07;12

ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА СИСТЕМОЙ КРУПНЫХ ЧАСТИЦ С КОРРЕЛЯЦИЕЙ МЕЖДУ РАЗМЕРОМ И ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЙ ПОДВИЖНОСТЬЮ

В.Л.Кононенко

Электрофоретическое светорассеяние (ЭФС), основанное на регистрации скорости частиц в электрическом поле методом лазерной доплеровской анемометрии, широко используется для изучения электрокинетических свойств частиц различной природы в жидкостях в диапазоне размеров от макромолекулярных до субмиллиметровых [1–3]. В случае крупных частиц диффузионное уширение доплеровских линий мало [1,2], поэтому предполагается, что форма спектра ЭФС совпадает с гистограммой распределения частиц по электрофоретической (ЭФ) подвижности [1,4]. Это делает метод ЭФС особенно привлекательным для применений в электрохимии дисперсных сред и в клеточной биофизике [1,2,4]. Однако в рамках указанного предположения не находит объяснения происхождение линейчатой структуры, модулирующей сравнительно широкий спектр ЭФС, которая наблюдается в экспериментах с крупными частицами диаметром 10–15 мкм [1,4].

В настоящей работе рассмотрена теория формы спектров ЭФС крупных частиц. Показано, что при наличии, по меньшей мере, статистической корреляции между размером и ЭФ подвижностью частиц форма доплеровского спектра промодулирована осциллирующей зависимостью сечения поглощения света частицей от ее размера и угла рассеяния.

Рассмотрим систему сферических частиц в жидкости, полидисперсных по радиусу a и ЭФ подвижности μ. В случае малой по сравнению с a толщиной двойного электрического слоя вблизи поверхности частицы величина μ непосредственно не зависит от a [1,2]. Возможна, однако, статистическая корреляция между этими величинами, обусловленная либо природой частиц, либо технологией их изготовления. В этом случае система частиц характеризуется совместной функцией распределения $C(a, \mu)$. Элементарная доплеровская линия, соответствующая равномерному движению частицы в электрическом поле $\mathbf{E}$ со скоростью

$\mathbf{v} = \mu \cdot \mathbf{E}$, описывается в пренебрежении диффузионным и аппаратным уширением дельта-функцией на доплеровской частоте $\omega_D = |\mathbf{q}, \mathbf{v}|$, где $\mathbf{q}$ — волновой вектор рассеяния [1–3]. Спектральная мощность линии пропорциональна относительной концентрации частиц $C(a, \mu)$ и квадрату сечения рассеяния света частицей $\sigma(a, \vartheta)$, где ϑ — угол рассеяния. Доплеровский спектр мощности для суспензии частиц, регистрируемый в режиме накопления и усреднения элементарных спектров отдельных частиц в течение времени измерений, можно записать в виде:

$$S(\omega) \propto \iint \sigma^2(a, \vartheta) \cdot C(a, \mu) \cdot \delta(\omega - q \cdot \mu \cdot E) d\mu\, da. \tag{1}$$

(Считаем для простоты $\mathbf{q} \parallel \mathbf{E}$, $\mu > 0$.) Благодаря наличию δ-функции интегрирование по μ сводится к подстановке $\mu = \omega / qE$ в $C(a, \mu)$. Дальнейшие вычисления требуют конкретизации $C(a, \mu)$. Реалистичным и математически удобным выбором вида $C(a, \mu)$ является двумерное нормальное распределение [5]:

$$C(a, \mu) = \frac{1}{\delta_a \delta_m \sqrt{1 - \rho^2}} \exp \times$$
$$\times \left\{ -\frac{1}{2(1 - \rho^2)} \left[\frac{(a - a_0)^2}{\delta_a^2} - 2\rho \frac{(a - a_0)(\mu - \mu_0)}{\delta_a \delta_m} + \frac{(\mu - \mu_0)^2}{\delta_m^2} \right] \right\}. \tag{2}$$

Здесь a_0 и μ_0 — средние значения, δ_a и δ_m — стандартные отклонения соответственно радиуса и электрофоретической подвижности частиц в системе, $-1 \leqslant \rho \leqslant 1$ — коэффициент ковариации, описывающий степень корреляции между a и μ. С учетом (2) уравнение (1) принимает вид

$$S(\omega_0 f) \propto \frac{\varkappa_1 \varkappa_2}{\pi \sqrt{1 - \rho^2}} \exp\left[-\varkappa_1^2 \cdot (f - 1)^2\right] \times$$
$$\times \int \sigma^2(a_0 y, \vartheta) \exp\left\{ -\frac{\varkappa_2^2}{1 - \rho^2} \left[y - 1 - \rho \frac{\varkappa_1}{\varkappa_2}(f - 1) \right]^2 \right\} dy. \tag{3}$$

Здесь $\varkappa_1 = \mu_0 / (\sqrt{2}\delta_m)$, $\varkappa_2 = a_0 / (\sqrt{2}\delta_a)$, $y = a / a_0$, $f = \omega / \omega_0$, $\omega_0 = q \mu_0 E$.

Выражение (3) описывает форму спектра ЭФС в условиях корреляции размер — ЭФ подвижность частиц. В отсутствие корреляции, когда $C(a, \mu) = C_a(a) \cdot C_m(\mu)$ в (1), $\rho = 0$

в (2), спектр имеет форму функции распределения ЭФ подвижности в системе частиц (в данном случае — распределения (2)), а его интенсивность определяется средним по ансамблю сечением рассеяния ($\sigma^2(a_0, \vartheta)$ при $a_0/\delta_a \gg 1$). В условиях корреляции интенсивность элементарной доплеровской линии на частоте f, соответствующей некоторому значению μ, пропорциональна множителю в (3) в виде интеграла, зависящего от $\sigma^2(a_0 y, \vartheta)$. (Для сильной корреляции ($|\rho| \simeq 1$), когда экспонента в этом интеграле близка к δ-функции, интегрирование дает величину $\sigma^2[a(f), \vartheta]$, где $a(f) = a_0 \cdot [1 + \rho \cdot (\mu_0/\delta_m)/(a_0/\delta_a) \cdot (f-1)]$.) Указанный множитель и обусловливает модуляцию первичного спектрального контура, соответствующего распределению ЭФ подвижности частиц в системе. При $ka_0 \cdot \sin\vartheta \gg 1$, когда $\sigma(a)$ является осциллирующей функцией [3], модуляция имеет вид периодической системы линий.

Сечение рассеяния, входящее в (3), различно для разных оптических схем анемометра. Для гетеродинных схем с внешним опорным пучком [1–4] это обычное (однопучковое) сечение рассеяния. Для дифференциальной двухпучковой схемы [2,3] в формуле (3) фигурирует когерентное (двухпучковое) сечение рассеяния $\sigma_{12}(a, \vartheta)$, учитывающее интерференцию рассеянных волн [3]. Аналитические выражения для σ имеются для немногих предельных случаев. Наибольший интерес в контексте рассматриваемой корреляции представляют приближение Рэлея–Ганса и приближение больших частиц [3]. Для больших сферических частиц и линейно поляризованного света дифференциальные сечения рассеяния имеют вид:

$$\frac{d\sigma_i}{d\Omega} = a^2 J_1^2(ka \cdot \sin\vartheta_i) \cdot \sin^{-2}\vartheta_i, \qquad i = 1, 2;$$

$$\frac{d\sigma_{12}}{d\Omega} = a^2 \cdot \frac{J_1(ka \cdot \sin\vartheta_1) \cdot J_1(ka \cdot \sin\vartheta_2)}{\sin\vartheta_1 \cdot \sin\vartheta_2} \cdot f(\varphi_1, \varphi_2); \qquad (4)$$

$$f(\varphi_1, \varphi_2) = \sin(\varphi_1) \cdot \sin(\varphi_2) + \cos(\varphi_1) \cdot \cos(\varphi_2).$$

Здесь ϑ_i — углы рассеяния зондирующих пучков, φ_i — углы между векторами электрического поля падающих волн и плоскостями рассеяния пучков. Величины $\sigma_1(a, \vartheta)$ или $\sigma_{12}(a, \vartheta)$ в (3) являются интегралами от выражений (4) по апертурному углу приемной оптики $\Delta\Omega$ (конус с углом раскрытия 2β). Согласно (4) σ_1 и σ_{12} по-разному зависят от размера частиц и геометрии рассеяния, что приводит к разным типам деформации спектра ЭФС за счет корреляции размер — ЭФ подвижность частиц для различных оптических схем анемометра.

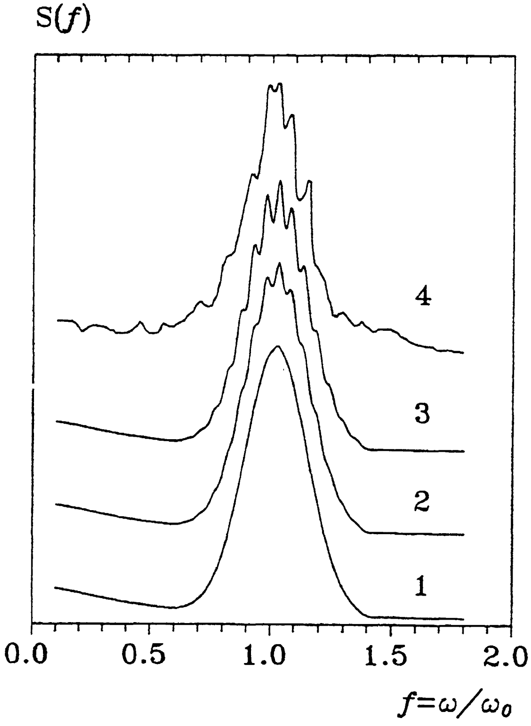

Рис. 1. Спектры электрофоретического светорассеяния при различной степени корреляции размер — ЭФ подвижность в системе частиц: $\rho = 0.975$ (*1*), 0.985 (*2*), 0.988 (*3*). Спектр (*4*) восстановлен по результатам доплеровских измерений [4]. $\vartheta = 57.7°$, $\beta = 0.1°$, $a_0 = 7.33$ мкм.

Периодическая линейчатая структура, модулирующая сравнительно широкий контур спектра ЭФС, наблюдалась наиболее отчетливо в экспериментах с биологическими частицами — макрофагами ($2a \simeq 15$ мкм) — при больших углах рассеяния ($\vartheta = 57.7°$) в анемометре с внешним опорным пучком [4]. В этом случае $z = ka_0 \cdot \sin\vartheta \gg 1$ и $J_1(z) \simeq \sqrt{2/(\pi z)} \cdot \cos(z - 3\pi/4)$. Согласно (3), (4) это приводит к периодической модуляции спектрального контура, соответствующего системе без корреляции ($\rho = 0$). Период модуляции в относительной частотной шкале f составляет $\Delta f = \lambda/[2a_0\rho(\varkappa_1/\varkappa_2)\sin\vartheta]$, где λ — длина волны лазера в среде.

На рис. 1 представлены спектры ЭФС, рассчитанные для условий экспериментов [4] по формулам (3), (4) при $\varkappa_1 = 5.44$, $\varkappa_2 = 7.62$. Кривые *1–3* иллюстрируют развитие линейчатой структуры спектров ЭФС по мере увеличения степени корреляции размер — ЭФ подвижность частиц. Со-

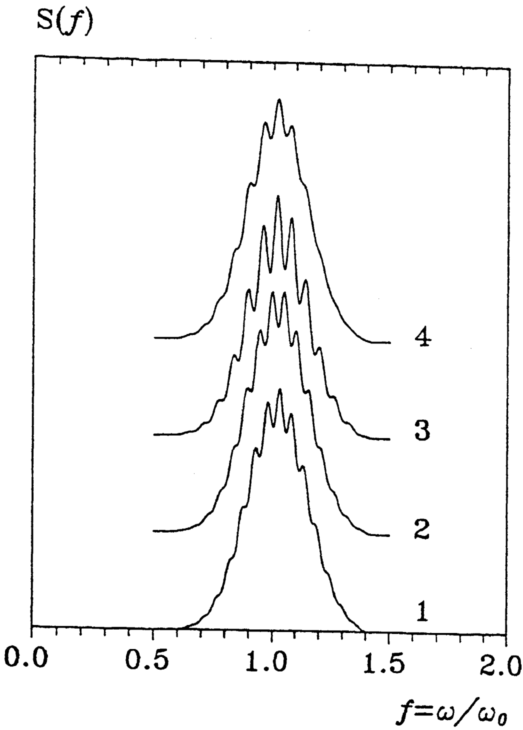

Рис. 2. Влияние угла рассеяния ϑ и апертурного угла β на форму спектра ЭФС в условиях корреляции размер — ЭФ подвижность частиц: $\vartheta = 57.7°$, $\beta = 0.1°$ (*1*), $\vartheta = 56.5°$, $\beta = 0.1°$ (*2*), $\vartheta = 46.5°$, $\beta = 0.1°$ (*3*), $\vartheta = 46.5°$, $\beta = 1°$ (*4*). $\rho = 0.988$, $a_0 = 7.33$ мкм, $\varkappa_1 = 5.44$, $\varkappa_2 = 7.62$.

поставление кривых *3* и *4* показывает, что предложенная теория дает адекватную экспериментальной картину линейчатой структуры и достаточно точно описывает наблюдаемое положение линий. (Отметим, что при статистической корреляции между размером и ЭФ подвижностью частиц форма измеренных спектров может заметно отличаться как в серии последовательных измерений, так и от теоретической). Сопоставление спектров *1–3* со спектром *4* указывает на высокую степень корреляции размер — ЭФ подвижность клеток в популяции макрофагов.

Положение и степень выраженности линий модулирующей структуры сильно зависят также от угловых параметров регистрации спектров (рис. 2). При $ka_0 \cdot \sin\vartheta \gg 1$ даже незначительное изменение угла рассеяния ϑ существенно меняет положение линий (кривые *1* и *2*). Следствием этого является сглаживание линейчатой структуры при увеличении апертурного угла собирающей оптики β (кривые *3* и *4*).

Сформулированная в настоящей работе теория снимает противоречия в интерпретации измеряемых спектров ЭФС крупных частиц. Она открывает также принципиально новую возможность изучения эффектов корреляции между размером и электрофоретической подвижностью в системах таких частиц методом электрофоретического светорассеяния.

Список литературы

[1] *Smith B.A., Ware B.R.* // Contemporary Topics in Analytical and Clinical Chemistry. 1978. V. 2. P. 29–54.

[2] *Лебедев А.Д., Левчук Ю.Н., Ломакин А.В., Носкин В.А.* Лазерная корреляционная спектроскопия в биологии. Киев: Наук. думка, 1987. 256 с.

[3] *Дубнищев Ю.Н., Ринкевичюс Б.С.* Методы лазерной доплеровской анемометрии. М.: Наука, 1982. 304 с.

[4] *Petty H.R., Ware B.R., Remold H.G., Rocklin R.E.* // J. Immunology. 1980. V. 124. N 1. P. 381–387.

[5] *Бендат Дж., Пирсон А.* Прикладной анализ случайных данных. М.: Мир, 1989. 540 с.

Институт
химической физики
Москва

Поступило в Редакцию
15 ноября 1994 г.
В окончательной редакции
11 мая 1995 г.