基于光子晶体等结构色材料的辐射剂量计设计

何志维 王志浩 汤明硕 王运龙
（南京航空航天大学材料科学与技术学院 南京 230026）

摘要 本文介绍了近期基于光子晶体等结构色材料的新型三维辐射剂量计的研究进展。光子晶体和结构色材料因其光子带隙特性和明亮的结构色，在医学检测、平面印刷和防伪识别等领域有广泛应用。利用光子晶体材料对电离辐射的响应性，开发了一种能在X或γ射线照射下实现布拉格吸收峰全可见光谱移动的光子晶体薄膜剂量计。该剂量计具有高度可调的应用范围和优于30 μm的空间分辨率，对光、温度和湿度表现出良好的环境稳定性。研究还提出了3种读取方式：光谱仪检测、肉眼对比标准色卡和基于手机的色调值检测技术。此外，通过添加聚乙二醇（PEG）作为辐射敏感材料，提高了光子晶体剂量计的灵敏度。进一步地，采用甲基丙烯酸明胶（GelMA）制备水凝胶薄膜，通过化学修饰引入不饱和乙烯基团，实现了对X射线的灵敏响应。该水凝胶光子晶体剂量计在临床放疗设备上展现出良好的剂量响应性能，与商业胶片剂量计的测量结果具有很好的一致性。最后，将3D打印技术与光子晶体剂量计相结合，实现了水凝胶光子晶体剂量计的三维化，为临床放射治疗提供了地形剂量映射的转化潜力。新型的薄膜型光学干涉薄膜的研发也出现，且研究中改性双键、二硫/二硒/二碲及偶氮等辐射响应基团的引入，使得其灵敏度亦得到大幅提升，并实现了X射线辅助下的药物释放。该研究为开发便携、实时、宽范围及高空间分辨率的光子晶体辐射剂量计奠定了理论与技术基础，尽管距离实际的医学放疗剂量验证还有一定距离，但已展现出一定的应用潜力。

关键词 光子晶体，辐射剂量计，3D打印，水凝胶，剂量验证
中图分类号 TL13
DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0098
CSTR: 32195.14.j.JRRRP.1000-3436.2024-0098
引用该文：
何志维, 王志浩, 汤明硕, 等. 基于光子晶体等结构色材料的辐射剂量计设计[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2024, **42**(6): 060102. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0098.
HE Zhiwei, WANG Zhihao, TANG Mingshuo, *et al*. Radiation dosimeter design based on photonic crystals and other structure color materials[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2024, **42**(6): 060102. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0098.

Radiation dosimeter design based on photonic crystals and other structure color materials

HE Zhiwei WANG Zhihao TANG Mingshuo WANG Yunlong
(*School of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 230026, China*)

基金资助：江苏省自然科学基金（BK20242043），国家自然科学基金（22006067），国家重点研发计划（2022YFB1902900），中央高校基本科研业务费（NZ2024038），南京航空航天大学研究生创新实践项目（xcxjh20230618）
第一作者：何志维，男，1999年12月出生，2022年于合肥大学获得学士学位，现为南京航空航天大学硕士研究生
通信作者：王运龙，博士，副研究员，E-mail: wylong@nuaa.edu.cn
收稿日期：初稿 2024-10-31；修回 2024-12-05
Supported by Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20242043), National Natural Science Foundation of China (22006067), the National Key R&D Program of China (2022YFB1902900), Fundamental Research Funds for the Central Universities at NUAA (NZ2024038), and Postgraduate Research & Practice Innovation Program of NUAA (xcxjh20230618)
First author: HE Zhiwei (male) was born in December 1999, and obtained his bachelor's degree from Hefei University in 2022. Now he is a graduate student at Nanjing University of Aeronautics and Astronautics
Corresponding author: WANG Yunlong, doctoral degree, associate professer, E-mail: wylong@nuaa.edu.cn
Received 31 October 2024; accepted 05 December 2024

ABSTRACT This article reviews recent studies on three-dimensional (3D) radiation dosimeter designs based on photonic crystals and other structure color materials. Photonic crystals and other structure color materials have a wide range of applications in fields such as medical detection, graphic printing, and anti-counterfeiting identification owing to their photonic bandgap properties and bright structural colors. The responsiveness of photonic crystals and other structure color materials to ionizing radiation has been exploited to develop a photonic crystal thin-film dosimeter than can achieve a full visible spectral shift of Bragg absorption peaks under X- or γ-ray irradiation. The dosimeter has a highly tunable application range and a spatial resolution exceeding 30 μm; moreover, it exhibits high environmental stability to light, temperature, and humidity. This study proposes three reading methods: spectrometer detection, naked-eye comparison with standard color cards, and mobile phone-based hue-value detection techniques. Additionally, the sensitivity of the photonic crystal dosimeter was improved by adding polyethylene glycol as a radiation-sensitive material. Gelatin methacrylate was used to prepare hydrogel films, which were chemically modified to introduce unsaturated vinyl groups to achieve sensitive response to X-rays. The hydrogel photonic crystal dosimeter demonstrated favorable dose-response performance on clinical radiotherapy equipment, which agrees well with the measurement results of commercial film dosimeters. Finally, the photonic crystal dosimeter was combined with three-dimensional printing technology to three-dimensionalize the hydrogel photonic crystal dosimeter, thus providing translational potential for topographic dose mapping in clinical radiotherapy. Meanwhile, new thin-film optical interference films have emerged, and the introduction of radiation-responsive groups such as modified double bonds, disulfides/diselenides/disulfides, and azo groups significantly improved their sensitivity and enabled simultaneous drug release under X-ray assistance. This study provides theoretical and technical foundation for the development of portable, real-time, wide-ranging, and high-spatial-resolution photonic crystal radiation dosimeters, which have demonstrated application potential, although their dose verification in actual medical radiotherapy is yet to be realized.

KEYWORDS Photonic crystals; Radiation dosimeters; 3D printing; Hydrogels; Dose verification

CLC TL13

恶性肿瘤是国民生命健康的重要威胁之一，放射治疗技术作为恶性肿瘤治疗的重要手段，一直是全世界医学研究中心的热点和重点方向。随着图像引导放射治疗（IGRT）[1]、生物引导放疗（BGRT）[2]、调强放疗（IMRT）[3]、容积弧形调强放疗技术（VMAT）[4]、剂量引导放疗（DGRT）[5]等新型的放射治疗（放疗）手段和方法的出现与发展，放疗的操作步骤日趋复杂化和专业化。放疗用射线在杀死肿瘤细胞的同时，也会不可避免地照射到正常组织和细胞，同时也会带来一些不良反应和并发症。为了尽可能地降低这些副作用，在整个放疗流程中（图1），主管医师或物理师必须准确定位和勾画肿瘤区域并设计、制定最佳放疗计划，在保证肿瘤达到准确处方剂量的同时，尽量减少健康组织的吸收剂量[6]。在放疗规划的实施过程中，需要保证放射野布置、射野挡块、组织补偿材料及患者位置的正确，这些过程出现问题，都会带来治疗效果的降低并增大副作用[7-8]。剂量验证作为质量控制与质量保证的一个最终确认环节，在肿瘤的放射治疗的安全实施中发挥着关键作用。近年来，新技术和自动化在提高放射治疗剂量精准度的同时，其带来的陡峭的剂量梯度和剂量跌落，也加大了放疗规划、实施过程中误差所带来的安全挑战[9-10]。

在剂量学的验证中主要分为绝对剂量的验证以及相对剂量的验证[13]。绝对剂量验证是将治疗计划在组织等效的体模上实施一遍，并从生成的质量保证（QA）里面选取一点（如D_{max}），检测该点的实际剂量与治疗计划中的处方剂量是否一致；相对剂量验证是对比治疗计划中百分深度剂量（PDD）分布、平面内剂量地形（射野平坦度、剂量等高线）及三维空间的剂量分布与实际测量剂量分布是否一致[13]。在IMRT放疗的剂量验证中，一般会采取绝对剂量验证与相对剂量验证结合的方法，这样会使剂量验证更加的全面，从而获得更好的放疗效果。在实际放疗应用中，机械性能和组织等效性良好的体模及其精确加工技术也存在挑战。

当前，放射治疗三维剂量验证的方法主要有

电离室矩阵插值法(图2(a))、剂量胶片(图2(b))和凝胶剂量计(图2(c))等。其中，电离室具有优异的灵敏性和准确性，但矩阵插值只能得到少量的点剂量。通常的医学剂量校验应用中，一般应用固体水和电离室剂量片组成的模体进行数个关键点的校验，来校验整个剂量规划的准确性[14]。而剂量胶片是一种二维剂量计，可通过颜色的变化显示平面上的剂量分布，在二维方向具有分辨能力，在临床上可对射野的分布和均匀性进行校验[15-16]。当前，唯一可三维测量的凝胶剂量计一般由水凝胶与剂量检测活性物质组成。由于水凝胶具有良好的生物相容性、组织等效性和可塑型能力，部分凝胶剂量计可浇铸为具有良好的响应性能的三维模体，直接进行三维剂量校验[17]。在此过程中，凝胶剂量计可以同时起到剂量计及组织等效体模的作用。自20世纪50年代开始，研究人员已经开发出多种凝胶剂量计并在临床医学部分应用，其中包括聚合型凝胶剂量计、荧光凝胶剂量计、以金属离子为核心的凝胶剂量计[18]。然而，聚合型凝胶剂量计须添加聚合型的单体，且采用核磁成像来实现辐射剂量的测定，操作上带来不便；硫酸亚铁、荧光剂量计等化学凝胶剂量计由于活性材料扩散的原因，当前的分辨率仍然有待提高(图2(c))。综上所述，传统辐射剂量验证方法各具特点，但难以适应当前放射性治疗，尤其是新兴放疗技术快速发展对剂量计提出的组织等效性及高空间分辨力的要求，研发新型辐射剂量计成为了该领域及相关交叉学科工作者的研究热点。

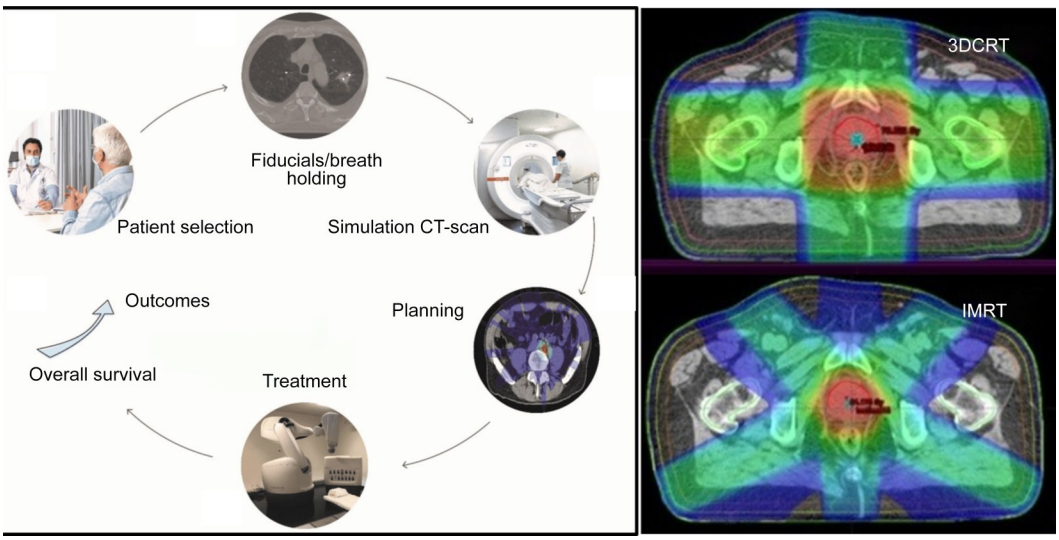


图 1 先进放疗(IMRT)的流程(a)[11]及其陡峭的剂量梯度(b)[12]

Fig.1 The flow of intensity-modulated radiotherapy (a)[11]and its steep dose gradient (b)[12]

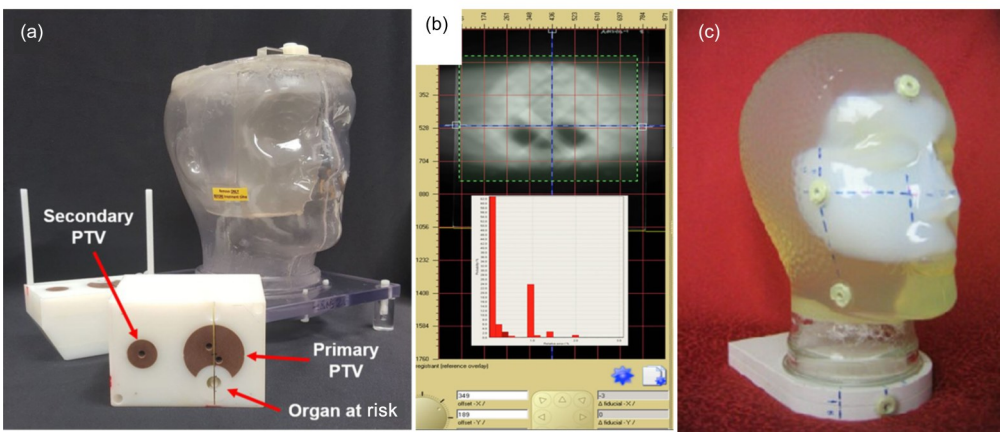


图 2 常用的放疗剂量计：(a)电离室矩阵插值[19]；(b)胶片剂量计[20]；(c)凝胶剂量计[21]

Fig.2 Commonly used radiotherapy dosimeters: (a) ionization chamber matrix interpolation[19]; (b) film dosimeters[20]; (c) gel dosimeters[21]

1 光子晶体辐射剂量计

光子晶体是一种具有光子带隙特性、结构色明亮的人造周期性电介质结构，可以通过裸眼、光谱、化学分析等方式读取，在医学检测[22]、平面印刷[23-24]、防伪识别[25-26]等领域已有广泛且成熟的应用[27]。尤其是光子晶体材料可以通过各种方法形成图案化[28]，其图案化的能力，通过不同外界条件，尤其是通过紫外[29]、红外[30]等非致电离辐射形成图案化光子晶体的研究强烈显示光子晶体材料可能形成具备空间分辨率的辐射剂量检测手段。因而，光子晶体材料薄膜制备的剂量计，可以在不均匀辐射场下得到不同的图案，从而一步实现辐射场分布测量，并有望在空间分辨率上形成优势。近年来，部分国内外研究者对光子晶体光纤在辐射场中的变化进行了研究[31-32]。研究发现，光子晶体光纤的光学禁带在辐射下会发生迁移，虽其变化幅度相对较小，但也为辐射剂量检测提供了可能。但光子晶体光纤只能通过光谱分析的方法检测禁带的迁移，而无法像光子晶体薄膜一样进行直观的裸眼观察。相比而言，调节性更强的聚合物和水凝胶光子晶体更具优势。

将聚合物的辐射效应与光子晶体相结合，作者团队提出一种全新的剂量学概念。由于光子晶体材料具有与可见光相仿的周期性结构，其在可见光入射时可产生布拉格散射，并形成特征性的结构色，根据Bragg-Snell公式，其反射波长与周期性结构的长度成正比。若光子晶体薄膜暴露于X或γ射线辐射场中时，其组成材料可发生交联、降解等变化，若可导致其周期性长度发生变化，则随着吸收剂量的增加，其反射光谱的特征布拉格峰可在整个可见光谱内变化。该设计的整体概念如图3所示[33]，该策略中，首先通过单分散微球组装的方式构筑光子晶体结构，再以之为模板，采取注入–聚合–刻蚀模板的方式，制备聚合物或水凝胶反蛋白石光子晶体。通过定制化设计，反蛋白石光子晶体的响应性能可以通过其组成进行调节，可采用辐射裂解材料、增塑敏感化的辐射裂解材料和辐射辐射交联（图3(a)）等多种设计。在辐射响应时，辐射裂解与交联光子晶体可分别发生收缩、孔洞塌缩等变化，进而导致其特征波长的降低，从而导致反射光谱峰值的移动（图3(b)、(c)）。因而，该光子晶体剂量计的剂量应用范围具有高度可调性。并且，由于光子晶体易于在辐射场中实现图案化，该探测材料具有良好的空间分辨率（图3(d)）。与传统的辐射变色剂量计相比，这种设计还对光、温度和湿度表现出良好的环境稳定性。

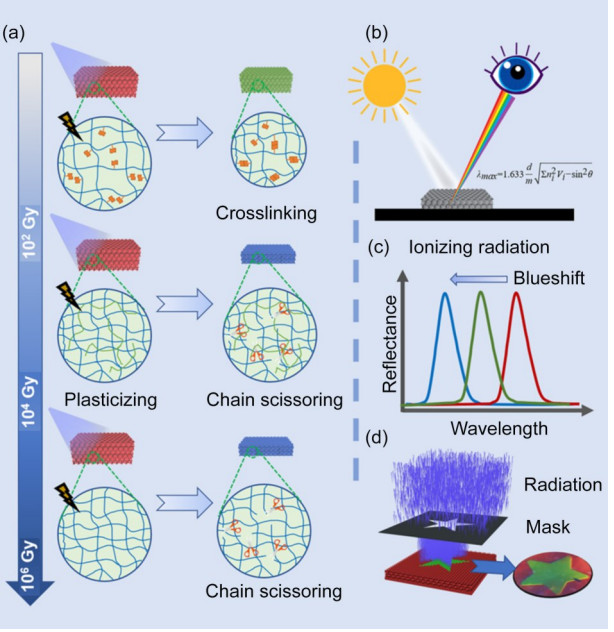


图3 辐射致变色反蛋白石光子晶体(PC)薄膜整体设计示意图：(a)基于辐射裂解材料、增塑敏感化的辐射裂解材料和辐射辐射交联三种策略的不同灵敏度光子晶体剂量计设计；(b)光子晶体的特征布拉格反射形成原理；(c)光子晶体的特征峰移动机制；(d)光子晶体材料的辐射图案化及空间分辨能力[33]

Fig.3 Schematic diagram of the overall design of radiolytic color-changing inverse opal photonic crystal films: (a) schematic of photonic crystal dosimeters with different sensitivities based on three strategies: radiodegradable materials, sensitized radiodegradable materials by plasticization, and radiolytic cross-linking materials; (b) principle of formation of characteristic Bragg reflections of photonic crystals; (c) mechanism of characteristic peak shifts of photonic crystals; (d) radiation induced patterning and spatial resolution of photonic crystal materials[33]

研究团队利用聚合物在辐照下的降解或交联，初步开发了多个演示实例。图4展示了基于聚乙二醇二丙烯酸酯（PEGDA）反蛋白石结构及其增塑对其响应性能的影响，其响应机制为有氧条件下辐射引发的过氧自由基诱导PEGDA分子链链式反应降解，进而导致孔结构的塌缩而使反蛋白石特征长度变小。图4(a)~(c)结果表明，随着吸收剂量的增加，薄膜的颜色在可见光谱中由红色变为蓝色，且波长与吸收剂量具有良好的线性关系。结果表明，虽然PEGDA初始单体的分子量对响应性能影响不大，但是在PEGDA光子晶体材料中添加不同体积分数的PEG作为辐射敏感材料，可以将其响应范围从0~225 kGy增敏至0~80 kGy，可获

得一系列不同灵敏度的光子晶体剂量计。此外，未辐照样品的颜色可在正常光线和温湿度环境中保持超过62 d不变，证实了剂量薄膜优异的环境稳定性。尤为值得一提的是，该薄膜在70 ℃的热空气中处理48 h后，其颜色和亮度均未发生明显变化，影响不大。因而，其热稳定性远远超过已有的商用剂量计，可在正常及极端气温下保持稳定，大大方便了剂量薄膜的保存与使用。此外，项目团队还提出了光谱仪检测、肉眼对比标准色卡及基于手机的色调值检测技术读取方式，这为其在工业辐照、大科学装置和医疗中的应用提供了极大便利。

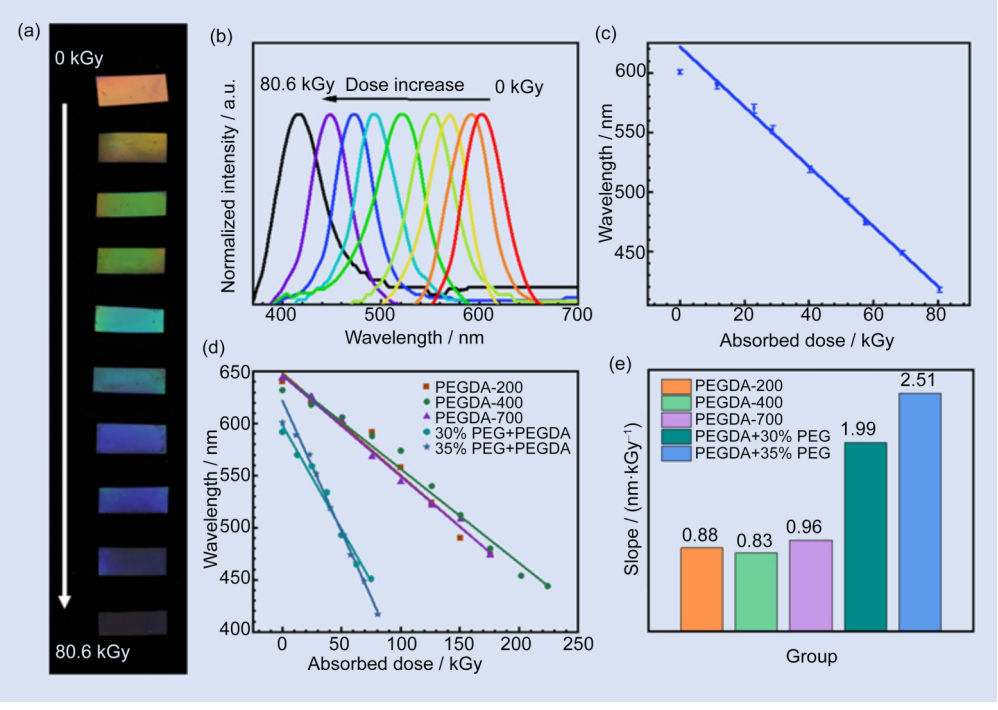


图 4 PEGDA光子晶体剂量计响应性能的调节：(a)、(b)、(c)PEG增塑的PEGDA反蛋白石光子晶体的辐射响应，颜色、光谱及反射峰位置随吸收剂量的变化；(d)、(e)不同分子量及增塑程度反蛋白石光子晶体的响应性能[33](彩色见网络版)

Fig.4 Tuning the response performance of PEGDA photonic crystal dosimeters: (a), (b), (c) radiation response of PEG-plasticized PEGDA inverse opal photonic crystals, variation of color, spectra, and position of reflection peaks with absorbed dose; (d), (e) Response properties of inverse opal photonic crystals with different molecular weights and degrees of plasticization[33](color online)

高能辐射不仅引起链断裂，而且能以较低的剂量引发高分子聚合物链的聚合和交联，而具有不饱和乙烯基的水凝胶材料响应更为灵敏。研究团队采用甲基丙烯酸明胶(GelMA)制备了水凝胶薄膜，并通过化学修饰再次引入不饱和乙烯基团，然后使用X射线对水凝胶进行照射。随着乙烯基在辐射过程中发生交联，反蛋白石水凝胶发生明显的收缩，并导致了水凝胶的颜色从红色向绿色移动。结果表明，反蛋白石水凝胶的检测灵敏度达到~0.61 nm/Gy，较前述PEGDA剂量片0.88~2.51 nm/kGy提高2~3个数量级。在X射线照射下，位移与吸收剂量在0~60 Gy线性相关。剂量继续增加时，由于水凝胶中双键的消耗，后续的交联反应变慢，因而其蓝移速率也变低。为了验证该剂量计的分辨率，研究团队使用一个金属掩模遮挡X射线，形成一个五角星形的X射线束对薄膜进行辐照。从图5(e)中可以观察到，曝光后的剂量薄膜上有清晰的五角星形，该星型变色区域与金属掩模形状高度重合。光学显微镜照片表明，辐照变色区域与辐照区域之间界限清晰，其过渡区域宽度小于30 μm，表明该剂量计具有良好的空间分辨能力。同时，GelMa是一种众所周知的人体组织等效材料，因而这种光子晶体材料具有作为医用水凝胶辐射剂量计的巨大潜力。

为了进一步提高水凝胶光子晶体辐射剂量的灵敏性，研究团队设计了一种双键含量更高、辐射响应灵敏度更高的化学水凝胶光子晶体结构。在光子晶体水凝胶合成过程中，通过添加HEMA引入可控含量的羟基，并在后续将其改性为双键结构，实现了双键含量可控的水凝胶光子晶体系列剂量计，并对其X射线辐射响应性能进行了研究。结果表明，该光子晶体水凝胶辐射剂量计的

性能大幅提高至~10 nm/Gy，可测量20 Gy以下吸收剂量，基本达到了放疗临床的应用阈值[34]。进一步地，研究团队将上述剂量计在真实放疗设备上进行了试验，结果如图6所示。其中，图6(a)~(c)为在X射线放疗设备辐照的结果，图6(d)~(f)为在电子束放疗设备辐照的结果。从结果可知，该剂量计在临床设备上同样具有较好的剂量响应性能，且对剂量响应的线性良好。从图6(g)~(j)结果可知，该剂量计与商业化的胶片剂量计所测得的剂量场空间分布具有很好的一致性。

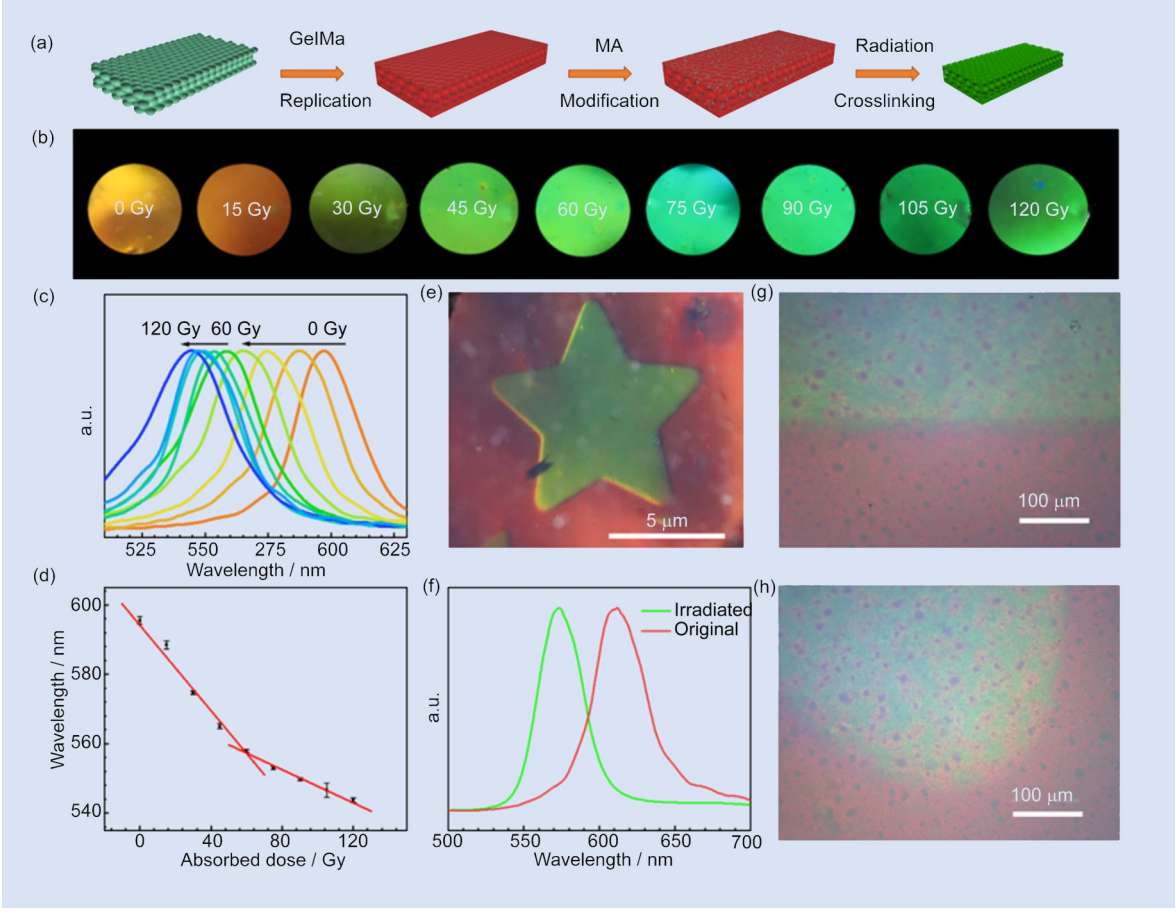
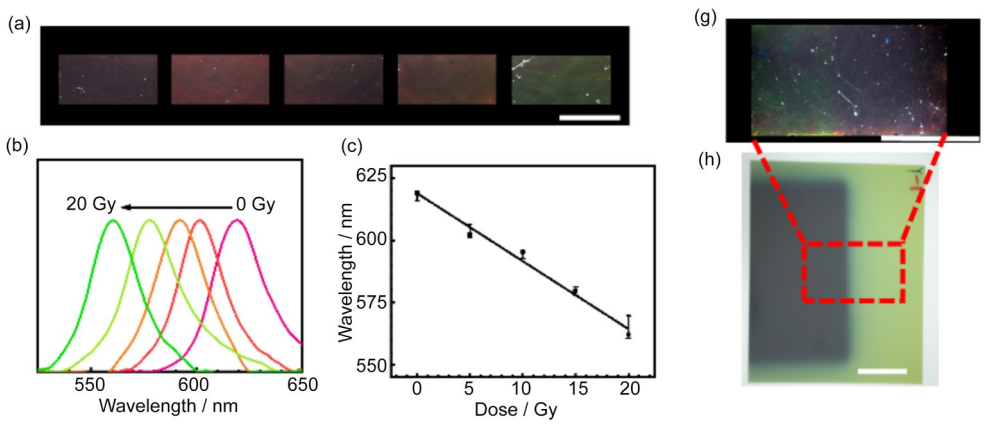


图5 甲基丙烯酸化明胶反蛋白石水凝胶膜的制备及辐射致变色性能：(a)水凝胶反蛋白石光子晶体的制备；(b)、(c)、(d)水凝胶反蛋白石光子晶体的辐射响应：颜色、光谱及反射峰位置随吸收剂量的变化；(e)、(f)图案化辐照光子晶体的显微照片及不同区域的反射光谱；(g)、(h)光子晶体辐照过产生图案化的显微照片[33](彩色见网络版)

Fig.5 Preparation and radiochromic properties of methacrylated gelatin inverse opal hydrogel films: (a) preparation of hydrogel inverse opal photonic crystal; (b), (c), (d) radiation response of hydrogel inverse opal photonic crystal: changes of color, spectra, and position of reflection peaks with increasing of absorbed dose; (e), (f) microscopic photos of irradiation patterned photonic crystals and reflectance spectra of different regions; (g), (h) microscopic photos of photonic crystals with irradiation induced pattern[33] (color online)



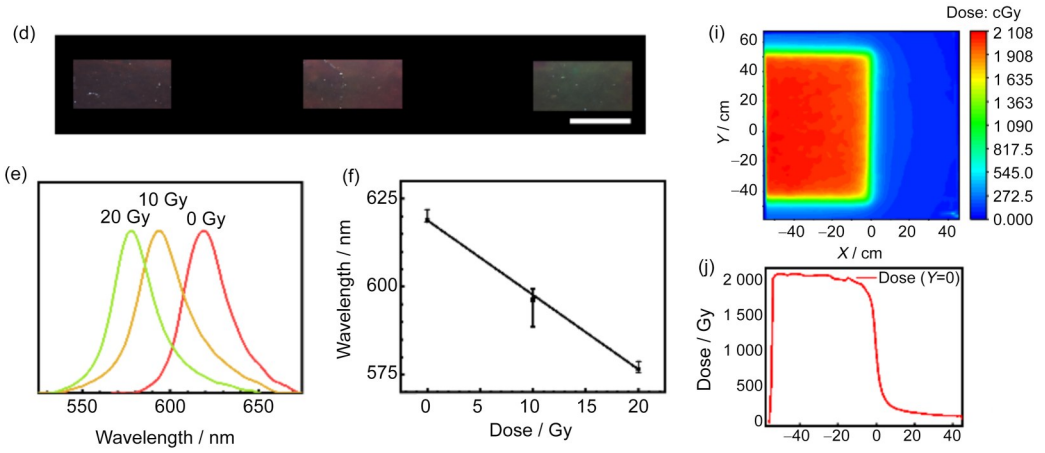


图 6 高灵敏性的水凝胶光子晶体辐射剂量计在临床放疗设备上的响应性能：(a)、(b)、(c) 高灵敏度水凝胶反蛋白石光子晶体在放疗X射线下的辐射响应：颜色、光谱及反射峰位置随吸收剂量的变化；(d)、(e)、(f) 高灵敏度水凝胶反蛋白石光子晶体在放疗电子线下的辐射响应：颜色、光谱及反射峰位置随吸收剂量的变化；(g)高灵敏度水凝胶反蛋白石光子晶体分区辐照后照片；(h)、(i)、(j)采用商用剂量片对分区辐照场测量结果[34]；图中标尺长度均为3 cm(彩色见网络版)

Fig.6 Response performance of a highly sensitive hydrogel photonic crystal radiation dosimeter on clinical radiotherapy device: (a), (b), (c) radiation response of high-sensitivity hydrogel inverse opal photonic crystals under radiotherapy X-rays: color, spectra, and reflection peak positions with absorbed dose; (d), (e), (f) radiation response of high-sensitivity hydrogel inverse opal photonic crystals under radiotherapy electrons: color, spectra, and reflection peak positions with absorbed dose; (g) photographs of high-sensitivity hydrogel inverse opal photonic crystals after zonal irradiation; (h), (i), (j) distribution of patterned irradiation fields obtained by commercial dosimeters[34]; all scale bars in the figures are 3 cm (color online)

2 光子晶体辐射剂量计与组织等效材料的三维化

为了实现三维剂量分布测量，临床上通常采用组织等效的凝胶材料制备得到符合病灶及人体组织器官的结构，以模拟射线作用于人体时的准确剂量分布，而水凝胶精确的成型及因不同病人、器官的定制而言，3D打印的精度及个性化制备均具备明显优势。研究团队将3D打印技术与上述技术相结合，实现了水凝胶光子晶体剂量计的三维化，相关研究结果见图7。如图7(a)所示，采用基于文献报道合成的高带电弹性纳米粒子(HENPs)形成胶体组装体，其结构颜色由静电排斥力诱导组装体产生，通过改变HENPs的质量体积分数可以改变其结构颜色。通过扫描电子显微镜(SEM)也可以观察到HENPs的组装结构，证明3D打印聚合物内部大量微球有序堆叠，形成了光子晶体结构。在对其进行甲基丙烯酰化改性后，可发现该剂量材料具有很高的辐射灵敏度，同时有着优于30 μm的空间分辨率，并能够检测复杂的3D地形剂量分布，用于临床辐射剂量验证。通过固体含量和丙烯酸酯改性程度，可以调整剂量计由辐射诱导的聚合物交联程度，及其结构色反射峰波长的响应灵敏度。快速读数、低剂量响应、高空间分辨率和良好的环境稳定性的结合凸显了该技术在临床放射治疗应用中的地形剂量映射的转化潜力[34]。

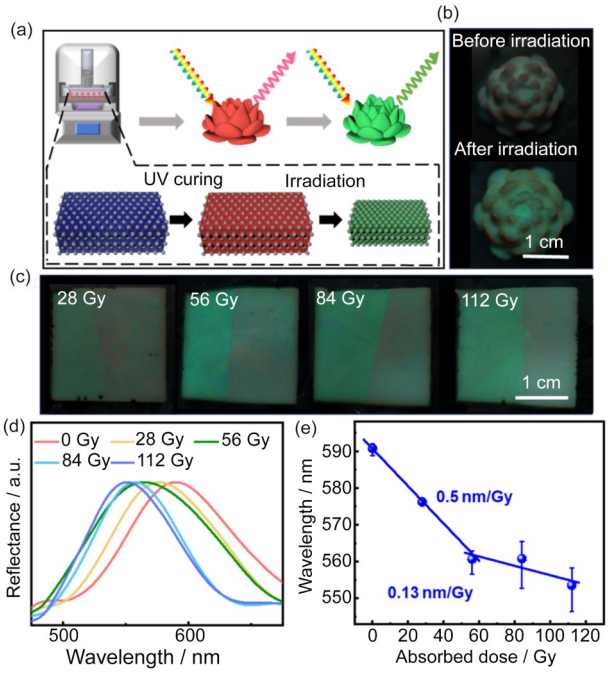


图 7 3D打印的光子晶体水凝胶剂量响应材料及其性能：(a)3D打印光子晶体示意图；(b)、(c)3D打印水凝胶光子晶体的辐射响应照片；(d)、(e)3D打印水凝胶光子晶体的辐射响应光谱及反射峰波长变化[34](彩色见网络版)

Fig.7 3D printed photonic crystal hydrogel dose-responsive materials and properties: (a) schematic diagram of 3D printed photonic crystals; (b), (c) photographs of the radiative response of 3D printed hydrogel photonic crystals; (d),(e) spectra of the 3D printed radiochromic hydrogel photonic crystals and the wavelength variation of the reflection peak [34] (color online)

除剂量计本身的三维化，组织等效的体模及其补偿块（Bolus）的性能和精确制备在剂量验证及其放疗实施中也尤为重要。在剂量验证过程中，除了剂量凝胶之外，用于制备体模的材料也要具备良好的3D成型精度和组织等效性，以准确模拟人体结构和贴合人体器官。此外，由于剂量建成区的存在，为了调节最大剂量点的深度，使其能够作用于目标靶区，需要在病人身体表面放置一个物体，这个物体与人体的密度相似，这样原本皮肤的位置就成了皮下一定深度的区域。结缔组织中弹性纤维与亲水基体结合结构的启发，研究团队提出一种简单且通用的弹性体基水凝胶制备技术，即利用辐射诱导亲水单体逐步渗透接枝改性弹性体一步法制备出杂化水凝胶，该技术可用于硅橡胶、聚氨酯、3M VHB胶带、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物（SEBS）、氟橡胶以及天然橡胶等多种弹性体，具有良好的通用性。该方法制备的水凝胶弹性由原橡胶的交联网络提供，具有强度高、抗穿刺性能好、摩擦系数与人皮肤相似、性能高度可调优势，并具有离子响应性能，在生物组织工程及医学领域展示出良好的应用前景[35]。相关结果见图8（a）。进一步地，采用3D打印或者模板印刷的方法打印高精度橡胶模型，并采用该方法可将橡胶模一步精确转化为水凝胶模材料，该工作可实现从宏观到微观的高性能水凝胶材料三维形状精确制备，相关结果见图8（b）。

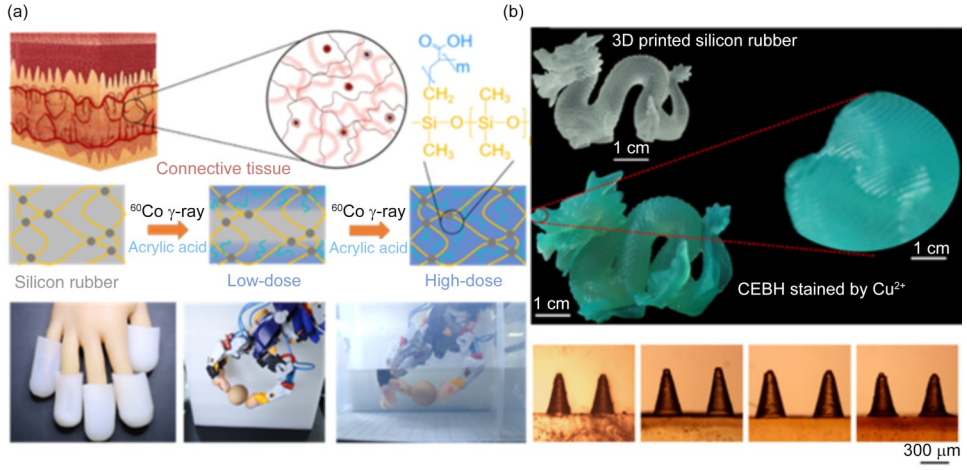


图8 辐射渗透接枝法制备先进水凝胶材料与三维模体制备：
（a）辐射渗透接枝法制备原理及制备得到材料性能展示[35]；（b）高精度水凝胶模体制备

Fig.8 Preparation of advanced hydrogel materials by radiation induced penetrating grafting method:
(a) preparation principle of radiation penetrating grafting method and demonstration of the properties of the prepared materials[35];
(b) preparation of high-precision hydrogel molding system

3 基于薄膜干涉的结构色辐射剂量计

除光子晶体外，也有研究者采用薄膜干涉的结构色材料的辐射响应性能进行了研究，并开发出一系列新颖的结构色辐射探测材料。例如，麻省大学的Hayward课题组[36]制备了一种高折射率的P（p-MS-BP）和低折射率的P（OEGMA-BP）/P（MMA-BP）聚合物相间的周期性堆叠薄膜结构，由于薄膜干涉的存在，该堆叠薄膜具有明亮的结构色彩（图9（a））。其中，低折射率材料采用P（OEGMA-BP）时该体系为辐射交联系统，而采用P（MMA-BP）时为辐射降解系统。结果显示，在辐照一定剂量后采用溶剂溶胀进行显影时，交联、裂解两个体系分别出现结构色的蓝移和红移。其响应范围约为数百kGy数量级，相关结果如图9（b）~（e）所示。

苏州大学胡亮团队[37]采用两层金属薄膜中间夹一层水凝胶微球的光学干涉薄膜作为辐射响应材料。首先，胡亮团队在交联pNIPAM水凝胶微球中引入二硫键、二硒键和二碲键作为辐射响应基团，制备得到S-S/Se-Se/Te-Te微凝胶（MGs）微球材料夹于Au、Cr/Au两层金属薄膜中间。由于引入的二硫键、二硒键和二碲键基团在辐射下可发生裂解，进而导致水凝胶的交联程度降低。水凝胶的降解反应使微凝胶发生膨胀，从而增加了干涉器两层金膜之间的距离，最终导致其反射光谱发生红移。设备的反射光谱和颜色随X射线剂量而变化。利用这种新型光子材料的辐射化学-机械-光学信号转化，成功实现了X射线剂量检测。且Se-Se/Te-Te MGs的灵敏度要显著高于S-S MGs，

其检测灵敏度可达到~100 nm/Gy[37]。此外，胡亮等[38]还在水凝胶微球中引入偶氮键，构建了Azo MGs微球并用于辐射检测干涉器中，由于偶氮键可在辐射下可发生构象转变，且在黑暗环境下可逆，因此，该干涉器具有一定的可逆性，并可实现X射线下药物的辐射可控释放。

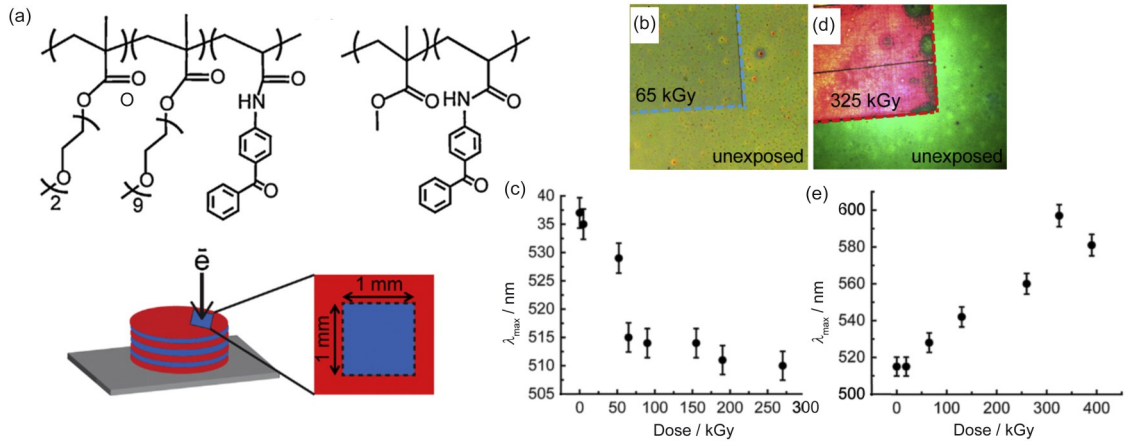


图 9 周期性堆叠薄膜结构干涉辐射剂量计的结构及其响应：(a)剂量计的结构；(b)、(c)交联型剂量计的响应；(d)、(e)裂解型剂量计的响应[36]

Fig.9 Structure of interferometric radiation dosimeters with periodic stacked thin-film structures and their response: (a) structure of the dosimeter; (b), (c) response of a radiation cross-linked dosimeter; (d), (e) response of a radiolytic degradable dosimeter[36]

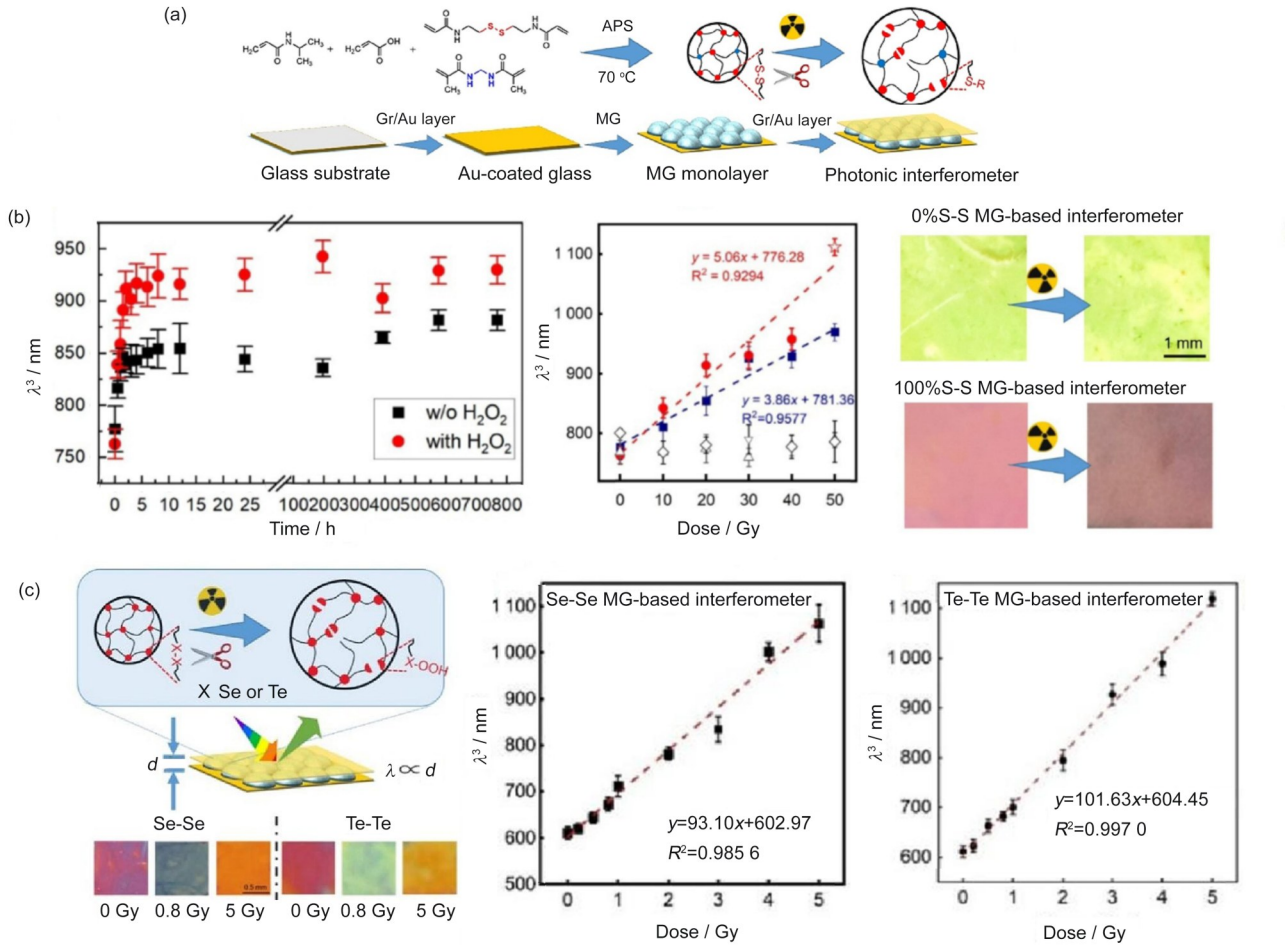


图 10 金属/微凝胶/金属干涉器剂量计的结构及响应：(a)干涉器剂量计的设计；(b)S-S MGs剂量计的响应；(c)Se-Se/Te-Te MGs剂量计的响应[37]

Fig. 10 Structure and response of metal/microgel/metal interferometer dosimeters: (a) design of interferometer dosimeters; (b) response of S-S MGs dosimeters; (c) response of Se-Se/Te-Te MGs dosimeters[37]

4 总结与展望

近年来，结合光子晶体与3D打印技术，在制备三维可控形态水凝胶光子晶体辐射响应材料方向的可行性基本得到证明。通过光子晶体结构与响应材料的设计改性，逐步提高其辐射响应灵敏性，以满足应用于三维放疗剂量验证的严格要求。此外，光子晶体剂量计在真实放疗设备下开展其辐射效应研究，初步检验了其在放疗过程中百分剂量深度分布及其二维、三维剂量地形分布中的应用，并可与光子晶体水凝胶材料的三维成型方法相结合。新型的薄膜型光学干涉薄膜的研发也出现，且研究中改性双键、二硫/二硒/二碲及偶氮等辐射响应基团的引入，使得其灵敏度亦得到大幅提升。上述研究的开展有望促进对水凝胶光子晶体及结构色材料的辐射效应和响应机制的深入理解，为开发面向放疗剂量验证等实际使用场景下便携、实时、宽范围及高空间分辨率的光子晶体辐射剂量计奠定重要的理论与技术基础，但距离实际的医学放疗剂量验证尚有一定距离，有大量工作需要开展。此外，由于光子晶体及结构色剂量计材料的高度可调性，亦可实现不同场景，如放射医学、辐射加工、大科学装置束流准直等场景针对性剂量计的开发。除上述领域外，更加稳定的无机和金属等结构的光子晶体和结构色材料，也可能在强流质子/离子束、反应堆及聚变中子辐照等极端场景的剂量测量中发挥作用。

致谢 本研究中γ辐照剂量验证实验和辐射改性实验在中国科学技术大学钴源装置钴源辐照装置中完成，医疗辐照实验在绵阳室中心医院放疗科完成。中国科学技术大学辐射化学实验室葛学武教授、汪谟贞教授和王尚飞老师对γ辐照提供了理论指导与技术支持。通信作者对中国科学技术大学辐射化学实验室的培养、中国科学技术大学钴-60辐射源装置的建造和维护者表示深深的感激。

作者贡献声明 王运龙、何志维负责本文稿件撰写与修改；王志浩、汤明硕负责部分图片的组织与修改；王运龙是全文的构思者及负责人。全体作者均阅读并同意最终的文本。

参考文献

1 Nabavizadeh N, Elliott D A, Chen Y Y, *et al*. Image guided radiation therapy (IGRT) practice patterns and IGRT's impact on workflow and treatment planning: results from a national survey of American society for radiation oncology members[J]. International Journal of Radiation Oncology*Biology*Physics, 2016, **94**(4): 850-857. DOI: 10.1016/j.ijrobp.2015.09.035.

2 Seyedin S N, Bassalow R, Mawlawi O R, *et al*. The potential of biology-guided radiation therapy in thoracic cancer: a preliminary treatment planning study[J]. Frontiers in Oncology, 2022, **12**: 921473. DOI: 10.3389/fonc.2022.921473.

3 Ding X C, Fan P P, Xie P, *et al*. Ten-year outcomes of intensity-modulated radiotherapy (IMRT) combine with chemotherapy versus IMRT alone for stage II nasopharyngeal carcinoma in the real-world study (RWD)[J]. Cancer Management and Research, 2019, **11**: 8893-8903. DOI: 10.2147/CMAR.S218842.

4 Perumal B, Etti S H, Ranganathan V, *et al*. An empirical method for splitting arcs in VMAT[J]. Physica Medica, 2021, **88**: 264-271. DOI: 10.1016/j.ejmp.2021.07.024.

5 van Rooijen D C, van Wieringen N, Stippel G, *et al*. Dose-guided radiotherapy: potential benefit of online dose recalculation for stereotactic lung irradiation in patients with non-small-cell lung cancer[J]. International Journal of Radiation Oncology*Biology*Physics, 2012, **83**(4): e557-e562. DOI: 10.1016/j.ijrobp.2011.12.055.

6 王明, 孙甜甜, 廖晟, 等. 面向质子治疗剂量测量的光纤剂量计研究现状与进展综述[J/OL]. 核技术. (2024-12-11) [2024-12-16]. https://link. cnki. net/urlid/31.1342.TL.20241210.1539.002.
WANG Ming, SUN Tiantian, LIAO Sheng, *et al*. A review of the current status and progress of fiber-optic dosimeters for proton therapy dosimetry[J/OL]. Nuclear Techniques. (2024-12-11) [2024-12-16]. https://link. cnki. net/urlid/31.1342.TL.20241210.1539.002.

7 Malicki J. The importance of accurate treatment planning, delivery, and dose verification[J]. Reports of Practical Oncology and Radiotherapy, 2012, **17**(2): 63-65. DOI: 10.1016/j.rpor.2012.02.001.

8 Wang Y, Liu Y Y, Wu B, *et al*. Experimental investigation on the radiation background inside body counters[J]. Nuclear Science and Techniques, 2022, **33**(2): 20. DOI: 10.1007/s41365-022-01004-2.

9 Moran J M, Dempsey M, Eisbruch A, *et al*. Safety considerations for IMRT: executive summary[J]. Practical Radiation Oncology, 2011, **1**(3): 190-195. DOI: 10.1016/j.prro.2011.04.008.

10 Chera B S, Jackson M, Mazur L M, *et al*. Improving quality of patient care by improving daily practice in

radiation oncology[J]. Seminars in Radiation Oncology, 2012, **22**(1): 77-85. DOI: 10.1016/j. semradonc. 2011. 09.002.

11 Kinj R, Muggeo E, Schiappacasse L, *et al*. Stereotactic body radiation therapy in patients with oligometastatic disease: clinical state of the art and perspectives[J]. Cancers, 2022, **14**(5): 1152. DOI: 10.3390/ cancers14051152.

12 Sveistrup J, af Rosenschöld P M, Deasy J O, *et al*. Improvement in toxicity in high risk prostate cancer patients treated with image-guided intensity-modulated radiotherapy compared to 3D conformal radiotherapy without daily image guidance[J]. Radiation Oncology, 2014, **9**(1): 44. DOI: 10.1186/1748-717X-9-44.

13 沈文同, 涂彧, 王建华, 等. 调强适形放射治疗的剂量学验证[J]. 辐射防护, 2007, **27**(5): 257-263.
SHEN Wentong, TU Yu, WANG Jianhua, *et al*. Dosimetric verification of the intensity modulated radiation therapy[J]. Radiation Protection, 2007, **27**(5): 257-263.

14 卫增泉, 颉红梅, 李文建, 等. 采用电离室测定重离子束的Bragg峰位[J]. 核技术, 1996, **19**(1): 18-20.
WEI Zengquan, XIE Hongmei, LI Wenjian, *et al*. Determination of Bragg peak location for heavy ion bean using ionization chambers[J]. Nuclear Techniques, 1996, **19**(1): 18-20.

15 蔡雅倩, 杨庆喜, 丁开忠, 等. 采用辐射变色薄膜的束流位置诊断研究[J]. 核技术, 2019, **42**(1): 010202. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2019.hjs.42.010202.
CAI Yaqian, YANG Qingxi, DING Kaizhong, *et al*. Use of radiochromic film for diagnosis of accelerator beam position[J]. Nuclear Techniques, 2019, **42**(1): 010202. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2019.hjs.42.010202.

16 徐雪春, 魏昇, 辛勇, 等. 基于多芳氨基甲烷类化合物的变色薄膜制备及其电子辐照剂量学研究[J]. 核技术, 2014, **37**(2): 29-32.
XU Xuechun, WEI Sheng, XIN Yong, *et al*. Preparation of radiochromic films based on a triarylanino methane compound and corresponding research on electron irradiation dosimetry[J]. Nuclear Techniques, 2014, **37** (2): 29-32.

17 Low D A, Moran J M, Dempsey J F, *et al*. Dosimetry tools and techniques for IMRT[J]. Medical Physics, 2011, **38**(3): 1313-1338. DOI: 10.1118/1.3514120.

18 Baldock C. Historical overview of the development of gel dosimetry: another personal perspective[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2009, **164**: 012002. DOI: 10.1088/1742-6596/164/1/012002.

19 Carson M E, Molineu A, Taylor P A, *et al*. Examining credentialing criteria and poor performance indicators for IROC Houston's anthropomorphic head and neck phantom[J]. Medical Physics, 2016, **43**(12): 6491-6496. DOI: 10.1118/1.4967344.

20 Chan M F, Lewis D, Yu X. Is it possible to publish a calibration function for radiochromic film? [J]. International Journal of Medical Physics, Clinical Engineering and Radiation Oncology, 2014, **3**(1): 25-30. DOI: 10.4236/ijmpcero.2014.31005.

21 De D Y. Radiation dosimetry by use of radiosensitive hydrogels and polymers: mechanisms, state-of-the-art and perspective from 3D to 4D[J]. Gels, 2022, **8**(9): 599. DOI: 10.3390/gels8090599.

22 Fathi F, Rashidi M R, Pakchin P S, *et al*. Photonic crystal based biosensors: Emerging inverse opals for biomarker detection[J]. Talanta, 2021, **221**: 121615. DOI: 10.1016/j. talanta.2020.121615.

23 Zhang X, Yin T, Ge J P. Thermochromic photonic crystal paper with integrated multilayer structure and fast thermal response: a waterproof and mechanically stable material for structural-colored thermal printing[J]. Advanced Materials, 2024, **36**(1): e2309344. DOI: 10.1002/adma.202309344.

24 Lu X D, Wang X H, Li X Y, *et al*. Preparation of patterned photonic crystals with high fastness and iridescence effect *via* resist-screen printing[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, **15**(26): 31935-31942. DOI: 10.1021/acsami.3c06733.

25 Hong W, Yuan Z K, Chen X D. Structural color materials for optical anticounterfeiting[J]. Small, 2020, **16**(16): 1907626. DOI: 10.1002/smll.201907626.

26 Cai Z Y, Li Z W, Ravaine S, *et al*. From colloidal particles to photonic crystals: advances in self-assembly and their emerging applications[J]. Chemical Society Reviews, 2021, **50**(10): 5898-5951. DOI: 10.1039/ d0cs00706d.

27 Wang H, Zhang H, Chen Z Y, *et al*. Polymer-based responsive structural color materials[J]. Progress in Materials Science, 2023, **135**: 101091. DOI: 10.1016/j. pmatsci.2023.101091.

28 Hou J, Li M Z, Song Y L. Patterned colloidal photonic crystals[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, **57**(10): 2544-2553. DOI: 10.1002/anie.201704752.

29 Ai M X, Wang Z H, Chen X M, *et al*. Multi-color inkless UV printing using angle-independent structural color paper[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2022, **10**(43): 16446-16452. DOI: 10.1039/D2TC03370D.

30 Wang Y L, Zhao Q L, Du X M. Inkless multi-color writing and copying of laser-programmable photonic crystals[J]. Materials Horizons, 2020, **7**(5): 1341-1347. DOI: 10.1039/D0MH00150C.

31 Morana A, Girard S, Marin E, *et al*. Dependence of the voids-fiber Bragg grating radiation response on temperature, dose, and dose rate[J]. IEEE Transactions on Nuclear Science, 2018, **65**(8): 1619-1623. DOI: 10.1109/TNS.2017.2778882.

32 Morana A, Girard S, Marin E, *et al*. Radiation-response of fiber Bragg gratings at low temperatures[J]. IEEE Transactions on Nuclear Science, 2020, **67**(7): 1637-1642. DOI: 10.1109/TNS.2020.2978575.

33 Wang Z H, Wang Y L, Ge Z Q, *et al*. Color-phase readout radiochromic photonic crystal dosimeter[J]. Matter, 2022, **5**(11): 4060-4075. DOI: 10.1016/j.matt.2022.08.015.

34 Wang Z H, Chen X M, Wang T T, *et al*. A high-resolution 3D radiochromic hydrogel photonic crystal dosimeter for clinical radiotherapy[J/OL]. Materials Horizons. [2024-11-12] (2024-12-05). DOI: 10.1039/D4MH01235F.

35 Tian Y, Wang Z H, Cao S Y, *et al*. Connective tissue inspired elastomer-based hydrogel for artificial skin *via* radiation-indued penetrating polymerization[J]. Nature Communications, 2024, **15**(1): 636. DOI: 10.1038/s41467-024-44949-1.

36 Chiappelli M C, Ribbe A, Hauser A W, *et al*. Photonic polymer multilayers for colorimetric radiation sensing[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, **208**: 85-89. DOI: 10.1016/j.snb.2014.10.113.

37 Zhang P, Ma X L, Zhang C F, *et al*. X-ray triggered color-tunable microgel-based interferometers for radiation dose sensing[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, **464**: 142519. DOI: 10.1016/j.cej.2023.142519.

38 Wang Y J, Zhang P, Serpe M J, *et al*. Interferometers utilizing reversible X-ray-induced chemical changes in poly(N-isopropylacrylamide) microgels[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2024, **42**(12): 1915-1924. DOI: 10.1007/s10118-024-3223-4.