

Деполяризация рассеянного света в водных дисперсиях наночастиц различной формы

Аннотация

Приведены результаты измерения деполяризации света, рассеянного в водных дисперсиях наносфер и наностержней. Показано влияние формы наночастиц на степень деполяризации рассеянного света.

Введение

В настоящее время нано- и микроразмерные частицы широко используются в медицине, биологии и фармакологии при разработке новых методов медицинской диагностики, а также эффективных методов лечения различных болезней [1]-[7]. Кроме того, наночастицы применяются в химии и нефтехимии, добыче углеводородов [8], [9]. В связи с этим возникает задача измерения параметров, в том числе геометрических, наноразмерных частиц и структур.

В последние годы активно развиваются методы измерения геометрических параметров наноразмерных объектов. Это, например, микроскопия (электронная и зондовая), акустическая спектроскопия, методы рассеяния света и др. [10]-[12]. Следует отметить, что методы, основанные на рассеянии света, удобны с точки зрения практического применения, поскольку являются неразрушающими и не требуют дорогостоящего оборудования. Они позволяют измерять размеры наночастиц в жидких дисперсиях, например в технологическом процессе. Используя методы рассеяния света, можно оценить реологические и морфологические свойства дисперсных наносистем, что является дополнительным преимуществом таких методов. Методы, основанные на рассеянии света, можно считать одними из лучших для анализа характеристик наночастиц.

При статическом рассеянии света измеряют интенсивность рассеяния под разными углами рассеяния. Обработка результатов измерений с использованием методов Зимма или Дебая позволяет определить молекулярный вес дисперсных частиц, их радиус гирации и второй вириальный коэффициент [11].

При динамическом рассеянии света (ДРС) измеряют временную корреляционную функцию, позволяющую найти коэффициент диффузии и радиус сферических наночастиц [11]. Подобные измерения также возможны под разными углами рассеяния, что позволяет получить дополнительную информацию о наночастицах, например используя динамическую диаграмму Зимма [11].

Описанные выше разновидности метода рассеяния света базируются на теории однократного рассеяния, основанной на предположении отсутствия многократного рассеяния. Следовательно, зависимость интенсивности рассеянного света от угла рассеяния представляет собой, по существу, индикатрису рассеяния.

В настоящее время имеются серийно выпускаемые приборы, использующие статическое и динамическое рассеяние света. При этом получение информации о размерах частиц основано на предположении об их сферической форме. Измерение геометрических параметров несферических частиц является существенно более сложной задачей и носит в настоящее время исследовательский характер. Перспективным прикладным применением метода ДРС в медицине является исследование клеток крови при гемотрансфузии, например для оценки качества и жизнеспособности тромбоцитов в плазме крови [13]. В настоящее время не существует быстрых, достоверных и дешевых методов для оценки тромбоцитов, качество которых может существенно деградировать при хранении плазмы вслед-

ствие их спонтанной активации, агрегации и т. п. [14]. Однако измерение геометрических параметров для множества клеток методом ДРС позволяет выполнить эту оценку быстро и с высокой степенью точности [13].

Одним из путей, позволяющих определить геометрические параметры частиц, является измерение поляризационных характеристик рассеянного света. При проведении этих измерений чаще всего используют вертикально (VV) и горизонтально (VH) поляризованные компоненты рассеянного света. Автокорреляционная функция вертикально поляризованной компоненты рассеянного света несет информацию о трансляционном коэффициенте диффузии и соответственно о радиусе частиц. Автокорреляционная функция горизонтально поляризованного компонента рассеянного света позволяет найти коэффициент вращательной диффузии в случае несферических частиц, из чего можно получить оценки для аспектного отношения и форм-фактора наночастиц. Разновидность метода рассеяния света, при котором измеряют вращательную диффузию несферических частиц, принято называть деполяризованным динамическим рассеянием света (ДДРС) [14].

В рассматриваемой работе предлагается использовать метод ДДРС для определения геометрической формы несферических частиц. Развитие метода ДДРС для медицины позволит повысить точность определения геометрических параметров тромбоцитов, поскольку существующие подходы основаны на предположении об их сферической форме [13].

В статье представлены предварительные результаты поляризационных измерений наноразмерных частиц (сфер и стержней) из коллоидного золота. Полученные данные показали, что для сферических частиц, как и следовало ожидать, деполяризация рассеянного света отсутствует, а экспериментальное малое ненулевое значение обусловлено слабым отличием формы частиц от сферической. Для наностержней деполяризованный компонент является весьма существенным и зависит от аспектного отношения образцов.

Материалы и методы

Измерения были проведены с помощью анализатора размеров частиц «Photocor Complex» (ООО «Фотокор», Россия), предназначенного для измерения статического и динамического рассеяния света в жидкостях. Диапазон измерения размеров частиц составляет от 0,5 нм до 10 мкм.

Исследовались три образца дисперсий наноразмерных частиц коллоидного золота различной формы: 1) наносферы диаметром $d = 90$ нм; 2) наностержни с аспектным отношением $a = 3,6$; 3) наностержни с аспектным отношением $a = 4,9$. Характерная длина стержней составляла 90 нм. Образцы, использованные в экспериментах, были синтезированы в лаборатории нанобиотехнологии Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН [15]. При проведении измерений образцы помещались в термостатируемую кювету с рабочей температурой $(24 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.

В эксперименте регистрация интенсивности рассеянного излучения I осуществлялась для углов рассеяния от 20 до 140° с шагом 10° . При каждом значении угла рассеяния измерялась

интенсивность рассеянного света для различных положений оси поляризатора, стоящего перед фотоприемником. Угол поворота оси поляризатора менялся от 0 до 150° с шагом 10° по отношению к вертикальной плоскости поляризации линейно поляризованного излучения диодного лазера с длиной волны 657 нм.

В фотоприемнике, работающем в режиме счета фотонов, использовался фотозлектронный умножитель «Hamamatsu R6358-10».

Для сферических частиц деполяризация отсутствует и интенсивность рассеянного света должна иметь следующую зависимость от угла поворота поляризатора α :

$$I(\alpha) = I_0(\theta) \cos^2(\alpha), \quad (1)$$

где θ – угол рассеяния; $I_0(\theta)$ – максимальная интенсивность при $\alpha = 0$. При наличии деполяризации добавляется деполяризованный компонент и

$$I(\alpha) = I_p(\theta) \cos^2(\alpha) + I_d(\theta), \quad (2)$$

где $I_p(\theta)$ – максимальная интенсивность поляризованного компонента; $I_d(\theta)$ – интенсивность деполяризованного компонента.

Для определения степени поляризации удобнее работать с нормированными величинами. Тогда нормированная интенсивность рассеянного света для сферических частиц будет иметь вид

$$I_n(\alpha) = \frac{I(\alpha)}{I_0(\theta)} = \cos^2(\alpha), \quad (3)$$

а при наличии деполяризации

$$I_n(\alpha) = \frac{I(\alpha)}{I_p(\theta) + I_d(\theta)} = \frac{I_p(\theta)}{I_p(\theta) + I_d(\theta)} \cos^2(\alpha) + \frac{I_d(\theta)}{I_p(\theta) + I_d(\theta)}. \quad (4)$$

Степенью деполяризации p_d будем называть величину

$$p_d = \frac{I_d(\theta)}{I_p(\theta) + I_d(\theta)}. \quad (5)$$

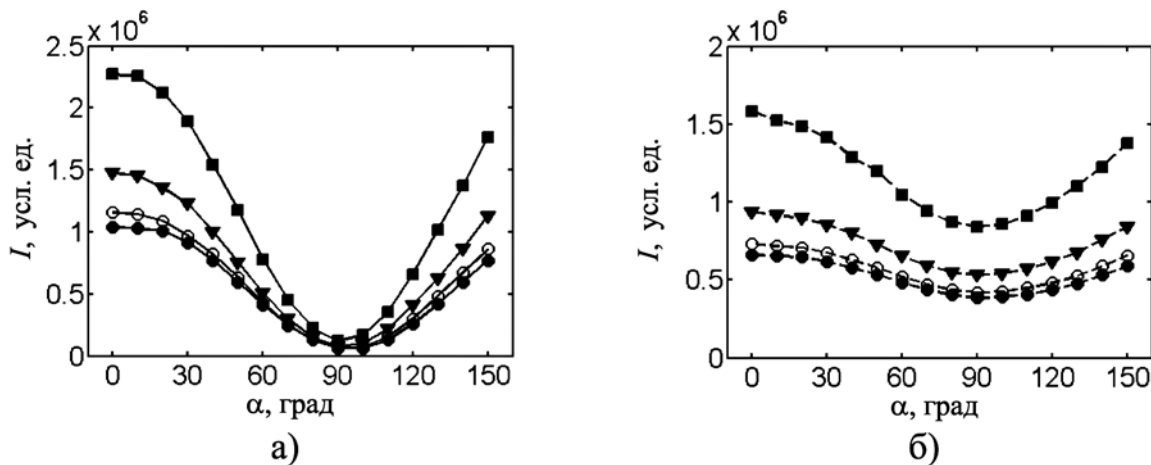


Рис. 1. Зависимости интенсивности рассеянного излучения I от угла поворота поляризатора α для наносфер (а) и наностержней с аспектным отношением 4,9 (б) при углах рассеяния 30 (■), 50 (∇), 70 (○), 90° (●)

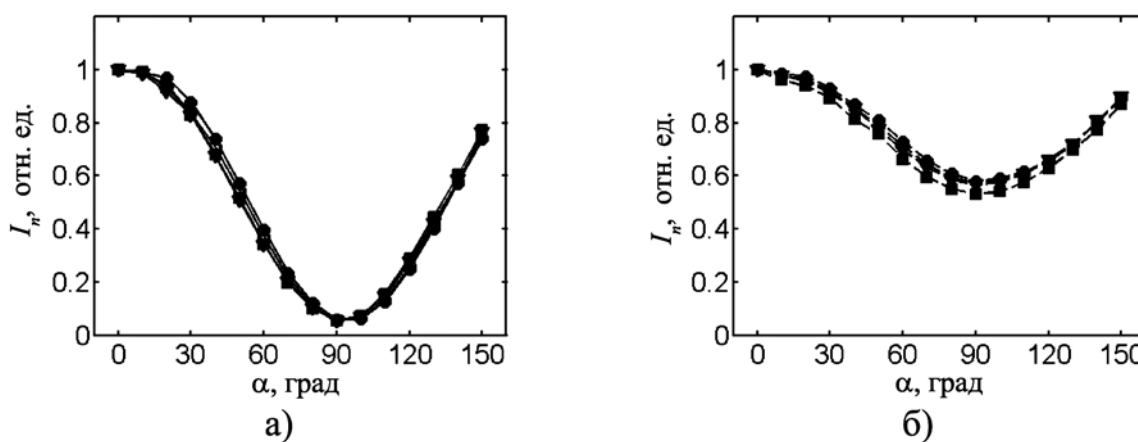


Рис. 2. Зависимости нормированной интенсивности рассеянного излучения I_n от угла поворота поляризатора α для наносфер (а) и наностержней с аспектным отношением 4,9 (б) при углах рассеяния 30 (■), 50 (∇), 70 (○), 90° (●)

Результаты

На рис. 1 представлены зависимости интенсивности рассеянного излучения I , зарегистрированные фотоприемником, от угла поворота поляризатора α для наносфер (рис. 1а) и наностержней со средним аспектным отношением $a = 4,9$ (рис. 1б) при различных углах рассеяния $\theta = 30, 50, 70, 90^\circ$.

На рис. 2 представлены соответствующие рис. 1 нормированные зависимости интенсивности рассеянного света. Видно, что степень деполаризации рассеянного света для несферических частиц высока и слабо зависит от угла рассеяния. Степень деполаризации рассеянного света можно характеризовать отношением минимальной интенсивности к максимальной, которое для сфер составляет $0,056 \pm 0,002$, а для стержней $0,55 \pm 0,02$. Отличие степени деполаризации для сфер от нуля обусловлено незначительным отличием формы исследованных частиц от сферической (в пределах 5 %). При этом для несферических образцов степень деполаризации на порядок больше.

На рис. 3 представлены зависимости нормированной интенсивности рассеянного излучения от угла поворота поляризатора для наностержней и наносфер для углов рассеяния 30 (рис. 3а) и 90° (рис. 3б).

Заключение

Показано влияние формы наноразмерных частиц на степень деполаризации однократно рассеянного света. Для идеальных сферических частиц деполаризованный компонент равен нулю. Однако при измерении реальных сферических образцов форма исследуемых частиц незначительно отличается от идеальной, что приводит к ненулевой степени деполаризации ($0,056 \pm 0,002$). Для несферических образцов (наностержней) деполаризованный компонент значимо (на порядок) возрастает: для стержней с аспектным соотношением 3,6 и 4,9 он составляет в среднем $0,51 \pm 0,02$ и $0,55 \pm 0,02$ соответственно. При этом зависимость степени деполаризации от угла рассеяния незначительна.

Полученные результаты могут быть использованы для разработки методов определения геометрической формы несферических частиц, в том числе для определения геометрических параметров тромбоцитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение № 14.575.21.0090, идентификатор RFMEFI57514X0090).

Список литературы:

1. Nanoparticles in Biology and Medicine / Ed. M. Soloviev // Springer Protocols. 2012. Vol. 906.
2. Дыкман Л.А., Богатырев В.А., Щеголев С.Ю., Хлебцов Н.Г. Золотые наночастицы: синтез, свойства, биомедицинское применение. – М.: Наука, 2008.
3. Tallury P., Malhotra A., Byrne L.M., Santra S. Nanobioimaging and sensing of infectious diseases // Adv. Drug Deliv. Rev. 2010. Vol. 62. PP. 424-437.
4. Wang L., Zhao W., Tan W. Bioconjugated silica nanoparticles: Development and applications // Nano Res. 2008. Vol. 1. PP. 99-115.
5. Генина Э.А., Терентюк Г.С., Хлебцов Б.Н., Баикатов А.Н., Тучин В.В. Визуализация распределения наночастиц золота в тканях печени *ex vivo* и *in vitro* методом оптической когерентной томографии // Квантовая электроника. 2012. Т. 42. № 6. С. 478-483.
6. Bentzen E.L., House F., Utley T.J., Crowe J.E., Wright D.W. Progression of respiratory syncytial virus infection monitored by fluorescent quantum dot probes // Nano Lett. 2005. Vol. 5. PP. 591-595.
7. Tripp R.A., Alvarez R., Anderson B., Jones L., Weeks C., Chen W. Bioconjugated nanoparticle detection of respiratory syncytial virus infection // Int. J. Nanomed. 2007. Vol. 2. PP. 117-124.
8. Burya E.G., Yudin I.K., Dechabo V.A., Anisimov M.A. Colloidal properties of crude oils studied by dynamic light scattering // Int. J. Thermophys. 2001. Vol. 22. PP. 1397-1410.
9. Yudin I.K., Anisimov M.A. Dynamic light scattering monitoring of asphaltene aggregation in crude oils and hydrocarbon solutions / In: Asphaltenes, Heavy Oils and Petroleomics / O.C. Mullins, E.Y. Sheu, A. Hammami, A.G. Marshall (Eds). – N.Y.: Springer, 2007. PP. 439-468.
10. Wyatt P.J. Measurement of Special Nanoparticle Structures by Light Scattering // ACS, Analytical Chemistry. 2014. Vol. 86. PP. 7171-7183.
11. Berne B.J., Pecora R. Dynamic light scattering: With applications to chemistry, biology, and physics. – Dover Publications, 2000.
12. Labrie A., Marshall A., Bedi H., Maurer-Spurej E. Characterization of platelet concentrates using dynamic light scattering // Transfusion Medicine and Hemotherapy. 2013. Vol. 40 (2). PP. 93-100.

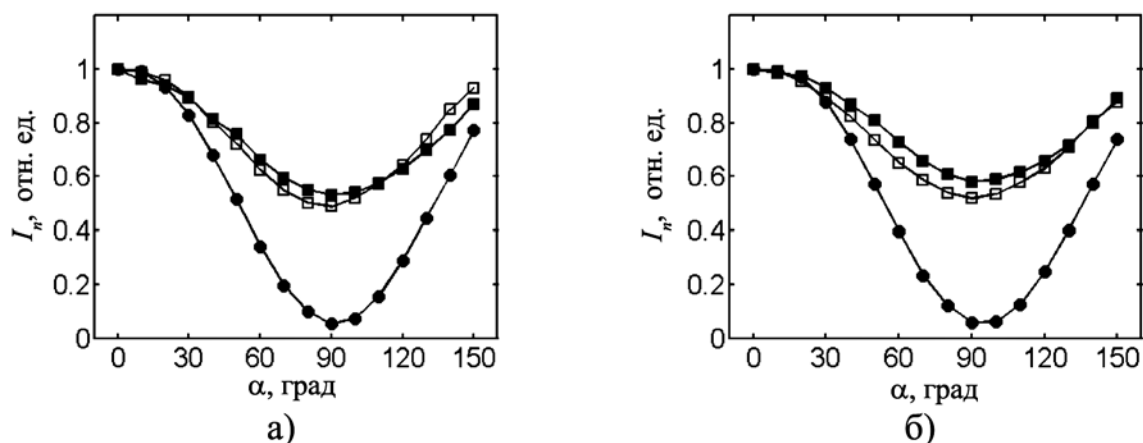


Рис. 3. Зависимости нормированной интенсивности рассеянного излучения I_n от угла поворота поляризатора α для наностержней с аспектным отношением 3,6 (\square) и 4,9 (\blacksquare) и наносфер (\bullet) при угле рассеяния 30 (а) и 90° (б)

13. Goodrich R.P., Li J., Pieters H., Crookes R., Roodt J., Heyns Adu P. Correlation of in vitro platelet quality measurements with in vivo platelet viability in human subjects // Vox Sanguinis. 2006. Vol. 90 (4). PP. 279-285.
14. Xu R. Light scattering: A review of particle characterization applications // Particuology. 2014. Vol. 18. PP. 11-21.
15. Khlebtsov B.N., Khanadeev V.A., Ye J., Sukhorukov G.B., Khlebtsov N.G. Overgrowth of gold nanorods by using a binary surfactant mixture // Langmuir. 2014. Vol. 30. № 6. PP. 1696-1703.

*Сергей Анатолиевич Долгушин,
канд. физ.-мат. наук, ст. научный сотрудник,
кафедра биомедицинских систем,
Национальный исследовательский
университет «МИЭТ»,*

*Игорь Кронидович Юдин,
канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник,
Виктор Альфредович Дешабо,
ст. научный сотрудник,
лаборатория фазовых переходов
и критических явлений,
Институт проблем нефти и газа РАН,
Павел Владимирович Шалаев,
магистрант,
Сергей Андреевич Терещенко,
д-р физ.-мат. наук, профессор,
кафедра биомедицинских систем,
Национальный исследовательский
университет «МИЭТ»,
г. Москва,
e-mail: dolgushin.sergey@gmail.com*

**Международное научно-техническое общество приборостроителей и метрологов (МНТО ПМ) –
издатель журнала «ПРИБОРЫ»**

Международное научно-техническое общество приборостроителей и метрологов издает отраслевой научно-технический и производственный журнал «ПРИБОРЫ», отражающий состояние сегодняшнего российского рынка приборостроительной продукции, интересы предприятий и потребителей, результаты деятельности разработчиков новых изделий и систем автоматизации, аналитические обзоры состояния этой сферы науки, техники и производства. Журнал ориентирован на широкий круг специалистов промышленности, предпринимателей, работников фирм и вузов, заинтересованных в систематическом получении актуальной и достоверной информации о выпускаемых в России и странах СНГ приборах и средствах автоматизации, о новых изделиях, предлагаемых потребителям, а также о действующих нормативных документах и рекомендациях. Журнал публикует материалы о новых методах измерений, сбора и представления измерительной и контрольной информации, новых конструкторских и технологических решениях, новых технологиях и материалах, составляющих основу создания новой конкурентоспособной продукции, осуществляет систематические публикации материалов по созданию и эксплуатации систем автоматизации различного назначения для отраслей промышленности, науки, по информационным технологиям, программно-техническим комплексам. Публикуется информация о профиле и продукции отдельных приборостроительных предприятий, их новых разработках, производственных и технологических возможностях и интересах. Тесные связи нашего Общества и редакции с Международной конфедерацией по измерениям (ИМЕКО) позволяют постоянно знакомить наших читателей с материалами этой весьма авторитетной международной профессиональной организации.

Журнал зарегистрирован в ВАК РФ как научное издание.

Журнал выходит 12 раз в год и распространяется по подписке.

Индекс журнала в каталоге Агентства «Роспечать» – 79727.

В редакции можно оформить льготную подписку на 2016 год.

Стоимость годовой подписки (12 экз.) – 12000 руб.

Заявки принимаются по тел./факсу: (495) 695-10-71
или по e-mail: kavalero@mail.ru.

Более подробная информация о журнале «Приборы» – на сайте: www.pribory-smi.ru.