (Vol. 40). https://doi.org/10.1007/s13246-017-0573-z
- 66. Cheng, H.-W., Ho, C.-J., Lee, C.-C., Tu, S.-J., Shih, B.-Y., & Chao, T.-C. (2011). Development of a novel optical CT employing a laser to create a collimated line-source with a flat-top intensity distribution. *Radiation Measurements*, *46*(12), 1932–1935. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2011.05.032
- Papadakis, A. E., Zacharakis, G., Maris, T. G., Ripoll, J., & Damilakis, J. (2010). A New Optical-CT Apparatus for 3-D Radiotherapy Dosimetry: Is Free Space Scanning Feasible? *IEEE Transactions on Medical Imaging*, 29(5), 1204–1212. https://doi.org/10.1109/TMI.2010.2044800
- 68. Wuu, C., & Xu, Y. (2011). 3-D dosimetry with optical CT scanning of polymer gels and radiochromic plastic dosimeter. Radiation Measurements RADIAT MEAS (Vol. 46). https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2011.06.010

- Sedaghat, M., Bujold, R., & Lepage, M. (2011). Investigating potential physicochemical errors in polymer gel dosimeters. *Physics in Medicine and Biology*, 56(18), 6083–6107. https://doi.org/10.1088/0031-9155/56/18/019
- Chiang, C.-M., Hsieh, B.-T., Cheng, K.-Y., Hsieh, L.-L., & Shieh, J.-I. (2013). An approach in exploring the fundamental dosimetric characteristics for a long shelf life irradiated acrylamide-based gel. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 298(2), 1435–1445.
- Vandecasteele, J., Ghysel, S., Baete, S. H., & De Deene, Y. (2011). Radio-physical properties of micelle leucodye 3D integrating gel dosimeters. *Physics in Medicine and Biology*, 56(3), 627–651. https://doi.org/10.1088/0031-9155/56/3/007
- Wuu, C., Schiff, P., Maryanski, M., Liu, T., Borzillary, S., & Weinberger, J. (2002). 3D Dosimetry Study of 188Re Liquid Balloon for Intravascular Brachytherapy Using BANG Polymer Gel Dosemeters. Radiation protection dosimetry (Vol. 99). https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a006817
- Trapp, J. V, Partridge, M., Hansen, V. N., Childs, P., Bedford, J., Warrington, A. P., ... Webb, S. (2004). The use of gel dosimetry for verification of electron and photon treatment plans in carcinoma of the scalp. *Physics in Medicine and Biology*, 49(9), 1625–1635. https://doi.org/10.1088/0031-9155/49/9/003
- 74. Gopishankar, N., Vivekanandhan, S., Kale, S. S., Rath, G. K., Senthilkumaran, S., Thulkar, S., ... Mahapatra, A. K. (2012). MAGAT gel and EBT2 film-based dosimetry for evaluating source plugging-based treatment plan in Gamma Knife stereotactic radiosurgery. *Journal of Applied Clinical Medical Physics*, 13(6), 46–61. https://doi.org/10.1120/jacmp.v13i6.3877
- 75. Moutsatsos, A., Petrokokkinos, L., Karaiskos, P., Papagiannis, P., Georgiou, E., Dardoufas, K., ... Seimenis, I. (2009). Gamma Knife output factor measurements using VIP polymer gel dosimetry. *Medical Physics*, 36(9Part1), 4277–4287. https://doi.org/10.1118/1.3183500
- 76. Novotný Jr., J., Dvo_ák, P., Sp_vá_ek, V., Tint_ra, J., Novotný, J., & _echák, T. (2002). Medical Application of 3-D Polymer Gel Dosemeter Evaluated by Nuclear Magnetic Resonance. *Radiation Protection Dosimetry*, 101(1–4), 399–402. https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a006010
- Gustavsson, H., Bäck, S. Å. J., Medin, J., Grusell, E., & Olsson, L. E. (2004). Linear energy transfer dependence of a normoxic polymer gel dosimeter investigated using proton beam absorbed dose measurements. *Physics in Medicine and Biology*, 49(17), 3847–3855. https://doi.org/10.1088/0031-9155/49/17/002
- Zeidan, O., Sriprisan, I., Lopatiuk-Tirpak, O., Kupelian, P., Meeks, S., Hsi, W., ... Maryanski, M. (2010). *Dosimetric evaluation of a novel polymer gel dosimeter for proton therapy. Medical physics* (Vol. 37). https://doi.org/10.1118/1.3388869
- 79. da Silveira, M. C., Sampaio, F. G. A., Petchevist, P. C. D., de Oliveira, A. L., & Almeida, A. de. (2011). Mycosis Fungoides electron beam absorbed dose distribution using Fricke xylenol gel dosimetry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 269(24), 3137–3140. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nimb.2011.04.100
- Pianoschi, T. A., Alva, M., Santanna, M., Baffa, O., & Nicolucci, P. (2010). MAGICfgel dosimetry for clinical electron beam. *Journal of Physics: Conference Series*, 250, 12037. https://doi.org/10.1088/1742-6596/250/1/012037

- Bartesaghi, G., Burian, J., Gambarini, G., Marek, M., Negri, A., & Viererbl, L. (2009). Evaluation of all dose components in the LVR-15 reactor epithermal neutron beam using Fricke gel dosimeter layers. Applied radiation and isotopes : including data, instrumentation and methods for use in agriculture, industry and medicine (Vol. 67). https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2009.03.049
- Gambarini, G., Bartesaghi, G., Burian, J., Carrara, M., Marek, M., Negri, A., ... Viererbl, L. (2010). Fast-neutron dose evaluation in BNCT with Fricke gel layer detectors. *Radiation Measurements*, 45(10), 1398–1401. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2010.05.004
- 83. Uusi-Simola, J., Heikkinen, S., Kotiluoto, P., Serén, T., Seppälä, T., Auterinen, I., & Savolainen, S. (2007). MAGIC polymer gel for dosimetric verification in boron neutron capture therapy. *Journal of Applied Clinical Medical Physics*, 8(2), 114–123.
- 84. De Deene, Y., De Wagter, C., Van Duyse, B., Derycke, S., De Neve, W., & Achten, E. (1998). Three-dimensional dosimetry using polymer gel and magnetic resonance imaging applied to the verification of conformal radiation therapy in head-and-neck cancer. *Radiotherapy and Oncology*, 48(3), 283–291. https://doi.org/10.1016/S0167-8140(98)00087-5
- Haraldsson, P., Bäck, S. A., Magnusson, P., & Olsson, L. E. (2000). Dose response characteristics and basic dose distribution data for a polymerization-based dosemeter gel evaluated using MR. *The British Journal of Radiology*, 73(865), 58–65. https://doi.org/10.1259/bjr.73.865.10721321
- 86. De Deene, Y., De Wagter, C., Van Duyse, B., Derycke, S., Mersseman, B., De Gersem, W., ... De Neve, W. (2000). Validation of MR-based polymer gel dosimetry as a preclinical three-dimensional verification tool in conformal radiotherapy. *Magnetic Resonance in Medicine*, 43(1), 116–125. https://doi.org/10.1002/(SICI)1522-2594(200001)43:1<116::AID-MRM14>3.0.CO;2-5
- Pappas, E., Seimenis, I., Angelopoulos, A., Georgolopoulou, P., Kamariotaki-Paparigopoulou, M., Maris, T., ... Vlachos, L. (2001). Narrow stereotactic beam profile measurements usingN-vinylpyrrolidone based polymer gels and magnetic resonance imaging. *Physics in Medicine and Biology*, 46(3), 783–797. https://doi.org/10.1088/0031-9155/46/3/313
- Ibbott, G., Maryanski, M., Eastman, P., D. Holcomb, S., Zhang, Y., G. Avison, R., ... C. Gore, J. (1997). *Three-dimensional visualization and measurement of conformal dose distributions using magnetic resonance imaging of BANG polymer gel dosimeters*. *International journal of radiation oncology, biology, physics* (Vol. 38). https://doi.org/10.1016/0360-3016(95)97785-Y
- Grebe, G., Pfaender, M., Roll, M., Lüdemann, L., & Wurm, R. (2001). Dynamic arc radiosurgery and radiotherapy: Commissioning and verification of dose distributions. International journal of radiation oncology, biology, physics (Vol. 49). https://doi.org/10.1016/S0360-3016(01)01436-5
- Ramm, U., Weber, U., Bock, M., Krämer, M., Bankamp, A., Damrau, M., ... Kraft, G. (2000). Three-dimensional BANGTMgel dosimetry in conformal carbon ion radiotherapy. *Physics in Medicine and Biology*, 45(9), N95–N102. https://doi.org/10.1088/0031-9155/45/9/401
- 91. Baldock, C., Lepage, M., Bäck, S. Å. J., Murry, P. J., Jayasekera, P. M., Porter, D., & Kron, T. (2001). Dose resolution in radiotherapy polymer gel dosimetry: effect of echo

spacing in MRI pulse sequence. *Physics in Medicine and Biology*, 46(2), 449–460. https://doi.org/10.1088/0031-9155/46/2/312

- 92. Trapp, J. V, Bäck, S. Å. J., Lepage, M., Michael, G., & Baldock, C. (2001). An experimental study of the dose response of polymer gel dosimeters imaged with x-ray computed tomography. *Physics in Medicine and Biology*, 46(11), 2939–2951. https://doi.org/10.1088/0031-9155/46/11/312
- Jirasek, A., Hilts, M., & McAuley, K. (2010). Polymer gel dosimeters with enhanced sensitivity for use in x-ray CT polymer gel dosimetry. Physics in medicine and biology (Vol. 55). https://doi.org/10.1088/0031-9155/55/18/002
- 94. Kipouros, P., Pappas, E., Baras, P., Hatzipanayoti, D., Karaiskos, P., Sakelliou, L., ... Seimenis, I. (2001). Wide dynamic dose range of VIPAR polymer gel dosimetry. *Physics in Medicine and Biology*, 46(8), 2143–2159. https://doi.org/10.1088/0031-9155/46/8/308
- Kozicki, M., Jaszczak, M., Maras, P., Dudek, M., & Cłapa, M. (2017). On the development of a VIPARndradiotherapy 3D polymer gel dosimeter. *Physics in Medicine and Biology*, 62(3), 986–1008. https://doi.org/10.1088/1361-6560/aa5089
- 96. Deene, Y. De, Vergote, K., Claeys, C., & Wagter, C. De. (2006). The fundamental radiation properties of normoxic polymer gel dosimeters: a comparison between a methacrylic acid based gel and acrylamide based gels. *Physics in Medicine and Biology*, 51(3), 653–673. https://doi.org/10.1088/0031-9155/51/3/012
- 97. Abtahi, S. M., Aghamiri, S. M. R., & Khalafi, H. (2014). Optical and MRI investigations of an optimized acrylamide-based polymer gel dosimeter. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 300(1), 287–301. https://doi.org/10.1007/s10967-014-2983-7
- 98. Deene, Y. De. (2004). Essential characteristics of polymer gel dosimeters. *Journal of Physics: Conference Series*, *3*, 34–57. https://doi.org/10.1088/1742-6596/3/1/006
- Baldock, C., Burford, R. P., Billingham, N., Wagner, G. S., Patval, S., Badawi, R. D., & Keevil, S. F. (1998). Experimental procedure for the manufacture and calibration of polyacrylamide gel (PAG) for magnetic resonance imaging (MRI) radiation dosimetry. *Physics in Medicine and Biology*, *43*(3), 695–702. https://doi.org/10.1088/0031-9155/43/3/019
- 100. Baldock C, Burford R, Billingham N, Cohen D, Keevil S. Polymer gel composition in magnetic resonance imaging dosimetry. Med Phys 1996;23:1070.
- 101. Maryanski, M. J., Audet, C., & Gore, J. C. (1997). No Title. *Physics in Medicine and Biology*, 42(2), 303–311. https://doi.org/10.1088/0031-9155/42/2/004
- 102. Audet C, Duzenli C, Kwa W, Tsang V, Mackay A. An example of MRI polymer gel dosimetry applied to 3-D conformal radiotherapy. Med Phys 1996;23:803.
- 103. Pourfallah, T. A., Allahverdi, M., & Zahmatkesh, M. H. (2012). Evaluation of the Effects of Inhomogeneities on Dose Profiles Using Polymer Gel Dosimeter and Monte Carlo Simulation in Gamma Knife. *Iranian Journal of Medical Physics*, 9(1), 1–8. https://doi.org/10.22038/ijmp.2012.321
- 104. Brindha, S., Venning, A. J., Hill, B., & Baldock, C. (2004). Experimental study of attenuation properties of normoxic polymer gel dosimeters. *Physics in Medicine and Biology*, 49(20), N353–N361. https://doi.org/10.1088/0031-9155/49/20/n01

- 105. Hill, B., Venning, A., & Baldock, C. (2005). The dose response of normoxic polymer gel dosimeters measured using X-ray CT. *The British Journal of Radiology*, 78(931), 623–630. https://doi.org/10.1259/bjr/46029447
- 106. Sellakumar, P., & James Jebaseelan Samuel, E. (2010). Study on energy dependence of PAGAT polymer gel dosimeter evaluated using X-Ray CT. *Radiation Measurements*, 45(1), 92–97. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2009.11.003
- 107. Shih, T.-Y., Yen, T.-H., Liu, Y.-L., Luzhbin, D., & Wu, J. (2017). Evaluation of characteristics of high-energy electron beams using N-isopropyl-acrylamide gel dosimeter. *Radiation Physics and Chemistry*, 140, 379–382. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.02.022
- 108. Zehtabian, M., Faghihi, R., Zahmatkesh, M. H., Meigooni, A. S., Mosleh-Shirazi, M., Mehdizadeh, S., ... Bagheri, S. (2012). *Investigation of the dose rate dependency of the PAGAT gel dosimeter at low dose rates. Radiation Measurements* (Vol. 47). https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2011.11.002
- 109. Farajollahi, A., Pak, F., Horsfield, M., & Myabi, Z. (2014). *The basic radiation properties of the N-isopropylacrylamide based polymer gel dosimeter. Iranian Journal of Radiation Research* (Vol. 12).
- 110. Waldenberg, C., Karlsson Hauer, A., Gustafsson, C., & Ceberg, S. (2017). Dose integration and dose rate characteristics of a NiPAM polymer gel MRI dosimeter system. *Journal of Physics: Conference Series*, 847, 12063. https://doi.org/10.1088/1742-6596/847/1/012063
- 111. Ibbott, G. S. (2004). Applications of gel dosimetry. *Journal of Physics: Conference Series*, *3*, 58–77. https://doi.org/10.1088/1742-6596/3/1/007
- 112. Pantelis, E., Karlis, A. K., Kozicki, M., Papagiannis, P., Sakelliou, L., & Rosiak, J. M. (2004). Polymer gel water equivalence and relative energy response with emphasis on low photon energy dosimetry in brachytherapy. *Physics in Medicine and Biology*, 49(15), 3495–3514. https://doi.org/10.1088/0031-9155/49/15/013
- 113. Venning, A. J., Nitschke, K. N., Keall, P. J., & Baldock, C. (2005). Radiological properties of normoxic polymer gel dosimeters. *Medical Physics*, 32(4), 1047–1053. https://doi.org/10.1118/1.1881812
- 114. Sathiyaraj, P., & Sathiyaraj, S. (2018). Dose rate and energy dependence study of methacrylic acid gelatin tetrakis (hydroxymethyl) phosphonium chloride gel with flattened and unflattened photon beams. Journal of cancer research and therapeutics (Vol. 14). https://doi.org/10.4103/0973-1482.191033
- 115. Adinehvand, K., Zahmatkesh, M. H., Aghamiri, M. R., Akhlaghpour, S., & Bagheri, S. (2008). Verification of dose rate and energy dependence of MAGICA polymer gel dosimeter with electron beams TT -. *Int-J-Radiat-Res*, 6(1), 31–36. Retrieved from http://ijrr.com/article-1-376-en.html
- 116. Farhood, B., Geraily, G., Abtahi, S. M. M., Ghorbani, M., & Mehdikhani, M. (2018). Evaluation of dose rate and photon energy dependence of PASSAG polymer gel dosimeter. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, *317*(2), 1041–1050. https://doi.org/10.1007/s10967-018-5940-z
- 117. Wood, R. W. (1902). On a Remarkable Case of Uneven Distribution of Light in a Diffraction Grating Spectrum. *Proceedings of the Physical Society of London*, 18(1), 269–275. https://doi.org/10.1088/1478-7814/18/1/325

- 118. Liedberg, B., Nylander, C., & Lunström, I. (1983). Surface plasmon resonance for gas detection and biosensing. *Sensors and Actuators*, 4, 299–304. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0250-6874(83)85036-7
- 119. Šípová, H., & Homola, J. (2013). Surface plasmon resonance sensing of nucleic acids: A review. Analytica Chimica Acta, 773, 9–23. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.12.040
- 120. Piliarik, M., Párová, L., & Homola, J. (2009). High-throughput SPR sensor for food safety. *Biosensors and Bioelectronics*, 24(5), 1399–1404. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.bios.2008.08.012
- 121. Homola, J. (2008). Surface Plasmon Resonance Sensors for Detection of Chemical and Biological Species. *Chemical Reviews*, 108(2), 462–493. https://doi.org/10.1021/cr068107d
- 122. Schasfoort, R. B. M. (2017). *Handbook of Surface Plasmon Resonance*. The Royal Society of Chemistry. https://doi.org/10.1039/9781788010283
- 123. Fung, M.-K., Li, Y.-Q., & Liao, L.-S. (2016). Tandem Organic Light-Emitting Diodes. *Advanced Materials*, 28(47), 10381–10408. https://doi.org/10.1002/adma.201601737
- 124. Maystre, D. (2012). Theory of Wood's Anomalies BT Plasmonics: From Basics to Advanced Topics. In S. Enoch & N. Bonod (Eds.) (pp. 39–83). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-28079-5_2
- 125. Homola, J. (2006). Surface Plasmon Resonance Based Sensors (Vol. 4). https://doi.org/10.1007/b100321
- 126. Lavers, C. R., & Wilkinson, J. S. (1994). A waveguide-coupled surface-plasmon sensor for an aqueous environment. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 22(1), 75–81. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0925-4005(94)01260-1
- 127. A Willets, K., & P Van Duyne, R. (2007). Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. Annual review of physical chemistry (Vol. 58). https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.58.032806.104607
- 128. Mock, J. J., Hill, R. T., Tsai, Y.-J., Chilkoti, A., & Smith, D. R. (2012). Probing dynamically tunable localized surface plasmon resonances of film-coupled nanoparticles by evanescent wave excitation. *Nano Letters*, *12*(4), 1757–1764. https://doi.org/10.1021/nl204596h
- 129. Kukanskis, K., Elkind, J., Melendez, J., Murphy, T., Miller, G., & Garner, H. (1999). Detection of DNA Hybridization Using the TISPR-1 Surface Plasmon Resonance Biosensor. *Analytical Biochemistry*, 274(1), 7–17. https://doi.org/https://doi.org/10.1006/abio.1999.4241
- 130. Kano, H., & Knoll, W. (2000). A scanning microscope employing localized surfaceplasmon-polaritons as a sensing probe. *Optics Communications*, *182*(1), 11–15. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0030-4018(00)00794-X
- 131. Sepúlveda, B., Calle, A., Lechuga, L. M., & Armelles, G. (2006). Highly sensitive detection of biomolecules with the magneto-optic surface-plasmon-resonance sensor. *Optics Letters*, 31(8), 1085–1087. https://doi.org/10.1364/OL.31.001085
- 132. Nelson, B. P., Frutos, A. G., Brockman, J. M., & Corn, R. M. (1999). Near-Infrared Surface Plasmon Resonance Measurements of Ultrathin Films. 1. Angle Shift and SPR Imaging Experiments. *Analytical Chemistry*, 71(18), 3928–3934. https://doi.org/10.1021/ac990517x

- 133. Jordan, C. E., & Corn, R. M. (1997). Surface Plasmon Resonance Imaging Measurements of Electrostatic Biopolymer Adsorption onto Chemically Modified Gold Surfaces. Analytical Chemistry, 69(7), 1449–1456. https://doi.org/10.1021/ac961012z
- 134. Fu, E., Foley, J., & Yager, P. (2003). Wavelength-tunable surface plasmon resonance microscope. *Review of Scientific Instruments*, 74(6), 3182–3184. https://doi.org/10.1063/1.1574603
- 135. Wark, A. W., Lee, H. J., & Corn, R. M. (2005). Long-Range Surface Plasmon Resonance Imaging for Bioaffinity Sensors. *Analytical Chemistry*, 77(13), 3904–3907. https://doi.org/10.1021/ac050402v
- 136. Zybin, A., Grunwald, C., Mirsky, V. M., Kuhlmann, J., Wolfbeis, O. S., & Niemax, K. (2005). Double-Wavelength Technique for Surface Plasmon Resonance Measurements: Basic Concept and Applications for Single Sensors and Two-Dimensional Sensor Arrays. *Analytical Chemistry*, 77(8), 2393–2399. https://doi.org/10.1021/ac048156v
- 137. Shumaker-Parry, J. S., & Campbell, C. T. (2004). Quantitative Methods for Spatially Resolved Adsorption/Desorption Measurements in Real Time by Surface Plasmon Resonance Microscopy. *Analytical Chemistry*, 76(4), 907–917. https://doi.org/10.1021/ac034962a
- 138. Shumaker-Parry, J. S., Aebersold, R., & Campbell, C. T. (2004). Parallel, Quantitative Measurement of Protein Binding to a 120-Element Double-Stranded DNA Array in Real Time Using Surface Plasmon Resonance Microscopy. *Analytical Chemistry*, 76(7), 2071–2082. https://doi.org/10.1021/ac035159j
- 139. Campbell, C. T., & Kim, G. (2007). SPR microscopy and its applications to high-throughput analyses of biomolecular binding events and their kinetics. *Biomaterials*, 28(15), 2380–2392. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.01.047
- 140. Piliarik, M., Vaisocherová, H., & Homola, J. (2005). A new surface plasmon resonance sensor for high-throughput screening applications. *Biosensors and Bioelectronics*, 20(10), 2104–2110. https://doi.org/10.1016/j.bios.2004.09.025
- 141. Homola, J., Vaisocherová, H., Dostálek, J., & Piliarik, M. (2005). Multi-analyte surface plasmon resonance biosensing. *Methods*, 37(1), 26–36. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ymeth.2005.05.003
- 142. Sjoelander, S., & Urbaniczky, C. (1991). Integrated fluid handling system for biomolecular interaction analysis. *Analytical Chemistry*, 63(20), 2338–2345. https://doi.org/10.1021/ac00020a025
- 143. Johnsson, B., Löfås, S., Lindquist, G., Edström, Å., Hillgren, R.-M. M., & Hansson, A. (1995). Comparison of methods for immobilization to carboxymethyl dextran sensor surfaces by analysis of the specific activity of monoclonal antibodies. *Journal of Molecular Recognition*, 8(1-2), 125–131. https://doi.org/10.1002/jmr.300080122
- 144. Thirstrup, C., Zong, W., Borre, M., Neff, H., Pedersen, H. C., & Holzhüter, G. (2004). *Diffractive optical coupling element for surface plasmon resonance sensors. Sensors and Actuators B: Chemical* (Vol. 100). https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.01.010
- 145. Pedersen, H. C., & Thirstrup, C. (2004). Design of near-field holographic optical elements by grating matching . *Applied Optics* .
- 146. Dyr, J. E., Ryšavá, J., Suttnar, J., Homola, J., & Tobiška, P. (2001). Optical sensing of the initial stages in the growth and development of fibrin clot. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 74(1), 69–73. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00713-9

- 147. Melendez, J., Carr, R., Bartholomew, D. U., Kukanskis, K., Elkind, J., Yee, S., ... Woodbury, R. (1996). A commercial solution for surface plasmon sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 35(1), 212–216. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0925-4005(97)80057-3
- 148. Quinn, J. G., O'Neill, S., Doyle, A., McAtamney, C., Diamond, D., MacCraith, B. D., & O'Kennedy, R. (2000). Development and Application of Surface Plasmon Resonance-Based Biosensors for the Detection of Cell–Ligand Interactions. *Analytical Biochemistry*, 281(2), 135–143. https://doi.org/https://doi.org/10.1006/abio.2000.4564
- 149. Naimushin, A. N., Soelberg, S. D., Bartholomew, D. U., Elkind, J. L., & Furlong, C. E. (2003). A portable surface plasmon resonance (SPR) sensor system with temperature regulation. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 96(1), 253–260. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00533-1
- 150. Kawazumi, H., Gobi, K. V., Ogino, K., Maeda, H., & Miura, N. (2005). Compact surface plasmon resonance (SPR) immunosensor using multichannel for simultaneous detection of small molecule compounds. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 108(1), 791–796. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.11.069
- 151. Chinowsky, T. M., Soelberg, S. D., Baker, P., Swanson, N. R., Kauffman, P., Mactutis, A., ... Furlong, C. E. (2007). Portable 24-analyte surface plasmon resonance instruments for rapid, versatile biodetection. *Biosensors and Bioelectronics*, 22(9), 2268–2275. https://doi.org/10.1016/j.bios.2006.11.026
- 152. Nikitin, P. I., Beloglazov, A. A., Kochergin, V. E., Valeiko, M. V, & Ksenevich, T. I. (1999). Surface plasmon resonance interferometry for biological and chemical sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 54(1), 43–50. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0925-4005(98)00325-6
- 153. Nikitin, P., Grigorenko, A. N., Beloglazov, A. A., Valeiko, M. V, Savchuk, A. I., Savchuk, O. A., ... Salzer, R. (2000). Surface plasmon resonance interferometry for micro-array biosensing. Sensors and Actuators A: Physical (Vol. 85). https://doi.org/10.1016/S0924-4247(00)00386-1
- 154. Notcovich, A. G., Zhuk, V., & Lipson, S. G. (2000). Surface plasmon resonance phase imaging. *Applied Physics Letters*, 76(13), 1665–1667. https://doi.org/10.1063/1.126129
- 155. Wu, C.-M., Jian, Z.-C., Joe, S.-F., & Chang, L.-B. (2003). High-sensitivity sensor based on surface plasmon resonance and heterodyne interferometry. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 92(1), 133–136. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00157-6
- 156. Naraoka, R., & Kajikawa, K. (2005). Phase detection of surface plasmon resonance using rotating analyzer method. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *107*(2), 952–956. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.12.044
- 157. Ho, H. P., Lam, W. W., & Wu, S. Y. (2002). Surface plasmon resonance sensor based on the measurement of differential phase. *Review of Scientific Instruments*, 73(10), 3534–3539. https://doi.org/10.1063/1.1502016
- 158. Wu, S. Y., Ho, H. P., Law, W. C., Lin, C., & Kong, S. K. (2004). Highly sensitive differential phase-sensitive surface plasmon resonance biosensor based on the Mach– Zehnder configuration. *Optics Letters*, 29(20), 2378–2380. https://doi.org/10.1364/OL.29.002378
- 159. Ho, H. P., Law, W. C., Wu, S. Y., Lin, C., & Kong, S. K. (2005). Real-time optical biosensor based on differential phase measurement of surface plasmon resonance.

Biosensors and Bioelectronics, 20(10), 2177–2180. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.bios.2004.09.011

- 160. Brockman, J. M., & Ferńndez, S. M. (2001). Grating-coupled surface plasmon resonance for rapid, label-free, array-based sensing. American Laboratory (Vol. 33).
- 161. Dostálek, J., Homola, J., & Miler, M. (2005). Rich information format surface plasmon resonance biosensor based on array of diffraction gratings. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 107(1), 154–161. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.08.033
- 162. Taylor, A. D., Ladd, J., Homola, J., & Jiang, S. (2008). Surface Plasmon Resonance (SPR) Sensors for the Detection of Bacterial Pathogens BT - Principles of Bacterial Detection: Biosensors, Recognition Receptors and Microsystems. In M. Zourob, S. Elwary, & A. Turner (Eds.) (pp. 83–108). New York, NY: Springer New York. https://doi.org/10.1007/978-0-387-75113-9_5
- 163. Huang, C. J., Dostalek, J., & Knoll, W. (2010). Optimization of layer structure supporting long range surface plasmons for surface plasmon-enhanced fluorescence spectroscopy biosensors. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 28(1), 66–72. https://doi.org/10.1116/1.3271336
- 164. Unfricht, D. W., Colpitts, S. L., Fernandez, S. M., & Lynes, M. A. (2005). Gratingcoupled surface plasmon resonance: A cell and protein microarray platform. *PROTEOMICS*, 5(17), 4432–4442. https://doi.org/10.1002/pmic.200401314
- 165. van Gent, J., Lambeck, P. V, Kreuwel, H. J. M., Gerritsma, G. J., Sudhölter, E. J. R., Reinhoudt, D. N., & Popma, T. J. A. (1990). Optimization of a chemooptical surface plasmon resonance basedsensor. *Applied Optics*, 29(19), 2843–2849. https://doi.org/10.1364/AO.29.002843
- 166. Jorgenson, R. C., & Yee, S. S. (1993). A fiber-optic chemical sensor based on surface plasmon resonance. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 12(3), 213–220. https://doi.org/10.1016/0925-4005(93)80021-3
- 167. Homola, J. (1995). Optical fiber sensor based on surface plasmon excitation. Sensors and Actuators B: Chemical, 29(1), 401–405. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0925-4005(95)01714-3
- 168. Slavik, R., Homola, J., & Ctyroky, J. (1998). Miniaturization of fiber optic surface plasmon resonance sensor. Sensors and Actuators B: Chemical (Vol. 51). https://doi.org/10.1016/S0925-4005(98)00205-6
- Chiu, M.-H., Wang, S.-F., & Chang, R.-S. (2005). D-type fiber biosensor based on surface-plasmon resonance technology and heterodyne interferometry. *Optics Letters*, 30(3), 233–235. https://doi.org/10.1364/OL.30.000233
- 170. Tsai, W.-H., Tsao, Y.-C., Lin, H.-Y., & Sheu, B.-C. (2005). Cross-point analysis for a multimode fiber sensor based on surface plasmon resonance. *Optics Letters*, 30(17), 2209–2211. https://doi.org/10.1364/OL.30.002209
- 171. Mouvet, C., Harris, R. D., Maciag, C., Luff, B. J., Wilkinson, J. S., Piehler, J., ... Ismail, G. (1997). Determination of simazine in water samples by waveguide surface plasmon resonance. *Analytica Chimica Acta*, 338(1), 109–117. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0003-2670(96)00443-6
- 172. Harris, R. D., Luff, B. J., Wilkinson, J. S., Piehler, J., Brecht, A., Gauglitz, G., & Abuknesha, R. A. (1999). Integrated optical surface plasmon resonance immunoprobe for simazine detection. *Biosensors and Bioelectronics*, 14(4), 377–386. https://doi.org/10.1016/S0956-5663(99)00014-7

- 173. Harris, R. D., & Wilkinson, J. (1995). Waveguide Surface Plasmon Resonance Sensors, Sensors and Actuators B, 29, 261-267. Sensors and Actuators B: Chemical (Vol. 29). https://doi.org/10.1016/0925-4005(95)01692-9
- 174. Čtyrok, J., Abdelmalek, F., Ecke, W., & Usbeck, K. (1999). Modelling of the surface plasmon resonance waveguide sensor with Bragg grating. *Optical and Quantum Electronics*, *31*(9), 927–941. https://doi.org/10.1023/A:1006930412723
- 175. Knoll, W. (1998). INTERFACES AND THIN FILMS AS SEEN BY BOUND ELECTROMAGNETIC WAVES. Annual Review of Physical Chemistry, 49(1), 569– 638. https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.49.1.569
- 176. Baba, A., Aoki, N., Shinbo, K., Kato, K., & Kaneko, F. (2011). Grating-Coupled Surface Plasmon Enhanced Short-Circuit Current in Organic Thin-Film Photovoltaic Cells. ACS Applied Materials & Interfaces, 3(6), 2080–2084. https://doi.org/10.1021/am200304x
- 177. Baba, A., Wakatsuki, K., Shinbo, K., Kato, K., & Kaneko, F. (2011). Increased shortcircuit current in grating-coupled surface plasmon resonance field-enhanced dyesensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 21(41), 16436–16441. https://doi.org/10.1039/C1JM12935J
- 178. Lertvachirapaiboon, C., Yamazaki, R., Pienpinijtham, P., Baba, A., Ekgasit, S., Thammacharoen, C., ... Kaneko, F. (2012). Solution-based fabrication of gold grating film for use as a surface plasmon resonance sensor chip. Sensors and Actuators B Chemical (Vol. 173). https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.07.003
- 179. Singh, B. K., & Hillier, A. C. (2006). Surface Plasmon Resonance Imaging of Biomolecular Interactions on a Grating-Based Sensor Array. *Analytical Chemistry*, 78(6), 2009–2018. https://doi.org/10.1021/ac0519209
- 180. Singh, B. K., & Hillier, A. C. (2006). Grating-Coupler Assisted Infrared Reflection Absorption Spectroscopy for the Characterization of Organic Thin Films. *Analytical Chemistry*, 78(20), 7335–7340. https://doi.org/10.1021/ac061191c
- 181. Sun, Y., Sun, S., Wu, M., Gao, S., & Cao, J. (2018). Refractive index sensing using the metal layer in DVD-R discs. *RSC Advances*, 8(48), 27423–27428. https://doi.org/10.1039/C8RA03191F
- 182. Zhang, J., Khan, I., Zhang, Q., Liu, X., Dostalek, J., Liedberg, B., & Wang, Y. (2018). Lipopolysaccharides detection on a grating-coupled surface plasmon resonance smartphone biosensor. *Biosensors and Bioelectronics*, 99, 312–317. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.07.048
- 183. Ebbesen, T. W., Lezec, H. J., Ghaemi, H. F., Thio, T., & Wolff, P. A. (1998). Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays. *Nature*, 391(6668), 667–669. https://doi.org/10.1038/35570
- 184. Thio, T., Ghaemi, H. F., Lezec, H. J., Wolff, P. A., & Ebbesen, T. W. (1999). Surfaceplasmon-enhanced transmission through hole arrays in Cr films. *Journal of the Optical Society of America B*, 16(10), 1743–1748. https://doi.org/10.1364/JOSAB.16.001743
- 185. Brolo, A. G., Gordon, R., Leathem, B., & Kavanagh, K. L. (2004). Surface Plasmon Sensor Based on the Enhanced Light Transmission through Arrays of Nanoholes in Gold Films. *Langmuir*, 20(12), 4813–4815. https://doi.org/10.1021/la0493621
- 186. Zhang, X., Ye, S., Zhang, X., Li, Z., Wu, S., Zhang, J., ... Yang, B. (2013). Panchromatic plasmonic color patterns: from embedded Ag nanohole arrays to elevated

Ag nanohole arrays. *Journal of Materials Chemistry C*, *1*(5), 933–940. https://doi.org/10.1039/C2TC00013J

- 187. Singh, B. K., & Hillier, A. C. (2008). Surface Plasmon Resonance Enhanced Transmission of Light through Gold-Coated Diffraction Gratings. *Analytical Chemistry*, 80(10), 3803–3810. https://doi.org/10.1021/ac800045a
- 188. Yeh, W.-H., Petefish, J. W., & Hillier, A. C. (2012). Resonance Quenching and Guided Modes Arising from the Coupling of Surface Plasmons with a Molecular Resonance. *Analytical Chemistry*, 84(2), 1139–1145. https://doi.org/10.1021/ac202855a
- Yeh, W.-H., Kleingartner, J., & Hillier, A. C. (2010). Wavelength Tunable Surface Plasmon Resonance-Enhanced Optical Transmission Through a Chirped Diffraction Grating. *Analytical Chemistry*, 82(12), 4988–4993. https://doi.org/10.1021/ac100497w
- 190. Baba, A., Tada, K., Janmanee, R., Sriwichai, S., Shinbo, K., Kato, K., ... Phanichphant, S. (2012). A. Baba, K. Tada, R. Janmanee, S. Sriwichai, K. Shinbo, K. Kato, F. Kaneko, S. Phanichphant, Controlling Surface Plasmon Optical Transmission with an Electrochemical Switch Using Conducting Polymer Thin Films. Advanced Functional Materials (Vol. 22). https://doi.org/10.1002/adfm.201200373
- 191. Janmanee, R., Baba, A., Phanichphant, S., Sriwichai, S., Shinbo, K., Kato, K., & Kaneko, F. (2012). In situ Electrochemical-Transmission Surface Plasmon Resonance Spectroscopy for Poly(pyrrole-3-carboxylic acid) Thin-Film-Based Biosensor Applications. ACS Applied Materials & Interfaces, 4(8), 4270–4275. https://doi.org/10.1021/am300970m
- 192. Lertvachirapaiboon, C., Baba, A., Ekgasit, S., Shinbo, K., Kato, K., & Kaneko, F. (2018). Transmission surface plasmon resonance techniques and their potential biosensor applications. *Biosensors and Bioelectronics*, 99, 399–415. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.07.069
- 193. Lertvachirapaiboon, C., Baba, A., Ekgasit, S., Thammacharoen, C., Shinbo, K., Kato, K., & Kaneko, F. (2014). Distance-Dependent Surface Plasmon Resonance Coupling Between a Gold Grating Surface and Silver Nanoparticles. *Plasmonics*, 9(4), 899–905. https://doi.org/10.1007/s11468-014-9695-2
- 194. Lertvachirapaiboon, C., Baba, A., Ekgasit, S., Shinbo, K., Kato, K., & Kaneko, F. (2016). Microfluidic transmission surface plasmon resonance enhancement for biosensor applications. *Japanese Journal of Applied Physics*, 56(1), 17002. https://doi.org/10.7567/jjap.56.017002
- 195. Lertvachirapaiboon, C., Baba, A., Shinbo, K., & Kato, K. (2018). A smartphone-based surface plasmon resonance platform. *Analytical Methods*, 10(39), 4732–4740. https://doi.org/10.1039/C8AY01561A
- 196. Lertvachirapaiboon, C., Pothipor, C., Baba, A., Shinbo, K., & Kato, K. (2018). Transmission surface plasmon resonance image detection by a smartphone camera. *MRS Communications*, 8(3), 1279–1284. https://doi.org/DOI: 10.1557/mrc.2018.141
- 197. Koerkamp, K. J. K., Enoch, S., Segerink, F. B., van Hulst, N. F., & Kuipers, L. (2004). Strong Influence of Hole Shape on Extraordinary Transmission through Periodic Arrays of Subwavelength Holes. *Physical Review Letters*, 92(18), 183901. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.183901
- 198. Degiron, A., Lezec, H. J., Yamamoto, N., & Ebbesen, T. W. (2004). Optical transmission properties of a single subwavelength aperture in a real metal. *Optics Communications*, 239(1), 61–66. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.optcom.2004.05.058

- 199. Lezec, H. J., & Thio, T. (2004). Diffracted evanescent wave model for enhanced and suppressed optical transmission through subwavelength hole arrays. *Optics Express*, *12*(16), 3629–3651. https://doi.org/10.1364/OPEX.12.003629
- 200. Haftel, M. I., Schlockermann, C., & Blumberg, G. (2006). Role of cylindrical surface plasmons in enhanced transmission. *Applied Physics Letters*, 88(19), 193104. https://doi.org/10.1063/1.2201884
- 201. Li, Z., Clark, A. W., & Cooper, J. M. (2016). Dual Color Plasmonic Pixels Create a Polarization Controlled Nano Color Palette. ACS Nano, 10(1), 492–498. https://doi.org/10.1021/acsnano.5b05411
- 202. Lee, K.-L., You, M.-L., Tsai, C.-H., Lin, E.-H., Hsieh, S.-Y., Ho, M.-H., ... Wei, P.-K. (2016). Nanoplasmonic biochips for rapid label-free detection of imidacloprid pesticides with a smartphone. *Biosensors and Bioelectronics*, 75, 88–95. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.bios.2015.08.010
- 203. Malic, L., Sandros, M. G., & Tabrizian, M. (2011). Designed Biointerface Using Near-Infrared Quantum Dots for Ultrasensitive Surface Plasmon Resonance Imaging Biosensors. *Analytical Chemistry*, 83(13), 5222–5229. https://doi.org/10.1021/ac200465m
- 204. Maier, S. A., & Atwater, H. A. (2005). Plasmonics: Localization and guiding of electromagnetic energy in metal/dielectric structures. *Journal of Applied Physics*, 98(1), 11101. https://doi.org/10.1063/1.1951057
- 205. Fontana, E. (2004). Theoretical and experimental study of the surface plasmon resonance effect on a recordable compact disk. *Applied Optics*, *43*(1), 79–87. https://doi.org/10.1364/AO.43.000079
- 206. Kaplan, B., Guner, H., Senlik, O., Gurel, K., Bayindir, M., & Dana, A. (2009). Tuning Optical Discs for Plasmonic Applications. *Plasmonics*, 4(3), 237–243. https://doi.org/10.1007/s11468-009-9099-x
- 207. Mank, A. J. G., Kuiper, A. E. T., Nulens, H. A. G., Feddes, B., & Wei, G. (2007). Detection of Recording Marks on Digital Versatile Discs and Blu-ray Discs using Conductive Atomic Force Microscopy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 46(9A), 5813–5820. https://doi.org/10.1143/jjap.46.5813
- 208. Kahl, M., & Voges, E. (2000). Analysis of plasmon resonance and surface-enhanced Raman scattering on periodic silver structures. *Physical Review B*, 61(20), 14078– 14088. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14078
- 209. Gurel, K., Kaplan, B., Guner, H., Bayindir, M., & Dana, A. (2009). A compact filter based on anomalous transmission in grating coupled plasmon resonance. *Applied Physics Letters*, 94, 233102.
- 210. DEENE Y.D. Chapter 5 Polymer gel dosimetry, in the book "Clinical 3D Dosimetry in Modern radiation Therapy, ed. B. Mijnheer. 2018. Boca Raton: CRC Press. 674 p.
- 211. Hilts, M., Jirasek, A., & Duzenli, C. (2004). Effects of gel composition on the radiation induced density change in PAG polymer gel dosimeters: A model and experimental investigations. Physics in medicine and biology (Vol. 49). https://doi.org/10.1088/0031-9155/49/12/001
- 212. Adlienė D., Vaičiūnaitė N., Šeperys R. (2015) Variations of optical properties of photon irradiated nPAG, nMAG and VIPET polymer dose gels. *Optimisation in X-ray* and Molecular Imaging 2015,

- 213. Vaičiūnaitė N., Adlienė D. Optical (2014) Properties of photon irradiated Nvinylpyrrolidone based polymer gel. *Radiation interaction with materials: fundamentals and applications 2014 5th international conference.*
- 214. Šeperienė N. (2018) The development of polymer gels and composites with the enhanced sensitivity to low dose irradiation. *Doctoral dissertation*. Kaunas University of Technology Kaunas, 136p. (in print)
- 215. Lin, K., Lu, Y., Chen, J., Zheng, R., Wang, P., & Ming, H. (2008). Surface plasmon resonance hydrogen sensor based on metallic grating with high sensitivity. *Optics Express*, 16(23), 18599–18604. https://doi.org/10.1364/OE.16.018599
AUTORIAUS PUBLIKACIJOS: Susijusios su disertacijos tema publikacijos

STRAIPSNIAI RECENZUOJAMUOSE PERIODINIUOSE MOKSLO LEIDINIUOSE

Indeksuotuose mokslo leidiniuose (Web of Science duomenų bazės leidiniuose su citavimo indeksu) Tarptautinėse leidyklose

- A1. <u>Urbonavičius, Benas Gabrielis;</u> Adlienė, Diana. Simple surface plasmon resonance-based dosemeter. Radiation Protection Dosimetry. Oxford: Oxford University Press, 2016, Vol. 169, iss. 1-4, pp. 336-339. ISSN 0144-8420. eISSN 1742-3406. doi: 10.1093/rpd/ncv449 [Current Contents / Agriculture, Biology & Environmental Sciences; Scopus; Current Contents / Physical, Chemical & Earth Sciences; INSPEC; MEDLINE; Science Citation Index Expanded (Web of Science)] [IF: 0,917; AIF: 2,512; IF/AIF: 0,365; kvartilis: Q3 (2016, InCites JCR SCIE)] [CiteScore: 0,86, SNIP: 0,721, SJR: 0,448 (2016, Scopus Sources)] [Indėlis: 0,50]
- A2. <u>Urbonavicius, Benas Gabrielis;</u> Adliene, Diana. In situ assessment of X-ray induced changes in polymerized gels using surface plasmon resonance detector // Nuclear instruments and methods in physics research. Section B: Beam interactions with materials and atoms. Amsterdam : Elsevier. ISSN 0168-583X. eISSN 1872-9584. 2018, vol. 435, p. 236-241. DOI: 10.1016/j.nimb.2018.02.008. [Scopus; Science Citation Index Expanded (Web of Science)] [IF: 1,323; AIF: 2,340; IF/AIF: 0,565; quartile: Q2 (2017, InCites JCR SCIE)] [CiteScore: 1,36, SNIP: 1,020, SJR: 0,558 (2017, Scopus Sources)] [Contribution: 0,500]
- A3. Jaselskė, Evelina; Adlienė, Diana; Rudžianskas, Viktoras; <u>Urbonavičius</u>, <u>Benas Gabrielis</u>; Inčiūra, Artūras. In vivo dose verification method in catheter based high dose rate brachytherapy. Physica Medica. Oxford: Elsevier, 2017, Vol. 44, pp. 1-10. ISSN 1120-1797. eISSN 1724-191X. doi: 10.1016/j.ejmp.2017.11.003 [Scopus; Science Citation Index Expanded (Web of Science)] [IF: 2,240; AIF: 3,004; IF/AIF: 0,746; kvartilis: Q2 (2017, InCites JCR SCIE)] [CiteScore: 2,09, SNIP: 1,115, SJR: 0,792 (2017, Scopus Sources)] [Indėlis: 0,200]
- A4. Adlienė, Diana; Jakštas, Karolis; <u>Urbonavičius, Benas Gabrielis</u>. In vivo TLD dose measurements in catheter-based high-dose-rate brachytherapy. Radiation protection dosimetry. Oxford: Oxford University Press, 2015, vol. 165, iss. 1-4, pp. 477-481. ISSN 0144-8420. eISSN 1742-3406. doi: 10.1093/rpd/ncv054 [Current Contents / Physical, Chemical & Earth Sciences; INSPEC; MEDLINE; Science Citation Index Expanded (Web of Science)] [IF: 0,894; AIF: 2,390; IF/AIF: 0,374; kvartilis: Q3 (2015, InCites JCR SCIE)] [CiteScore: 0,82, SNIP: 0,824, SJR: 0,468 (2015, Scopus Sources)] [Indélis: 0,333]

Konferencijų pranešimų medžiagoje

- B1. Adlienė, Diana; Jaselskė, Evelina; <u>Urbonavičius, Benas Gabrielis</u>; Laurikaitienė, Jurgita; Rudžianskas, Viktoras; Didvalis, Tadas. Development of 3D printed phantom for dose verification in radiotherapy for the patient with metal artefacts inside. In: IFMBE Proceedings: World congress on medical physics and biomedical engineering 2018, June 3–8, 2018, Prague, Czech Republic. Lenka Lhotska, Lucie Sukupova, Igor Lacković, Geoffrey S. Ibbott (Eds.). Singapore: Springer Nature, 2019, vol. 68, iss. 3, pp. 643-647. ISSN 1680-0737. eISSN 1433-9277. ISBN 9789811090226. eISBN 9789811090233. doi: 10.1007/978-981-10-9023-3 119 [Indėlis: 0,166]
- B2. <u>Urbonavičius, Benas Gabrielis</u>; Adlienė, Diana; Kaškonas, Paulius. Surface plasmon resonance based dosemeter for fixed geometry measurements in situ. In: Medical physics in the Baltic States: proceedings of the 13th international conference on medical physics, Kaunas, Lithuania, 9-11 November, 2017. Edited by D. Adliene. Kaunas: Kaunas University of Technology, 2017, pp. 126-129. ISSN 1822-5721. [Conference Proceedings Citation Index Science (Web of Science)] [Indėlis: 0,334]
- B3. Paukštytė, Severina; <u>Urbonavičius, Benas Gabrielis</u>. TLD dose response to different radiotherapy beam qualities. In: Medical physics in the Baltic States: proceedings of the 13th international conference on medical physics, Kaunas, Lithuania, 9-11 November, 2017. Edited by D. Adliene. Kaunas: Kaunas University of Technology, 2017, pp. 89-92. ISSN 1822-5721. [Conference Proceedings Citation Index Science (Web of Science)] [Indėlis: 0,500]
- B4. <u>Urbonavičius, Benas Gabrielis</u>; Jakštas, Karolis; Adlienė, Diana; Ruželė, Paulius; Kaškonas, Paulius. Comparison of in vivo brachytherapy doses evaluated using TLD rods and TLD "Pin worms": a case study. In: Medical physics in the Baltic States: proceedings of the 12th international conference on medical physics, Kaunas, Lithuania, 5-7 November 2015. Kaunas: Kaunas University of Technology, 2015, pp. 149-152. ISSN 1822-5721. [Conference Proceedings Citation Index Science (Web of Science)] [Indėlis: 0,200]

KONFERENCIJŲ PRANEŠIMAI IR TEZĖS

- <u>Urbonavičius, Benas Gabrielis</u>; Adlienė, Diana; KaškonaS, Paulius. Development of experimental set up for characterization of plasmonic structures. In: The Vital Nature Sign: 11th International scientific conference "The Vital Nature Sign", 19-20 October, 2017, Vilnius, Lithuania: abstract book. Vytautas Magnus University. Instrumental Analysis Open Access Center; Editors: Dr. Nicola Tiso, dr. Vilma Kaškonienė. Kaunas: Vytautas Magnus University, 2017, pp. 19-19. ISSN 2335-8653. [Indėlis: 0,334]
- <u>Urbonavicius, Benas Gabrielis</u>; Adliene, Diana. In situ assessment of X-ray induced changes in polymerized gels using surface plasmon resonance detector In: *REI – 19: the 19th international conference on radiation effects in*

insulators, 2nd – 7th July 2017, Versailles, France: book of abstracts. [S. l.]: [s.n.], 2017, pp. 55-56.

- <u>Urbonavičius, Benas Gabrielis;</u> Adlienė, Diana. Elementari paviršiniu plazmonų rezonansu paremtų jutiklių nuskaitymo sistema. In: Fizinių ir technologijos mokslų tarpdalykiniai tyrimai 2017: 7-oji jaunųjų mokslininkų konferencija, 2017 m. vasario 9 d.: pranešimų santraukos. Lietuvos mokslų akademija. [Vilnius]: [LMA Matematikos, fizikos ir chemijos mokslų skyrius], 2017, pp. 39-39. [Indėlis: 0,500]
- Paukštytė, Severina; <u>Urbonavičius, Benas Gabrielis</u>. TLD dose response to different radiotherapy beam qualities. In: Medical physics in the Baltic States: proceedings of the 13th international conference on medical physics, Kaunas, Lithuania, 9-11 November, 2017. Edited by D. Adliene. Kaunas: Kaunas University of Technology, 2017, pp. 89-92. ISSN 1822-5721. [Conference Proceedings Citation Index - Science (Web of Science)] [M.kr.: 02P] [Indėlis: 0,500
- <u>Urbonavičius, Benas Gabrielis</u>; Adlienė, Diana. Simple surface plasmon resonance-based dosemeter. In: Optimisation in X-ray and Molecular Imaging 2015, 28-30th May 2015, Gothenburg, Švedija. [Indėlis: 0,333].
- 6. <u>Urbonavičius, Benas Gabrielis</u>; Jakštas, Karolis; Adlienė, Diana; Ruželė, Paulius; Kaškonas, Paulius. Comparison of in vivo brachytherapy doses evaluated using TLD rods and TLD "Pin worms": a case study. In: Medical physics in the Baltic States: proceedings of the 12th international conference on medical physics, Kaunas, Lithuania, 5-7 November 2015. Kaunas: Kaunas University of Technology, 2015, pp. 149-152. ISSN 1822-5721. [Conference Proceedings Citation Index Science (Web of Science)] [M.kr.: 02B] [Indėlis: 0,200]
- <u>Urbonavičius, Benas Gabrielis</u>; Adlienė, Diana; Kaškonas, Paulius. Metrology in radiotherapy: Tlds in brachytherapy case. In: The vital nature sign: 9th international scientific conference, May 14-16, 2015, Kaunas, Lithuania: abstract book [Elektroninis išteklius]. Kaunas: Vytauto Didžiojo universitetas, 2015, pp. 55-55. ISSN 2335-8653. [Indėlis: 0,334]

Kitos publikacijos

Indeksuotuose mokslo leidiniuose (Web of Science duomenų bazės leidiniuose su citavimo indeksu) Tarptautinėse leidyklose

- MEŠKUOTIENĖ, Asta; KAŠKONAS, Paulius; JONELIŪNAS, Simas; <u>URBONAVIČIUS, Benas Gabrielis</u>. Conformity assessment and validation of automatic meter reading systems. MAPAN: Journal of Metrology Society of India. New Delhi: Springer India, 2016, vol. 31, iss. 4, pp. 257-264. ISSN 0970-3950. eISSN 0974-9853. doi: 10.1007/s12647-016-0181-5 [Scopus; Science Citation Index Expanded (Web of Science)] [IF: 1,000; AIF: 3,027; IF/AIF: 0,330; kvartilis: Q4 (2016, InCites JCR SCIE)] [CiteScore: 0,88, SNIP: 0,990, SJR: 0,382 (2016, Scopus Sources)] [Indėlis: 0,250]
- <u>URBONAVIČIUS, Benas Gabrielis;</u> KAŠKONAS, Paulius. Urodynamic measurement techniques: a review. Measurement. Oxford: Elsevier, 2016, vol. 90, pp. 64-73. ISSN 0263-2241. eISSN 1873-412X. doi: 10.1016/j.measurement.2016.04.048 [Current Contents / Engineering, Computing & Technology; Scopus; Compendex; Science Citation Index Expanded (Web of Science); Academic Search Premier] [IF: 2,359; AIF: 2,129; IF/AIF: 1,108; kvartilis: Q1 (2016, InCites JCR SCIE)] [CiteScore: 2,52, SNIP: 1,685, SJR: 0,727 (2016, Scopus Sources)] [Indėlis: 0,500]

KONFERENCIJŲ PRANEŠIMAI IR TEZĖS

- JASELSKĖ, Evelina; DIDVALIS, Tadas; <u>URBONAVIČIUS, Benas Gabrielis</u>; RUDŽIANSKAS, Viktoras; KOROBEINIKOVA, Erika. 3D printed phantom development and first approach for verification of individual dose in radiotherapy. In: Science for health: 1st international doctoral students' conference, April 13, 2018, Kaunas, Lithuania: book of abstracts. Kaunas: LSMU, 2018, pp. 40-41. ISBN 9789955155300. [Indėlis: 0,200]
- MEŠKUOTIENĖ, Asta; KAŠKONAS, Paulius; <u>URBONAVIČIUS, Benas Gabrielis</u>. Determination of fuel quantity in commercial transactions. In: CIM 2017: 18th international metrology congress, 19-21 September 2017, Paris, France. Paris: College Francais de Metrologie, 2017, pp. 91-91. [Indélis: 0,333]
- <u>URBONAVIČIUS, Benas Gabrielis</u>; KAŠKONAS, Paulius; ZAVTRIKOVAS, Edgaras. Analysis of consumer grade medical devices for skin care. In: Vital nature sign [elektroninis išteklius]: 10th international scientific conference, May 19–20, 2016, Vilnius, Lithuania: abstract book. Editors: Nicola Tiso, Vilma Kaškonienė. [S.l.]: [s.n.], 2016, pp. 30-30. ISSN 2335-8653. [Indėlis: 0,334]
- <u>URBONAVIČIUS, Benas Gabrielis</u>; KAŠKONAS, Paulius. Overview of uroflowmetry techniques. In: Vital nature sign [elektroninis išteklius]: 10th international scientific conference, May 19–20, 2016, Vilnius, Lithuania: abstract book. Editors: Nicola Tiso, Vilma Kaškonienė. [S.l.]: [s.n.], 2016, pp. 69-69. ISSN 2335-8653. [Indėlis: 0,500]

SL344. 2019-05-02, 14,25 leidyb. apsk. l. Tiražas 12 egz. Užsakymas 106. Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas Spausdino leidyklos "Technologija" spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas