

На правах рукописи



Медведева Екатерина Александровна

**РАЗВИТИЕ МЕТОДА ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО
РАССЕЯНИЯ СВЕТА ДЛЯ АНАЛИЗА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ**

1.3.19. Лазерная физика

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург
2022

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Научный руководитель: Карсеева (Непомнящая) Элина Константиновна кандидат технических наук

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор Войтылов Владислав Викторович, профессор кафедры молекулярной биофизики и физики полимеров федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», г. Санкт-Петербург

кандидат физико-математических наук, доцент Варжель Сергей Владимирович, заведующий лабораторией научно-исследовательского центра световодной фотоники федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО», г. Санкт-Петербург

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук, г. Санкт-Петербург

Защита состоится “23” декабря 2022 года в 14:00 часа на заседании диссертационного совета У 1.3.19.06 на базе Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого (СПбПУ) по адресу: 195251, Санкт-Петербург, улица Политехническая, д. 29, второй учебный корпус, аудитория 347.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» и на сайте университета www.spbstu.ru.

Отзывы об автореферате в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 195251, Санкт-Петербург, улица Политехническая, д. 29.

Автореферат разослан “___” ноября 2022 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета У 1.3.19.06
к.ф.-м.н., доцент



Медведев А. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность

Методы и средства лазерной физики находят все более широкое применение при изучении электрокинетических свойств коллоидных систем, как при проведении научных исследований, так и при решении разнообразных прикладных задач. К таким задачам относятся экологический мониторинг, контроль пищевой и некоторых видов промышленной продукции, продовольственного сырья и лекарственных препаратов, клиническая лабораторная диагностика.

Одним из методов для анализа электрокинетических параметров коллоидных систем является электрофоретическое светорассеяние. Основным преимуществом данного метода является неразрушающий характер исследований, позволяющий определять дзета-потенциал и электрофоретическую подвижность в коллоидных системах и их изменение во времени. При этом дзета-потенциал и электрофоретическая подвижность являются важными показателями, позволяющими оценить агрегационную устойчивость коллоидных систем.

Однако на данный момент метод электрофоретического рассеяния света имеет ряд недостатков, среди которых низкая точность получаемых результатов, большой объем аналита, требуемый для исследования, длительное время анализа, высокие управляющие напряжения, ограничения по размерам частиц (от 10 нм до 1 мкм), значительное влияние тепловых эффектов, трудности при исследовании полидисперсных растворов и разделении частиц в растворе по зарядовым характеристикам.

Для решения ряда указанных проблем в данной работе предлагается модифицированный метод электрофоретического рассеяния света, позволяющий оценить дзета-потенциал и электрофоретическую подвижность в коллоидных системах различного типа.

Целью диссертационного исследования является разработка модифицированного метода электрофоретического рассеяния света, позволяющего расширить границы традиционных методов, применяемых для исследований электрокинетических свойств коллоидных систем.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи:

1. Проанализировать возможность использования режимов гетеродинамирования и полного внутреннего отражения для измерения дзета-потенциала и электрофоретической подвижности моно- и полидисперсных коллоидных систем с размерами частиц менее 3,8 нм, объемом образца менее 25 мкл и электропроводностью более 4 мСм/см.

2. Разработать физико-математическую модель рассеяния неоднородной плоской волны на сферической частице и провести аналитические и численные расчеты характеристик рассеяния в случае электрофоретического рассеяния света в полном внутреннем отражении.

3. Разработать алгоритм обработки и анализа экспериментальных данных, позволяющий рассчитать электрофоретическую подвижность и дзета-потенциал в случае полидисперсных коллоидных систем.

4. Разработать и создать экспериментальные макеты установки для исследования электрофоретической подвижности и дзета-потенциала коллоидных систем с применением предложенных подходов.

5. Провести измерения с применением разработанного модифицированного метода электрофоретического рассеяния света коллоидных растворах наночастиц, биомолекулярных и магнитных жидкостях.

Научная новизна:

В качестве основных результатов, обладающих научной новизной, можно указать следующие:

1. Модифицирован метод электрофоретического рассеяния света за счет применения режима гетеродинамического и полного внутреннего отражения, что позволило анализировать электрокинетические параметры коллоидных систем в расширенном диапазоне исследуемых объемов и величин электропроводности растворов, а также концентраций и размеров частиц в них.

2. Разработана физико-математическая модель рассеяния неоднородной плоской волны на сферических частицах.

3. Разработан алгоритм обработки сигналов электрофоретического рассеяния, позволяющий вычислять электрофоретическую подвижность и дзета-потенциал частиц в полидисперсных системах по данным периодограмм (программное свидетельство №2020617608, 08.07.2020).

4. Разработаны два экспериментальных макета, позволяющие измерять значение электрофоретической подвижности и дзета-потенциала коллоидных систем различного объема с погрешностью не более 10% (патент РФ на полезную модель №204641 Рос. Федерации 02.06.2021).

Методология диссертационного исследования

Для решения поставленных задач использовались методы натурного и модельного эксперимента, приближенного аналитического и численного решения задач теории рассеяния электромагнитного излучения, принципы цифровой обработки сигналов, корреляционный анализ и методики обработки результатов исследования.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Разработана физико-математическая модель, описывающая рассеяние неоднородной плоской волны лазерного излучения на сферической частице, а также корреляционная функция сигнала рассеяния с учетом глубины проникновения излучения в образец, что позволяет связать электрофоретическую подвижность и дзета-потенциал частиц с параметрами сигнала рассеяния в режиме полного внутреннего отражения.

2. Предложенная схема реализации установки с использованием полного внутреннего отражения и капилляра, вместе с разработанной теорией анализа экспериментальных данных, позволили уменьшить влияние тепловых эффектов и разделить частицы в растворе по зарядовым характеристикам.

3. Предложенная модификация метода электрофоретического рассеяния света за счет применения режимов гетеродинамического и полного внутреннего отражения, а также разработанных алгоритмов обработки формируемых в этих режимах сигналов позволяет измерять электрокинетические параметры моно- и полидисперсных растворов в расширенном диапазоне размеров частиц (0,5–1000 нм), с пониженной концентрацией (до 1 мг/л), повышенной величиной электропроводности (более 4 мСм/см) и в уменьшенном объеме (до 25 мкл) с погрешностью не более 10%. Метод обладает увеличенным быстродействием (время измерения параметров до 1 минуты).

4. Улучшения параметров измерений за счет предложенных модификаций метода электрофоретического рассеяния света обеспечивают возможность оценки агрегационной устойчивости растворов и определения электрофоретической подвижности и дзета-потенциала не только в лиофильных, но и в лиофобных коллоидных системах, характеризующихся термодинамической неустойчивостью, что было экспериментально показано на примере растворов биологических молекул (альбумин, глицин), молекул фуллеренола, металлических наночастиц, магнитных жидкостей и их смесей.

Теоретическая значимость результатов состоит в том, что созданное аналитическое описание рассеяния лазерного излучения коллоидной системой в режимах гетеродинамирования и полного внутреннего отражения, а также разработанные принципы обработки сигналов рассеяния и дополненный метод исследования агрегационной устойчивости коллоидных систем могут быть использованы в исследованиях подобных явлений и при создании измерительных устройств на их основе.

Практическая значимость результатов работы состоит в том, что:

- разработаны и апробированы экспериментальные макеты для измерения электрокинетических параметров коллоидных систем в диапазоне размеров частиц 0,5–1000 нм с погрешностью не более 10%, позволяющие исследовать образцы с концентрацией от 1 мг/л и величиной электропроводности более 4 мСм/см.
- разработан алгоритм, позволяющий вычислять электрофоретическую подвижность и дзета-потенциал частиц в полидисперсных системах.
- полученные закономерности изменения электрокинетических параметров при внешнем воздействии на коллоидную систему могут быть применены при разработке лекарственных препаратов, водоподготовке (фильтрация, коагуляция), разработке красок, создании устойчивых наночастиц металлов, производстве и разработке фармацевтической, косметической, химической продукции, биотехнологии, и других областях науки и технологии, связанных с коллоидными системами.

Личный вклад диссертанта:

В данной работе представлены результаты, полученные автором лично. Выбор целей и задач исследования проделан совместно с руководителем.

Апробация результатов работы. Результаты работы были представлены на следующих международных и всероссийских конференциях и школах-семинарах: Научно-практическая конференция с международным участием «Неделя науки СПбПУ» (2017-2021); Российская молодежная конференция по физике и астрономии «Физика.СПб» (Санкт-Петербург, 2016 г.); Международная Конференция «Лазерно-информационные технологии в медицине, биологии, геоэкологии и транспорте–2016» (Новороссийск, 2016 и 2017 гг.); Международная научно-практическая конференция: «Инновации, технологии и наука» (Уфа, 2016г.); Международная школа-конференция «Saint-Petersburg OPEN» по Оптоэлектронике, Фотонике и Нанобиотехнологиям (Санкт-Петербург, 2017, 2018, 2019 гг.); Международный экологический форум стран Балтийского региона «Ecobaltica» (Санкт-Петербург, 2017 г.); Международная конференция «Laser Optics» (Санкт-Петербург, и 2016, 2018, 2020, 2022 гг.); Международная конференция по оптике и биофотонике «Saratov fall meeting» (Саратов, 2016, 2017 и 2018 гг.); Международная конференция по фотонике и информационной оптике (Москва, 2017, 2018 и 2019 гг.); Конгресс молодых ученых (Италия, 2017 г.); 19-ая Международная

конференция по Биоинженерии, Биоинформатике и Биомедицинской (Италия, 2017 г.); Международная молодежная научная школа «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия» (Казань, 2017 г.); Международная конференция по применению лазеров в науках о жизни (Израиль, 2018 г.); Конференция SPIE Photonics Europe (Страсбург, Франция, 2020 г.); V Международная конференция и молодёжная школа «Информационные технологии и нанотехнологии» (Самара, 2019, 2020 и 2021 гг.); Международная конференция по применениям оптики и фотоники (Лиссабон, Португалия, 2019 г.); IEEE Международная конференция по электротехнике и фотонике (Санкт-Петербург, 2018, 2019, 2020, 2021 гг.); Международная конференция по энергетике, материалам и нанотехнологиям (Санкт-Петербург, 2019 г.); Международная молодежная конференция по электронике, телекоммуникациям и информационным технологиям (Санкт-Петербург, 2019-2022 г.).

Результаты работы использовались в следующих научных проектах:

- Проект №21–72–20029 РФФИ "Суперкомпьютерное моделирование и технология биомолекулярных пленочных структур" 2021–2024.
- Проект № 21-72-00035 <https://rscf.ru/ru/project/21-72-00035/> РФФИ «Комбинированный оптический датчик для неинвазивной оценки функциональных резервов печени» 2021-2023.
- Госзадание FSEG-2020-0024 "Прецизионная спектроскопия квантовых систем и нанообъектов в широком диапазоне энергий".

Достоверность полученных результатов подтверждается проведением расчетов в строгом соответствии с подтвержденными математическим аппаратом электродинамики, статистической физики, лазерной спектроскопии, а также публикациями в рецензируемых научных журналах и полученными тремя свидетельствами РИД. Достоверность обеспечена применением современных апробированных методов экспериментальных и теоретических исследований и высокой воспроизводимостью экспериментальных данных. Полученные результаты хорошо согласуются с данными опубликованных научных исследований в случаях, когда такое сопоставление возможно.

Публикации и РИДы. По теме представленных в диссертации исследований Медведевой Е.А. опубликовано 24 публикации, в том числе в рецензируемых научных журналах из списка ВАК (3 работы), в изданиях входящих в базы данных Scopus и WoS (16 работ), а также в сборниках, рецензируемых РИНЦ (5 работ). Оформлено 3 свидетельства о регистрации РИД (2 свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ и один патент на полезную модель).

Структура и объем работы

Полный объем диссертации составляет 130 страниц в том числе 50 рисунков, 12 таблиц. Работа включает введение, 4 основные главы, заключение и список используемой литературы (из 111 наименований, включая работы автора).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснован выбор направления исследований, показана актуальность решаемых в диссертации задач, сформулированы цели и задачи исследований, отмечена научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены положения, выносимые на защиту.

В **первой** главе приводится анализ проблемы электрокинетических параметров коллоидных систем. В главе представлен литературный обзор методов вычисления электрофоретической подвижности и дзета-потенциала. На основе

приведенного литературного анализа обосновывается целесообразность использования метода электрофоретического рассеяния света (ЭФС). Данный метод позволяет определять электрофоретическую подвижность и дзета-потенциал коллоидных систем за счет вычисления корреляционной функции интенсивности рассеянного системой излучения при приложении к ней электрического поля

$$G^{(1)}(\tau) = N|A|^2 e^{-i\omega_0\tau} e^{-iqv\tau} e^{-q^2 D\tau}$$

где скорость движения рассеивателей равна $v = \mu E$, где μ – электрофоретическая подвижность, E – напряженность электрического поля, q – волновой вектор. Из электрофоретической подвижности с помощью приближений Смолуховского, Хюкеля и Хенкеля может быть рассчитан дзета-потенциал частиц в жидкости.

В главе рассматриваются существующие проблемы, связанные с возможностью корректного анализа электрокинетических параметров моно и полидисперсных коллоидных систем. Кроме того, обосновывается необходимость разработки модифицированного метода электрофоретического рассеяния света для повышения точности измеряемых параметров, увеличения диапазона исследуемых частиц по размерам, и концентрациям, расширение допустимых значений электропроводности образцов и, уменьшения их объема, а также для исключения из рассмотрения динамики частиц на границе раздела стекло вода и проведения разделения частиц в коллоидном растворе по зарядовым характеристикам.

Во **второй** главе представлен модифицированный метод электрофоретического рассеяния света и программа обработки данных, позволяющие вычислять электрофоретическую подвижность и дзета-потенциал в коллоидных моно- и полидисперсных растворах. Кроме того, в главе обосновываются предлагаемые пути расширения границ применимости метода для анализа коллоидных систем. Рассмотрены существующие проблемы, связанные с возможностью корректного анализа оценки электрокинетических параметров в монодисперсных жидкостях. Приводятся математические принципы исследования полидисперсных коллоидных систем методом электрофоретического рассеяния света, исходя из которых электрокинетические параметры можно вычислить, используя следующее выражение для спектра мощности фототока

$$I(\omega) = \sum_{i=1}^n N_i A_i^2 \frac{D_i q^2}{(\omega - \omega_0 \pm qv_i)^2 + (D_i q^2)^2}$$

Соответствующее значение электрофоретической подвижности может быть посчитано в соответствии с формулой

$$\mu = \frac{\Delta f \lambda_0}{2\pi n E q \cos \theta / 2} \quad (1)$$

Для уменьшения объема исследуемой коллоидной системы, а также исключения из рассмотрения динамики частиц на границе раздела стекло вода и проведения разделения частиц в коллоидном растворе по зарядовым характеристикам предлагается использовать схему регистрации рассеяния в режиме полного внутреннего отражения. В главе описывается разработанная физико-математическая модель рассеяния частиц в режиме полного внутреннего отражения. В качестве рассеивателя рассматривается наносфера радиусом a и показателем преломления n_p в водном растворе, расположенная на верхней грани призмы полного внутреннего отражения (Рисунке 1 (а)). Плоская волна E_{inc} , падая на границу раздела двух прозрачных сред с разными показателями преломления под критическим углом $\theta_c \approx 62,78^\circ$, проникает в оптически менее плотную среду в

области границы раздела. При этом частицы, достаточно близко расположенные к поверхности, раздела двух сред, будут рассеивать свет проникающей неоднородной электромагнитной волны. Рассеянная волна описывается следующим выражением

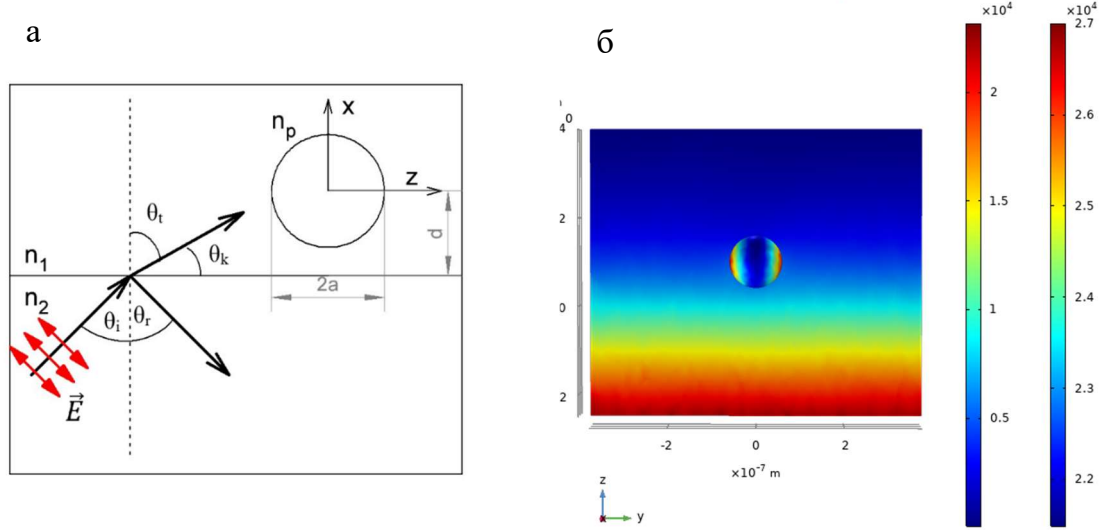


Рисунок 1 – а) Геометрия рассеяния. Показатели преломления призмы n_2 и среды, окружающей частицу n_2 , d – расстояние между частицей и подложкой; б) Срез модуля полного электрического поля $|E|$ в плоскости y - x для случая полного внутреннего отражения света

$$E_{sc}(\hat{r}) = \frac{e^{(ik'r)}}{k'r} \sum_{l,m} (-i)^{l-1} \left\{ \frac{\beta_E(l,m)}{n'} \hat{r} * X_{lm}(\hat{r}) - \beta_M(l,m) X_{lm}(\hat{r}) \right\}$$

$$\beta_E(l,m) = \left\{ \epsilon' j_l(k'a) \frac{d[k_1 a j_l(k_1 a)]}{d(k_1 a)} - \epsilon_1 j_l(k_1 a) \frac{d[k' a j_l(k' a)]}{d(k' a)} \right\} e^{-\frac{1}{\xi} d} \alpha_E(l,m)$$

$$* (\epsilon_1 j_l(k_1 a) \frac{d[k' a h_1^1(k' a)]}{d(k' a)} - \epsilon' h_1^1(k' a) \frac{d[k_1 a j_l(k_1 a)]}{d(k_1 a)})^{-1}$$

$$\beta_H(l,m) = \left\{ \mu_1 j_l(k'a) \frac{d[k' a j_l(k' a)]}{d(k' a)} - \mu' j_l(k' a) \frac{d[k_1 a j_l(k_1 a)]}{d(k_1 a)} \right\} e^{-\frac{1}{\xi} d} \alpha_H(l,m)$$

$$* (\mu' h_1^1(k' a) \frac{d[k_1 a j_l(k_1 a)]}{d(k_1 a)} - \mu_1 j_l(k' a) \frac{d[k' a h_1^1(k' a)]}{d(k' a)})^{-1}$$

где ϵ_1 , μ_1 , k_1 – диэлектрическая проницаемость, магнитная проницаемость и волновое число частицы соответственно, $\alpha_E(l,m)$ и $\alpha_H(l,m)$ – коэффициенты затухающей волны. При этом поперечные сечения рассеяния, полученные из формул для рассеянной волны и коэффициентов разложения были посчитаны в программе Comsol Multiphysics. На Рисунке 1 (б) представлен результат моделирования рассеяния наносферой в воде на стеклянной подложке для распространения электромагнитной волны под углом $\theta = 65^\circ$ к поверхности раздела сред [18]. При этом величина поперечного сечения максимальна при углах близких к критическому и уменьшается с увеличением расстояния от частицы до границы раздела от сотен до единиц нанометра. При значениях расстояния больших, чем глубина проникновения (для рассматриваемого случая 370 нм), сечение рассеяния всё ещё

составляет десятки квадратных нанометров, что свидетельствует о наличии паразитного рассеяния (от поверхности призмы, а также эффектах многократного рассеяния). При расчете соответствующих электрокинетических параметров из сигнала рассеяния можно пренебречь вкладом рассеяния на частицах, находящихся за пределами глубины проникновения затухающего поля.

Формула для автокорреляционной функции рассеяния на частицах, совершающих направленное движение, учитывающая эффект полного внутреннего отражения, была выведена впервые и имеет следующий вид

$$G^{(1)}(\tau) = N|A|^2 e^{-i\omega_0\tau} e^{-iq\vartheta\tau} e^{-q^2 + (\frac{1}{2\xi})^2 D\tau} \quad (2)$$

Электрофоретическую подвижность частиц можно вычислить в случае монодисперсного раствора, используя выражение (1), заменив частоту смещения на период колебания автокорреляционной функции (2), значение которого можно найти из полученных экспериментальных зависимостей.

Для вычисления электрокинетических параметров полидисперсных коллоидных систем в работе предлагается использование разработанного алгоритма для оценки спектра мощности фототока с использованием Быстрого преобразования Фурье [26]. В ходе обработки данных выполнялся подбор спектрального окна, строились модифицированные периодограммы для каждого записанного файла и далее вычислялись значения электрофоретической подвижности и дзета-потенциала для полидисперсного раствора по соответствующим частотам.

В третьей главе представлены схемы реализации разработанного модифицированного метода электрофоретического рассеяния света в кювете (гетеродинный режим) и на призме полного внутреннего отражения (ПВО). Для создания метода электрофоретического рассеяния света повышенной эффективности были рассмотрены основные требования, которым должны удовлетворять элементы измерительной системы. В качестве источника излучения выбран монохроматический лазерный модуль с распределённой обратной связью ($\lambda = 630$ нм, $P = 10$ мВт, RIN менее -150 дБ/Гц (EYP-DBR-0633-00010-2000-BFW01-0000)). Длина волны источника выбиралась исходя из минимального поглощения излучения исследуемыми образцами.

В главе показано, что детектирование электрокинетических параметров целесообразно проводить при малых углах (5° - 30°). Приведена схема регистрации рассеянного излучения с использованием оптоволокну и фокусирующей оптической системой, позволяющая повысить точность проводимых исследований за счёт построения изображения рассеивающего объема с размером, соответствующим чувствительной площади фотоприемника с наименьшими потерями.

В главе также приводится анализ погрешностей, связанных с градиентом скорости движения частиц. Расчет отношения С/Ш производится для подбора оптимальных параметров схемы. На основе проведенного анализа в главе предлагается измерительная схема с использованием кюветы для помещения образца (гетеродинный режим) (Рисунок 2).

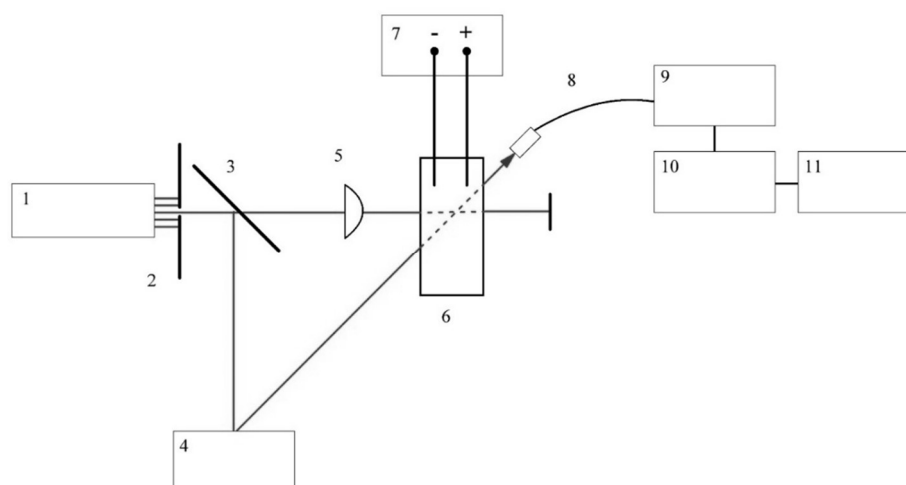


Рисунок 2 – Схема лабораторной установки измерительного устройства в гетеродинном режиме: 1 – лазерный модуль, 2 – диафрагма, 3 – делительный куб, 4 – модулятор, 5 – линза, 6 – кювета с образцом, 7 – источник напряжения, 8 – оптоволокну, 9 – фотоприемник, 10 – плата аналого-цифрового преобразования, 11 – компьютер

Для измерения электрокинетических параметров коллоидных систем в малых объемах в главе предлагается реализация на базе призмы полного внутреннего отражения. Блок схема измерительной системы модифицированного метода в ПВО режиме представлена на Рисунке 3.

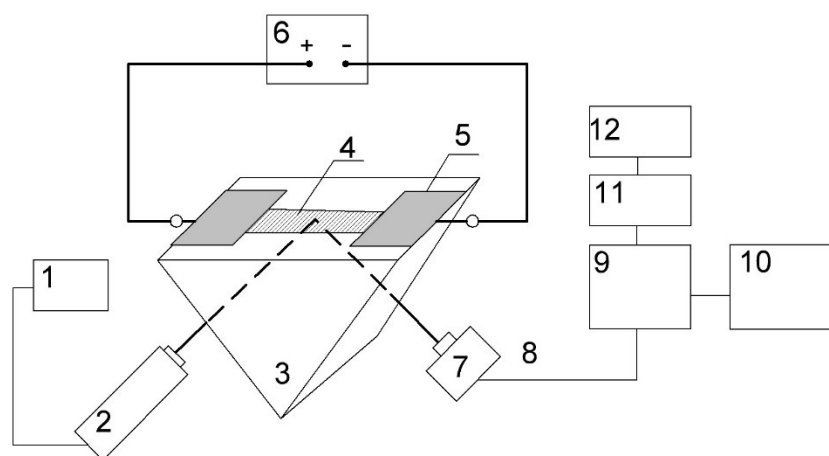


Рисунок 3 – Схема лабораторной установки измерительного устройства в режиме полного внутреннего отражения: 1 – аккумуляторная батарея для питания лазера, 2 – лазерная система, 3 – призма ПВО, 4 – исследуемый образец, 5 – электроды, 6 – источник постоянного напряжения, 7 – коллиматор, 8 – одномодовое оптоволокну, 9 – фотоприемник, 10 – источник питания фотоэлектронного умножителя, 11 – плата аналого-цифрового преобразования; 12 – компьютер

Разработанный модифицированный метод позволяет проводить анализ электрокинетической динамики наночастиц и их кластеров в образцах с объемом менее 25 мкл, что реализовано впервые [25]. Для реализации разделения по зарядовым характеристикам коллоидных систем была модернизирована верхняя грань призмы добавлением капилляра.

Также в третьей главе предложена алгоритм работы аппаратной реализации модифицированного метода и протокол проведения исследований для оценки электрокинетических параметров коллоидных растворах.

В **четвертой** главе произведена экспериментальная апробация разработанного метода на модельном объекте, в качестве которого был выбран супрамолекулярный прекурсор на основе водного раствора Л-цистеина (L-cysteine) и ацетата серебра Cys ($1 \cdot 10^{-2}$ М; $n=1.45$; число Дебая $kr \rightarrow 0$, предел Хюккеля $f(kr)=1$) с известным значением дзета-потенциала, в которых присутствуют агрегаты 150–180 нм и малые наночастицы 4–8 нм. Для супрамолекулярного прекурсора ($\zeta = -50$ мВ) измеренные значения дзета потенциала составили $50,1 \pm 1,2$ мВ для гетеродинной реализации, $52 \pm 2,3$ мВ для ПВО схемы.

Для экспериментальной проверки границ разработанного метода по размерному диапазону были выбраны водные растворы микросфер с известным размерами. Аналогичные измерения проводились на коммерческом приборе ZetaSizer Nano. Полученные значения электрофоретической подвижности и дзета-потенциала для разработанной установки и коммерческого прибора представлены на Рисунке 4 [2].

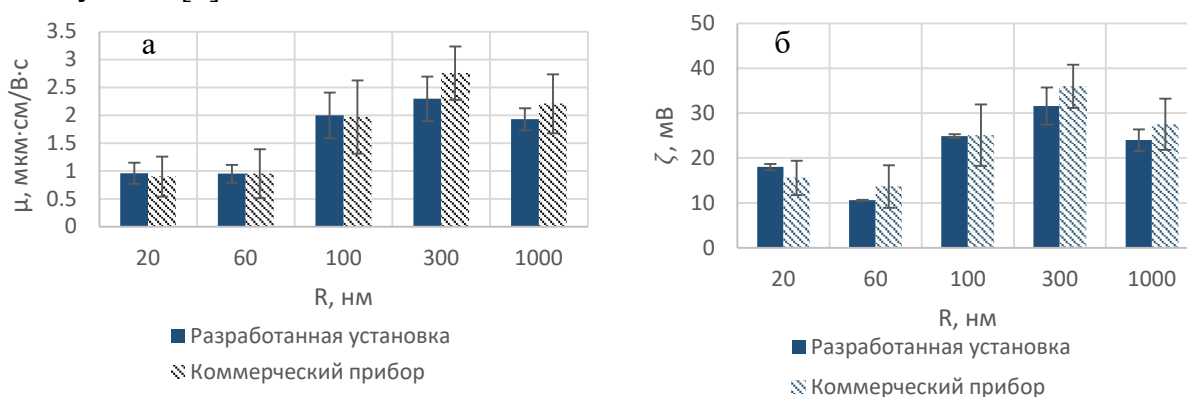


Рисунок 4 – Зависимость электрофоретической подвижности (а) и дзета-потенциала (б) для раствора микросфер разного размера для модифицированной установки и коммерческого прибора ZetaSizer Nano

Для экспериментальной оценки работоспособности метода при оценке электрокинетических параметров частиц с размером на нижней границе установленного диапазона, были проведены исследования водного раствора молекул глицина. Гидродинамический радиус данной молекулы лежит в диапазоне от 0,5 – 0,7 нм. Значение электрофоретической подвижности, рассчитанное с использованием разработанной измерительной системы, составляет $\mu = 3,00 \pm 0,74$ $\mu\text{m}\cdot\text{cm}/\text{V}\cdot\text{s}$, что соответствует литературным данным для глицина и позволяет сделать вывод о корректной работе установки на границе установленного размерного диапазона.

На Рисунке 5 представлен пример зависимости электрофоретической подвижности микросфер диаметром 20 нм от их массовой концентрации в исследуемом растворе в диапазоне рекомендуемых концентраций 1-70 мг/мл [2].

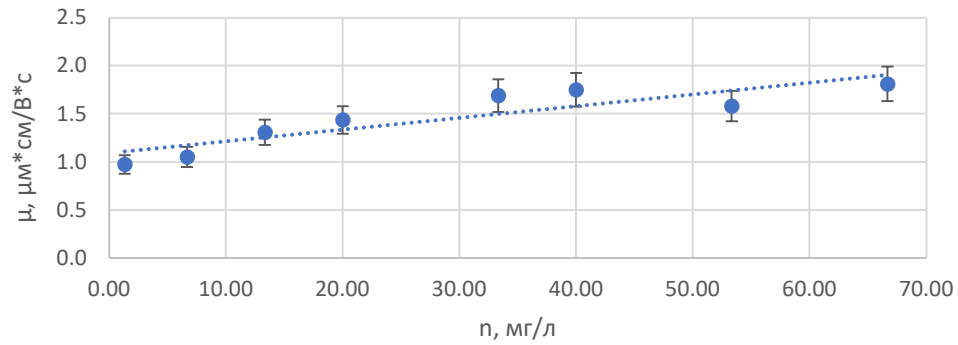


Рисунок 5 – Зависимость электрофоретической подвижности микросфер, диаметром 20 нм от массовой концентрации образца

При изменении концентрации величина электрофоретической подвижности изменялась линейно в диапазоне 0,9–1,8 мкм·см/В·с. При разбавлении коллоидной системы наблюдается десорбция потенциалопределяющих ионов с поверхности дисперсной фазы, что приводит к уменьшению электрофоретической подвижности и дзета-потенциала.

Также были проведены экспериментальные исследования по влиянию величины внешнего электрического поля на электрофоретическую подвижность и дзета-потенциала микросфер. Пример зависимости электрофоретической подвижности частиц от величины внешнего поля для микросфер с заданными размерами для разработанного метода представлен на Рисунке 6 [2].

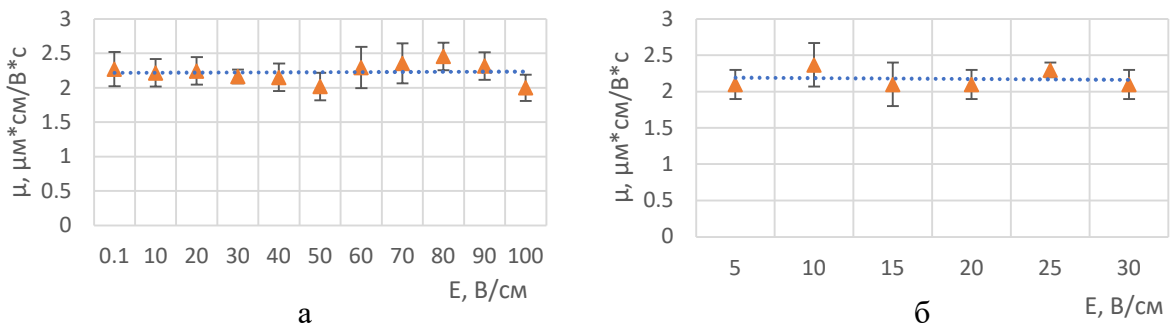


Рисунок 6 – Зависимость электрофоретической подвижности микросфер радиусом 300 нм от напряженности внешнего электрического поля в режиме полного внутреннего отражения (а) и в гетеродинной реализации (б)

Отличительной особенностью измерений в режиме полного внутреннего отражения является возможность прикладывать как низкие значения внешнего электрического поля, так и высокие для образцов с низкой электропроводностью. Данная схема позволяет исследовать малые объемы образцов, менее 25 мкл. На Рисунке 6 (а) приведена зависимость электрофоретической подвижности микросфер диаметром 300 нм от напряженности внешнего электрического поля в диапазоне от 0.1 В/см до 100 В/см.

Незначительные колебания параметра при изменении величины электрического поля связаны с тепловыми эффектами и наличием электроосмоса в измерительных установках. Однако данные колебания лежат в пределах погрешности (<10%) и показывают стабильность работы предложенного метода в разных реализациях. Результаты измерений, полученные с использованием двух экспериментальных установок, хорошо согласуются между собой и соответствуют результатам измерений на коммерческом приборе Zetasizer Nano. Измеренная на

разработанных установках средняя электрофоретическая подвижность составила $2,3 \pm 0,1$ мкм·см/В·с, измерение тех же стеклянных микросфер (в поле напряженностью 150 В/см) на приборе Zetasizer Nano показало среднее значение $2,5 \pm 0,5$ мкм·см/В·с. При этом границы прикладываемых напряжений в разрабатываемой установке варьируются от 5 до 30 В/см. Ниже 5 В/см не наблюдалось направленного движения частиц, значение 30 В/см являлось достаточным для наблюдения электрофоретических явлений во всех проводимых экспериментах и дальнейшего увеличения напряженности электрического поля не требовалось.

В разделе показано, что разработанный модифицированный метод применим для исследования коллоидных систем с величиной электропроводности больше 4 мСм/см за счет изменения напряженности внешнего электрического поля. Значение электрофоретической подвижности и дзета-потенциала для раствора карбоксильных латексных микросфер с размером 60 нм и концентрацией соли $C_{\text{NaCl}} = 0,5$ ммоль/л равняется $1,54 \pm 0,18$ мкм·см/В·с и $28,72 \pm 2,61$ мВ соответственно. Увеличение абсолютного значения дзета-потенциала при добавлении NaCl связано с изменением толщины двойного электрического слоя (ДЭС) вокруг частицы. При добавлении электролита изменяется соотношение между влиянием электрического притяжения и диффузии, определяющими распределение в наружной обложке двойного слоя. Число ионов в диффузной части ДЭС будет уменьшаться, при этом большее число противоионов будет находиться в адсорбционном слое, это приведет к увеличению абсолютного значения дзета-потенциала.

Также с помощью разработанного алгоритма была продемонстрирована возможность исследования полидисперсных растворов. Измерения проведены на примере суспензии полистирольных микросфер с размерами 320 нм и 970 нм (Таблица 1) [2].

Таблица 1 – Значения электрофоретической подвижности и дзета-потенциала полистирольных микросфер в полидисперсном водном растворе

Параметры	R=320 нм	R=970 нм
μ , мкм·см/В·с	$5,4 \pm 0,2$	$7,0 \pm 0,6$
$ \zeta $, мВ	$67,0 \pm 4,3$	$87,1 \pm 7,9$

По данным из таблицы видно, что погрешность вычисления электрофоретической подвижности и дзета-потенциала при исследовании полидисперсных коллоидных растворов не превышает 10%. Кроме того, данная модификация метода позволила параллельно разделять частицы по заряду и размеру в тонком капилляре и вычислять соответствующие параметры по полученному спектру мощности фототока, в котором присутствуют две компоненты, отвечающие за различные размеры частиц в полидисперсной смеси. Первая компонента в диапазоне от 0 до 100 Гц соответствует микросферам радиусом 0,97 мкм, вторая — в диапазоне от 100 до 650 Гц — соответствует микросферам радиусом 0,32 мкм. Полученные результаты были подтверждены советующими измерениями монодисперсных растворов полистирольных микросфер в кювете.

Для повышения точности измеряемых электрокинетических параметров в предлагаемом модифицированном методе электрофоретического рассеяния света в работе было исключено влияние осмотического потока жидкости. В гетеродинной реализации измерение проводилось в центре кюветы и вклад осмотического потока

пренебрегался. При проведении эксперимента на призме ПВО для исключения взаимодействия частиц на границе раздела стекло-вода варьировалась глубина проникновения лазерного излучения в образец. Электрофоретическая подвижность микросфер диаметром 20 нм при глубине проникновения $d=800$ нм равнялась $0,96 \pm 0,09$ мкм·см/В·с, а на глубине проникновения $d=200$ нм она составила $2,7 \pm 0,2$ мкм·см/В·с. При исследовании этой же суспензии в кювете измеренная электрофоретическая подвижность составила $0,92 \pm 0,09$ мкм·см/В·с. Таким образом показано, что при глубине проникновения 800 нм эффекты, связанные с осмотическим потоком, не оказывают влияния на измеряемые значения подвижности.

Во втором разделе четвертой главы приводятся результаты исследования агрегационной устойчивости биологических жидкостей. В качестве исследуемой биологической коллоидной системы был выбран 5% раствор белка альбумина. Значения электрофоретической подвижности и дзета-потенциала для белка альбумина в водном растворе ($pH=7,6$; электропроводность 3,77 мСм/см), полученные в кювете (гетеродинный режим объем образца 3 мл), в ПВО режиме (объем образца 5 мкл) и на приборе Zetasizer Nano представлены в Таблице 2 [1].

Таблица 2 – Значения электрофоретической подвижности и дзета-потенциала белка альбумина в водном растворе, полученные на разных установках

Параметры	Гетеродинный режим	Режим ПВО	Прибор Zetasizer Nano
μ , мкм·см/В·с	$1,2 \pm 0,3$	$0,8 \pm 0,2$	$-1,1 \pm 0,6$
ζ , мВ	$10,9 \pm 1,3$	$11,3 \pm 2,1$	$-10,4 \pm 8,3$

Из Таблицы 2 видно, что значения электрокинетических параметров раствора белка альбумина, полученные с использованием двух экспериментальных установок, хорошо согласуются между собой и соответствуют результатам измерений на коммерческом приборе Zetasizer Nano. Таким образом, показано, что модифицированный метод электрофоретического рассеяния света позволяет исследовать лиофильные коллоидные системы

Кроме того, было выявлено изменение коагуляционной способности альбумина при взаимодействии с фуллеренолом, который является активатором связывающей функции белка. Были проведены исследования по влиянию фуллеренола на агрегацию альбумина с фуллеренолом и сульфатом магния [5, 17] (Рисунок 7).

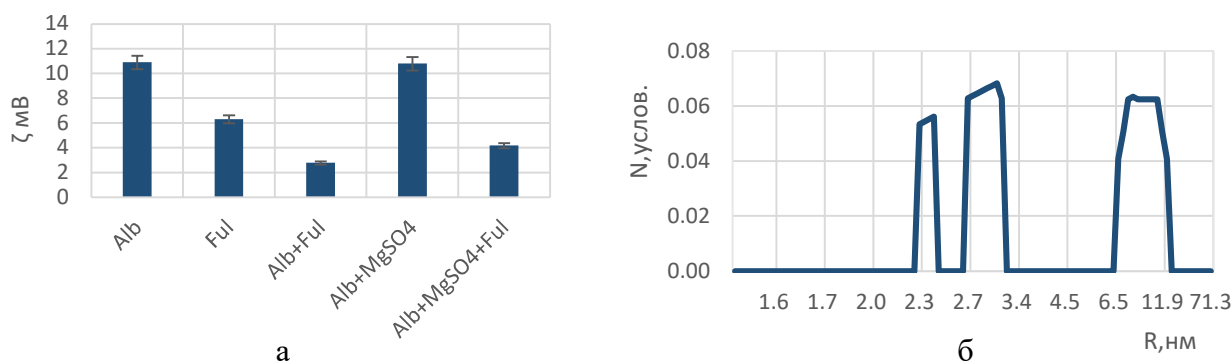


Рисунок 7 – а) Дзета-потенциал раствора белка альбумина, наночастиц фуллеренола и их смеси при добавлении электролита $MgSO_4$ б) Распределение частиц по размерам в растворе альбумина и фуллеренола с добавлением $MgSO_4$

Видно, что при добавлении в раствор альбумина в воде и альбумина с сульфатом магния в воде фуллеренола происходит уменьшение величины дзета-потенциала. Это указывает на нарушение агрегационной устойчивости альбумина при добавлении фуллеренола. Абсолютное значение дзета-потенциала, равное 30 мВ, выступает условной границей для разделение жидких коллоидных систем на устойчивые ($|\zeta| > 30$ мВ) и неустойчивые ($|\zeta| < 30$ мВ). Таким образом можно сказать, что исследованная система смеси альбумина и фуллеренола является более неустойчивой, по сравнению с чистым раствором альбумина в воде и склонна образовывать агрегаты. Выявленное нарушение агрегационной устойчивости подтверждается и измеренным распределением частиц по размерам (Рисунок 8 (б)). Показано, что в исследуемом растворе альбумина с сульфатом магния после добавления фуллеренола образуются агрегаты с размерами более 12 нм. При этом размеры единичной молекулы альбумина не превышают 6 нм, а фуллеренола – 2 нм.

В третьем разделе главы показано, что разработанный модифицированный метод электрофоретического рассеяния света позволяет исследовать лиофобные коллоидные системы, такие как растворы металлических наночастиц и магнитные жидкости, характеризующиеся термодинамической неустойчивостью. Приведены результаты исследования электрокинетических параметров растворов наночастиц меди и золота в зависимости от их концентрации в растворе (Рисунок 8).

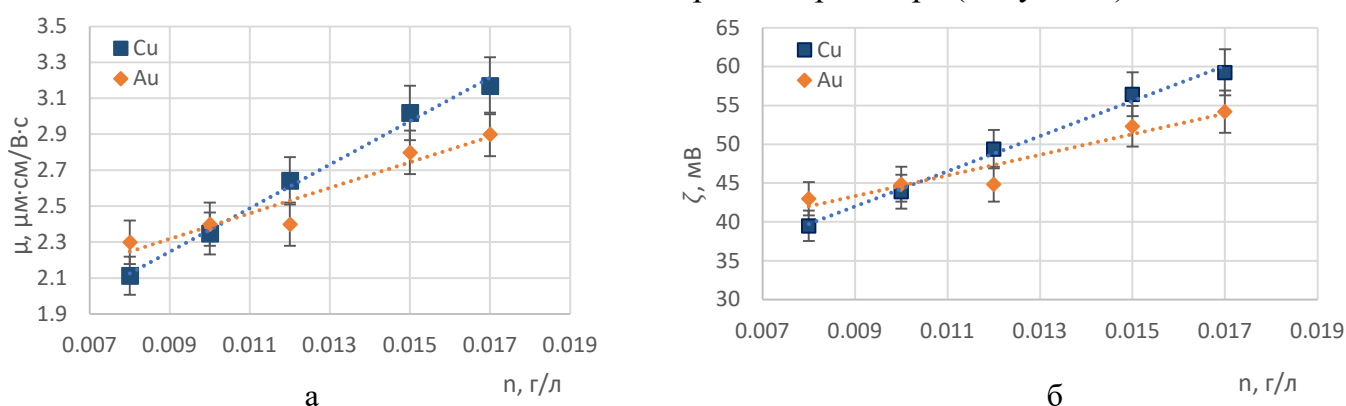


Рисунок 8 – Зависимость электрофоретической подвижности (а) и дзета-потенциала (б) раствора наночастиц меди и золота от концентрации коллоидных частиц

Из полученных графиков видно, что значение дзета-потенциала увеличивается при увеличении концентрации наночастиц. Это происходит за счет адсорбции ионов с поверхности дисперсной фазы. Как показано ранее, системы, обладающие дзета-потенциалом более 30 мВ относятся к устойчивым, что справедливо для исследованных металлических наночастиц. Данное свойство также заявлено и производителем исследованных наночастиц, поскольку они покрыты поливиниловым спиртом, являющимся стабилизирующим поверхностно-активным веществом.

Подобные исследования были проведены и на магнитных наночастицах (Fe_3O_4). Предложенным методом показано, что разбавленные растворы магнитных жидкостей характеризуются относительно низкой агрегативной устойчивостью ($|\zeta| = 26,4 \pm 1,3$ мВ) [19]. При увеличении концентрации магнитной жидкости наблюдалось линейное увеличение абсолютного значения дзета-потенциала, а следовательно, и устойчивости растворов. Подобные результаты подтверждаются данными лазерной корреляционной спектроскопии, указывающей на активное

агрегатобразование в магнитных жидкостях при их разбавлении. Изменение величины внешнего электрического поля не влияло на изменение электрокинетических параметров раствора, что свидетельствует о корректности проводимых измерений.

В заключении приведены основные результаты работы, отмечено, что все поставленные задачи исследования выполнены в полном объеме, цель исследования достигнута. В частности, к основным результатам целесообразно отнести следующие:

1. Разработан модифицированный метод электрофоретического рассеяния света повышенной эффективности для анализа агрегационной устойчивости в коллоидных растворах объемом менее 25 мкл, в диапазоне размеров частиц от 0,5 до 1000 нм.

2. Разработана физико-математическая модель рассеяния неоднородной плоской волны на сферической частице и проведены аналитические и численные расчеты характеристик рассеяния в случае электрофоретического рассеяния света в полном внутреннем отражении.

3. Разработан алгоритм обработки и анализа экспериментальных данных, позволяющий рассчитать электрофоретическую подвижность и дзета-потенциал полидисперсных коллоидных систем.

4. Разработаны аппаратные реализации модифицированного метода электрофоретического рассеяния света, позволяющие измерять значения электрофоретической подвижности и дзета-потенциала коллоидных систем с погрешностью не более 10%, а также исследовать полидисперсные растворы и проводить в них разделение частиц по зарядовым характеристикам.

5. Определены закономерности изменения электрокинетических параметров коллоидных систем (биологических жидкостей, растворов наночастиц, магнитных жидкостей) при изменении концентрации образцов и добавлении электролитов, величины приложенного электрического поля. Показана связь между электрокинетическими параметрами и устойчивостью исследуемых коллоидных растворов.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в изданиях, включенных в перечень в ВАК:

1. Савченко Е.А. (Медведева Е.А.), Величко Е.Н., Аксенов Е.Т. Определение параметров биологических макромолекул методом электрофоретического светорассеяния в режиме полного внутреннего отражения // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Физ.-матем. науки. – 2018. – Т. 160, кн. 1. – С. 108–115.

2. Савченко Е.А. (Медведева Е.А.), Ткач О.И., Непомнящая Э.К. Разработка метода лазерного электрофоретического рассеяния света повышенной эффективности для анализа агрегационной устойчивости коллоидных растворов наночастиц // Научно-технические ведомости. Физико-математические науки.

3. Величко Е.Н., Савченко Е.А. (Медведева Е.А.) Применение спекл-корреляционного анализа для определения скорости кровотока // Оптика и спектроскопия. – 2020. – № 7. – с. 991

Статьи, опубликованные в изданиях, включенных в перечень Scopus и Web of Science:

4. Nepomnyashchaya E.K., Velichko E.N., Pleshakov I.V., Aksenov E. T., Savchenko E.A. (Medvedeva E.A.) Investigation of ferrofluid nanostructure by laser light scattering: medical applications // JOP: Conference Series. - IOP Publishing, 2017. Vol.841. No.1, p. 012020.

5. Nepomnyashchaya E., Savchenko E. (Medvedeva E.A.), Velichko E., Aksenov E. Interaction of fullerene with metals: the research by laser correlation spectroscopy // Proc. SPIE 10336, Saratov Fall Meeting 2016: Optical Technologies in Biophysics & Medicine XVII, 103360H (March 24, 2017).
6. Nepomnyashchaya E., Savchenko E. (Medvedeva E.A.), Velichko E., Bogomaz T., Aksenov E. Spectroscopic techniques to study the immune response in human saliva // Journal of Physics: Conference Series. - IOP Publishing, 2018. Vol.956. No.1, p.012009.
7. Savchenko E. (Medvedeva E.A.), Nepomnyashchaya E., Baranov M., Velichko E., Aksenov E., Bogomaz T. Investigation of mixed saliva by optoelectronic methods // Saratov Fall Meeting 2017: Optical Technologies in Biophysics and Medicine XIX. – International Society for Optics and Photonics, 2018. Vol. 10716, p. 107160J
8. Savchenko E.A. (Medvedeva E.A.), Velichko E.N., Aksenov E.T., Nepomnyashchaya E.K. Combined method for laser selection, positioning and analysis of micron and submicron cells and particles // 2018 International Conference Laser Optics (ICLO). St. Petersburg, Russia, 4-8 June 2018, p.539
9. Savchenko E. A. (Medvedeva E.A.), Velichko E.N., Aksenov E.T., Rozov S.V. Light scattering in albumin solution under the influence of electric field in the regime of total internal reflection // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2018. Vol. 1068. No.1. p.012011.
10. Savchenko E.A. (Medvedeva E.A.), Nepomnyashchaya E.K., Velichko E.N. Use of electrophoretic light scattering for investigation the parameters of macromolecules // Journal of Physics: Conference Series – IOP Publishing, 2018. Vol. 1124. No. 3, p. 031019
11. Savchenko E. (Medvedeva E.A.), Velichko E. New techniques for measuring zeta-potential of colloidal system // Saratov Fall Meeting 2018: Optical and Nano-Technologies for Biology and Medicine. – International Society for Optics and Photonics, 2019. – vol. 11065. – p. 110651U.
12. Savchenko E. A. (Medvedeva E.A.), Skvortsov, A. N., Velichko, E. N., Madzhhinov, A. R., Nezhinskikh, S. S. Analysis of intensity/time series obtained in homodyne evanescent wave DLS electrophoretic experiments // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2019. – T. 1236. – №. 1. – C. 012042
13. Savchenko E. A. (Medvedeva E.A.), Nepomnyashchaya E. K. Combined technique based on light scattering for investigation of the colloid's parameters // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2019. – V. 1368. – №. 2. – P. 022028
14. Savchenko E. A. (Medvedeva E.A.) et al. Determination of Electrophoretic Mobilities by DLS: Homodyne vs Heterodyne Setup // 2019 IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics (EExPolytech). – IEEE, 2019. – p. 315-317
15. Savchenko E. A. (Medvedeva E.A.), Velichko E. N. Electrophoretic light scattering for study mixed saliva studies // Fourth International Conference on Applications of Optics and Photonics. – International Society for Optics and Photonics, 2019. – V. 11207. – p. 112072X.
16. Nepomnyashchaya E. K., Velichko E. N., Savchenko, E. A. (Medvedeva E.A.) Laser scattering technique for blood serum analysis. In 2020 International Conference Laser Optics (ICLO) (pp. 1-1). IEEE.
17. Vachugova E., Savchenko E. (Medvedeva E.A.), Nepomnyashchaya E. (2020, May). Investigation of the fullerene solution parameters by combined technique based on light scattering. In 2020 International Conference on Information Technology and Nanotechnology (ITNT) (pp. 1-4). IEEE.
18. Savchenko E. A. (Medvedeva E.A.), Scherbak S. A., Savchenko E. Y. Modeling of Evanescent Dynamic Light Scattering on Colloidal Particle // 2021 International Conference on Electrical Engineering and Photonics (EExPolytech - 2021), 2021, pp. 197-200
19. Savchenko E. A. (Medvedeva E.A.), Tkach O. I., Skvortsov A. N., Nekrasov P. A. Determination of Electrophoretic Mobility of Magnetic Fluids by Electrophoretic Light Scattering

Method // International Youth Conference on Electronics, Telecommunications and Information Technologies, Springer Proceedings in Physics, 2022, pp. 407-413.

Тезисы в РИНЦ

20. Савченко Е.А. (Медведева Е.А.), Непомнящая Э.К., Величко Е.Н. Исследование магнитных жидкостей методом динамического рассеяния света // Неделя науки СПбПУ: материалы научного форума с международным участием. Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций. - СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2015. С. 117-119.

21. Савченко Е.А. (Медведева Е.А.), Непомнящая Э.К. Исследование взаимодействия альбумина с металлами методом лазерной корреляционной спектроскопии// Международная научно-практическая конференция: «Инновации, технологии и наука», 28 августа 2016. г. Уфа: МЦИИ ОМЕГА САЙНС, с. 12-14

22. Савченко Е.А. (Медведева Е.А.), Макулова А.А., Непомнящая Э.К., Величко Е.Н., Аксенов Е.Т. Исследование взаимодействия наночастиц магнетита с сывороточным альбумином методом лазерной корреляционной спектроскопии // Сборник статей по материалам XXVI международной научно-практической конференции «Лазерные информационные технологии в медицине, биологии, геологии и транспорте», Новороссийск, 2016, с. 17-18

23. Савченко Е.А. (Медведева Е.А.), Вачугова Е.О., Непомнящая Э.К., Величко Е.Н., Баранов М.А. Изучение параметров раствора фуллеренола с помощью комбинированной методики рассеяния света // В сборнике: Информационные технологии и нанотехнологии. Сборник трудов по материалам VI Международной конференции и молодежной школы. 2020. с. 477-481

24. Ткач О.И., Савченко Е.А. (Медведева Е.А.), Величко Е.Н. Применение метода электрофоретического рассеяния света для получения электрофизических свойств раствора фуллеренола. В сборнике: НЕДЕЛЯ НАУКИ ИФНиТ. сборник материалов Всероссийской конференции. Санкт-Петербург, 2020. с.193-196

Зарегистрированные результаты интеллектуальной деятельности:

25. Савченко Е. (Медведева Е.А.), Величко Е.Н. Устройство для определения электрофоретической подвижности частиц в коллоидно-дисперсных системах. Патент РФ на полезную модель №204641 Рос. Федерации 02.06.2021

26. Вычисление периодограммы для анализа спектров динамического рассеяния света: Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020617608. 08.07.2020 / Савченко Е. (Медведева Е.А.), Скворцов А.Н., Величко Е.Н.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО "СПбПУ" — 2020616523; заявл. 30.06.2020

27. Величко Е.Н., Лиокумович Л.Б., Непомнящая Э.К., Савченко Е. (Медведева Е.А.) Расчет и усреднение автокорреляционных функций серии сигналов. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2017662374. 03.07.2017