

# Спектрометрия процессов взаимодействия молекул в кластерах

Э.К. Непомнящая<sup>1</sup>, Е.Н. Величко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Политехническая 29, Санкт-Петербург, Россия, 195251

**Аннотация.** Молекулярные взаимодействия в кластерах всегда были важной проблемой теоретических и экспериментальных исследований. В этой работе мы описываем комбинацию спектрометрических методов экспериментального анализа молекулярных взаимодействий и их динамики в кластерах. Мы изучаем различные типы биологических молекул (например, молекулы альбумина) и металлических наночастиц (например,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), и их связывание в растворах с помощью методов лазерной корреляционной спектрометрии и абсорбционной спектрометрии. Результаты спектрометрии биомолекул, взаимодействующих с металлами, показывают разную степень ассоциации между молекулами и наночастицами. В настоящей работе представлены спектрометрические данные по динамике таких процессов. Эти данные могут быть использованы как в задачах медицинской диагностики, так и в задачах биомолекулярной электроники.

## 1. Введение

Исследование связывания наночастиц чрезвычайно важно для понимания процессов, происходящих в различных молекулярных и биомолекулярных задачах [1]. При этом методы, позволяющие исследовать динамику процессов связывания, крайне ограничены и являются в основном оптическими. В современных лабораториях связывание наночастиц исследуют при помощи методов динамического рассеяния света (лазерной корреляционной спектрометрии), Фурье-спектрометрии, рамановской спектроскопии и т.д. [2–4]. Используемые для аналогичных задач методы электронной и атомно-силовой микроскопии, а также масс-спектрометрии требуют сложной подготовки проб, дороги в использовании и не позволяют наблюдать процессы связывания в динамике [5].

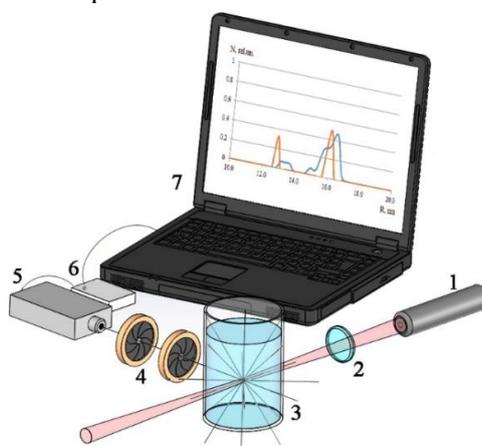
В данной работе мы уделили внимание исследованию возможностей комбинации лазерной корреляционной спектрометрии и спектрометрии поглощения для изучения процессов связывания частиц в молекулярные кластеры. Применение этих двух методик позволяет получить комплексную информацию о молекулярных взаимодействиях, силах притяжения и отталкивания частиц в кластерах и динамике формирования кластеров в условиях различных внешних воздействий (таких, как приложение магнитного поля к раствору ферромагнитных наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [6].

## 2. Используемые методы

### 2.1. Лазерная корреляционная спектроскопия

Метод лазерной корреляционной спектроскопии, также известный, как метод динамического рассеяния света, используется для анализа размеров и формы наночастиц [7], а также дзета-потенциалов (заряженности, в общем случае характеризующей способность к электростатическому взаимодействию) наночастиц в растворах [8].

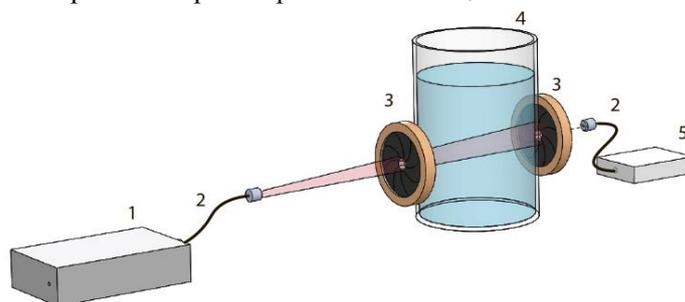
Модификация лазерного корреляционного спектрометра и метода обработки экспериментальных данных, предлагаемая нами для анализа многокомпонентных растворов, описана в работах [9,10]. На рисунке 1 представлена общая схема эксперимента по лазерной корреляционной спектроскопии. Нами используется полупроводниковый лазер с длиной волны 650 нм, поглощение в данном диапазоне длин волн исследуемых растворов минимально, о чем свидетельствуют полученные спектры.



**Рисунок 1.** Схема лазерного корреляционного спектрометра. 1 – полупроводниковый лазер  $\lambda=650$  нм., 2 – собирающая линза, 3 – кювета с образцом, 4 – система диафрагм, 5 – фотоэлектронный умножитель (Hamamatsu H10723-20), 6 – аналого-цифровая плата (L-Card E14-440), 7 – компьютер.

### 2.2. Спектрометрия поглощения

Спектрометрия поглощения в общем случае позволяет определить химический состав исследуемых растворов, однако данный метод также может использоваться для оценки динамики образования агрегатов в растворах наночастиц.



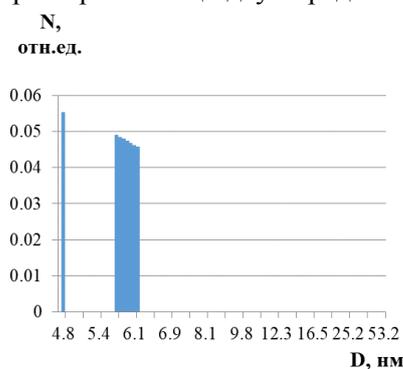
**Рисунок 2.** Схема измерения спектров поглощения растворов. 1 – источник излучения УФ-ВИД (дейтериевая + галогеновая лампы), 2 – широкополосный световод, 3 – система диафрагм, 4 – кювета с образцом, 5 – анализатор спектра (Hamamatsu C10082CAN).

Спектрометрия поглощения в нашей работе реализована с использованием анализатора оптического спектра Hamamatsu C10082CAN и осветителя УФ-ВИД Hamamatsu L10290 (дейтериевая + галогеновая лампы). Диапазон получаемых спектров составляет 200–850 нм, что

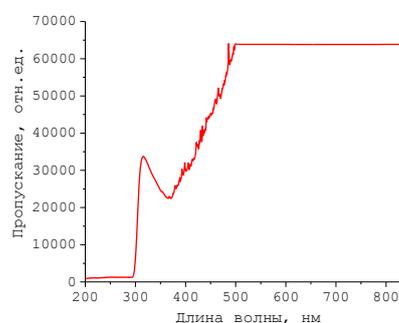
позволяет оценить параметры поглощения раствора в широком диапазоне частот от ближнего ультрафиолетового до ближнего инфракрасного излучения.

### 3. Результаты исследования

В работе получены спектры поглощения и распределения по размерам наночастиц в растворах биомолекул и металлических наночастиц, а также их смесей. В качестве примера на рисунках 3–4 представлены спектр и распределение по гидродинамическим радиусам в растворе молекулы альбумина. Диаметр «чистой» молекулы альбумина, согласно табличным данным, составляют  $\sim 6$  нм [11]. Изменение размеров агрегатов и спектров поглощения можно наблюдать при изменении рН исследуемого раствора. Как известно, в изоэлектрической точке альбумина, при рН  $\sim 4,2$ , молекулы альбумина меняют свой поверхностный заряд и склонны образовывать агрегаты [12]. Зависимость спектров поглощения и размеров образующихся агрегатов от рН раствора хорошо прослеживается при одновременном исследовании растворов при помощи двух представленных экспериментальных установок.

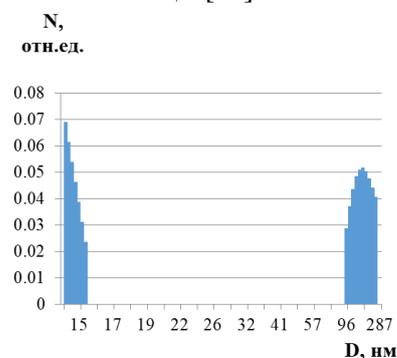


**Рисунок 3.** Распределение по размерам молекул альбумина в растворе.

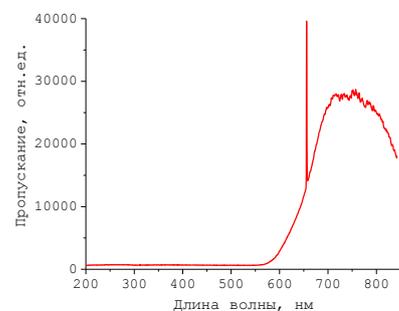


**Рисунок 4.** Спектры пропускания раствора молекул альбумина.

На рисунках 5–6 представлен спектр и распределение по размерам в растворе ферромагнитной жидкости. Размер единичных наночастиц согласно электронной микроскопии составил 10–15 нм, что видно из рисунка 5. Агрегация наночастиц в ферромагнитных жидкостях наблюдается при приложении к образцу магнитного поля [13, 14], кроме того, имеет место слипание частиц со временем. При этом в зависимости от концентрации магнитных наночастиц и используемого ПАВ, размеры и форма агрегатов могут значительно различаться [15]. Данные процессы также прослеживаются по изменениям характерных спектров поглощения и размерных распределений. При этом смещение пиков поглощения зависит не только от размеров, но и от формы образующихся агрегатов и может определяться влиянием магнитного поля на наночастицы [16].



**Рисунок 5.** Распределение по размерам ферромагнитных наночастиц в растворе.



**Рисунок 6.** Спектры пропускания ферромагнитной жидкости.

#### 4. Заключение и выводы

В работе производилось сопоставление результатов спектрометрии поглощения и лазерной корреляционной спектрометрии растворов молекулярных и биомолекулярных наночастиц. Показано, что комбинация этих методов позволяет получить более полную информацию о характере взаимодействия наночастиц в растворах, главным образом о типах образующихся кластеров. Продемонстрированы спектры и размерные составы наночастиц в растворах молекул альбумина и ферромагнитных наночастиц. При изменении условий эксперимента, позволяющих предположить изменения размерной картины в исследуемых растворах, спектры поглощения также изменялись характерным образом. При этом спектральная картина зависела не только от размера, но и от формы образующихся кластеров, что позволяет судить о характере взаимодействия частиц внутри кластеров. Результаты данной работы более подробно будут представлены в докладе.

#### 5. Литература

- [1] Баранов, М.А. Исследование структур пленок биологических жидкостей как метод молекулярного анализа / М.А. Баранов, Т.А. Богомаз // Неделя науки СПбПУ: материалы научной конференции с международным участием. – Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций, 2017. – С. 139-141.
- [2] Карганов, М.Ю. Применение метода лазерной корреляционной спектроскопии в лабораторной медицине / М.Ю. Карганов, И.Б. Алчинова, Е.Н. Яковенко, О.И. Ковалева, Ю.С. Медведева, М.В. Вялкина // Клиническая лабораторная диагностика. – 2016. – Т. 61, № 9. – С. 533-534.
- [3] Grebenikova, N.M. The universal optical method for condition control of flowing medium / N.M. Grebenikova, K.J. Smirnov, V.V. Artemiev, V.V. Davydov, S.V. Kruzhalov // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – Vol.1038. – P. 012089.
- [4] Давыдов, В.В. Метод определения дефектов на внутренних стенках трубопровода по распределению скорости текущей жидкости / В.В. Давыдов, С.В. Кружалов, Н.М. Гребеникова, К.Я. Смирнов // Измерительная техника. – 2018. – № 4. – С. 33-39.
- [5] Shalaev, P.V. Development of the experimental setup for determination of nanoparticles sizes by nanotracing / P.V. Shalaev, S.A. Dolgushin, E.S. Odintsova, S.A. Tereshchenko // Pulsed Lasers and Laser Applications – "AMPL-2017" Abstracts of XIII International Conference. – 2017. – P. 103.
- [6] Прокофьев, А.В. Оптическое исследование геометрических характеристик агрегатов, образованных частицами магнитной жидкости / А.В. Прокофьев, И.В. Плешаков, Е.Е. Бибик, Ю.И. Кузьмин // Письма в Журнал технической физики. – 2017. – Т. 43, № 4. – С. 26-31.
- [7] Сергеева, И.А. Исследование взаимодействия и динамики молекул в растворах коллагена и коллагеназы методом динамического рассеяния света / И.А. Сергеева, К.А. Хитрина, А.Р. Крот, А.В. Сукнева, Г.П. Петрова // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. – 2017. – Т. 17, № 3. – С. 171-178.
- [8] Tereshchenko, S.A. Electrokinetic potential of nanorods and cells in liquid dispersions / S.A. Tereshchenko, P.V. Shalaev, Y.P. Masloboev, S.A. Dolgushin, V.A. Deshabo, I.K. Yudin // Biomedical Engineering. – 2017. – Vol. 50(5). – P. 333-338.
- [9] Непомнящая, Э.К. Устройство лазерной корреляционной спектроскопии и его модификации для исследования биологических жидкостей / Э.К. Непомнящая, Е.Н. Величко, Е.Т. Аксенов, З.А. Забалуева // XI Международный симпозиум по фотонному эхо и когерентной спектроскопии (ФЭКС - 2017) Сборник тезисов. – 2017. – С. 114-115.
- [10] Nepomnyashchaya, E. Interaction of fullerene with metals: the research by laser correlation spectroscopy / E. Nepomnyashchaya, E. Savchenko, E. Velichko, E. Aksenov // Progress in Biomedical Optics and Imaging – Proceedings of SPIE 4. – Saratov Fall Meeting: Optical Technologies in Biophysics and Medicine XVIII, 2017. – P. 103360H.

- [11] Gibizova, V.V. Serum albumin molecular mobility in water solutions, containing iron chloride III / V.V. Gibizova, V.A. Sapozhnikov, K.V. Fedorova, G.P. Petrova // *Journal of Biomedical Photonics & Engineering*. – 2016. – Vol. 2(4). – P. 40304.
- [12] Баранов, А.Н. Исследование процессов агрегации сывороточного альбумина / А.Н. Баранов, И.М. Власова, А.М. Салецкий // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2004. – Т. 71, № 2. – С. 204-207.
- [13] Прокофьев, А.В. Лазерное поляризационно-оптическое наблюдение агломерации магнитных наночастиц в жидкой среде / А.В. Прокофьев, Я.А. Фофанов, И.В. Плешаков, Е.Е. Бибик // *Научное приборостроение*. – 2017. – Т. 27, № 4. – С. 3-7.
- [14] Фофанов, Я.А. Чувствительное поляризационно-оптическое наблюдение процессов структурообразования в магнитных наножидкостях / Я.А. Фофанов, И.В. Плешаков, А.В. Прокофьев, А.С. Курапцев, Е.Е. Бибик // VIII Международный конгресс "Слабые и сверхслабые поля и излучения в биологии и медицине" Научные труды Конгресса, 2018. – С. 89-90.
- [15] Dolgushin, S.A. Depolarization of light scattered in water dispersions of nanoparticles of different shapes / S.A. Dolgushin, P.V. Shalaev, S.A. Tereshchenko, I.K. Yudin, V.K. Deshabo // *Biomedical Engineering*. – 2016. – Vol. 49(6). – P. 394-397.
- [16] Petrov, A.A. Features of magnetic field stabilization in caesium atomic clock for satellite navigation system / A.A. Petrov, N.M. Grebenikova, N.A. Lukashev, V.V. Davydov, N.V. Ivanova, N.S. Rodygina, A.V. Moroz // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2018. – Vol. 1038. – P. 012032.

## Spectrometry of molecular interactions in clusters

E.K. Nepomnyashchaya<sup>1</sup>, E.N. Velichko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Peter the Great St.Petersburg Polytechnic University, Polytechnicheskaya 29, St. Petersburg, Russia, 195251

**Abstract.** Molecular interactions in clusters have always been an important problem as to theoretical and experimental studies. In this paper, we describe a combination of spectrometric techniques for experimental analysis of molecular interactions and dynamics in clusters. We study different types of biological molecules (for instance, well-known albumin molecule) and metallic nanoparticles (for instance, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) while their binding in solutions with help of laser correlation and absorption spectrometric techniques. Results of spectrometry of biomolecules interacting with metals show different degrees of association between different molecules and nanoparticles. This paper offers original data on spectrometry of such processes in dynamics, which is useful both for medical and bioelectronic problems.