

ХАРАКТЕРИСТИКА НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ С ПОМОЩЬЮ ТЕРМОУПРУГОГО ОПТИЧЕСКОГО ИНДИКАТОРНОГО МИКРОСКОПА

Г.А. ОГАНЯН¹, Н.Г. МАРГАРЯН¹, М.Т. МАНВЕЛЯ¹,
Л.А. ОДАБАШЬЯН¹, Б.Ж. МИНАСЯН¹, А.С. МОВСИСЯН¹,
Р.Ж. ХАЧАТРЯН², А.Ж. БАБАДЖАНИЯН^{1*}

¹Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

²Институт радиофизики и электроники НАН Армении, Аштарак, Армения

*e-mail: barsen@ysu.am

(Поступила в редакцию 20 февраля 2022 г.)

Водные растворы с различными металлическими наночастицами (НЧ) охарактеризованы с помощью термоупругого оптического индикаторного микроскопа (ТУОИМ) в микроволновом диапазоне (8–12 ГГц). Ближнеполевое взаимодействие между излучаемыми микроволнами и водными растворами с НЧ Ag, Zn и Fe, полученными в процессе лазерной абляции, чувствительно к концентрации НЧ и структурным характеристикам в растворах на резонансной частоте. Максимальные концентрации исследованных НЧ металлов составили 50 мкг/л. Измеренный минимальный обнаруживаемый нормализованный сигнал составил $0.0547 \text{ (мкг/л)}^{-1}$, $0.0381 \text{ (мкг/л)}^{-1}$, $0.0333 \text{ (мкг/л)}^{-1}$, а измеренная минимальная обнаруживаемая концентрация составила около 1.0 мкг/л, 0.7 мкг/л, 0.6 мкг/л для Ag, Zn, Fe соответственно. Такой чувствительный отклик измерительной системы можно объяснить не только изменением электромагнитных характеристик (комплексной диэлектрической проницаемости, проводимости и др.) растворов из-за изменения концентрации НЧ металлов, но и дополнительными структурными изменениями в водных кластерах вследствие процесса абляции НЧ. Кроме того, метод характеристики с помощью ТУОИМ позволяет визуализировать распределение электромагнитного поля вокруг растворов с высоким пространственным разрешением, что позволяет исследовать жидкую диэлектрическую среду с различным типом и концентрацией высоко проводящих НЧ.

1. Введение

В настоящее время наночастицы (НЧ) стали неотъемлемой частью действующих промышленных систем. НЧ - система из атомов с размерами менее 100 нм. НЧ классифицируют по их физическим параметрам, таким как электрические и химические свойства, формы, морфология. В зависимости от их свойств применение НЧ разнообразно. В материальном производстве они могут быть полезны для производства устойчивых к царапинам очков, устойчивых к растрескиванию

красок, защитных покрытий анти-граффити, прозрачных солнцезащитных кремов, грязеотталкивающих тканей и самоочищающихся окон. В сельскохозяйственной сфере они могут быть полезны для управления здоровьем растений и улучшения почвы. НЧ также применимы в современной медицине. Использование НЧ позволяет повысить точность традиционной биологической визуализации клеток и тканей с помощью флуоресцентной микроскопии, а также современной магнитно-резонансной томографии различных областей тела [1–4].

Наше исследование в частности касалось наночастиц цинка (Zn), железа (Fe) и серебра (Ag). Как упоминалось выше, НЧ металлов также имеют различные применения в разных сферах. Все эти три НЧ имеют большое влияние на очистку воды, сточных вод и могут повлиять на повышение эффективности очистки. Согласно результатам некоторых экспериментов, НЧ оксида цинка (ZnO) благодаря своим антибактериальным свойствам потенциально могут быть антибактериальным реагентом для очистки сточных вод [5]. НЧ железа также имеют малый размер, большую площадь поверхности и магнитные свойства, благодаря чему НЧ оксида железа (FeO) используются для очистки воды от загрязнений (тяжелых металлов) [6]. Подобно НЧ FeO, НЧ Ag также используются для удаления тяжелых металлов из воды. Кроме того, НЧ Ag играют важную роль в водных растворах. С точки зрения здравоохранения, важно правильное количество НЧ Ag в питьевой воде. Благодаря своим биологически активным свойствам НЧ Ag в дистиллированной воде могут быть средством для лечения в медицине, а также могут быть применены в фармакологии [7,8]. Вышеупомянутые НЧ Zn, Fe и Ag имеют общие применения, связанные с водными растворами, и, следовательно, определение их концентрации в водных растворах становится важной задачей.

В наших предыдущих исследованиях мы определяли концентрацию НЧ Ag и Fe в водных растворах методом микроволнового зондирования с использованием микрополосковых резонаторов [9,10]. Результаты экспериментов были точными и многообещающими для будущей разработки биомедицинских неинвазивных датчиков. В данной работе мы исследовали изменение концентрации НЧ Ag, Zn и Fe в водном растворе с помощью термоупругого оптического индикаторного микроскопа (ТУОИМ) [11,12]. По сравнению с предыдущим методом данная техника может обеспечить визуальную демонстрацию пространственного распределения микроволнового излучения в зависимости от концентрации и типа НЧ. Эксперименты проводились с микроволнами в диапазоне частот от 8 до 12 ГГц (X-диапазон). Результаты эксперимента свидетельствуют о том, что техника использования ТУОИМ может служить биофизическим датчиком и является удобным инструментом для визуальной демонстрации изменения концентрации НЧ в жидкой среде без сканирования.

2. Материалы и методы исследования

НЧ Ag, Zn и Fe в водных растворах исследованы с помощью ТУОИМ. Принципиальная схема системы ТУОИМ представлена на Рис.1. ТУОИМ состоит из двух подсистем. Первая подсистема представляет собой оптическую часть, в которой было измерено изменение поляризации из-за взаимодействия микроволн с

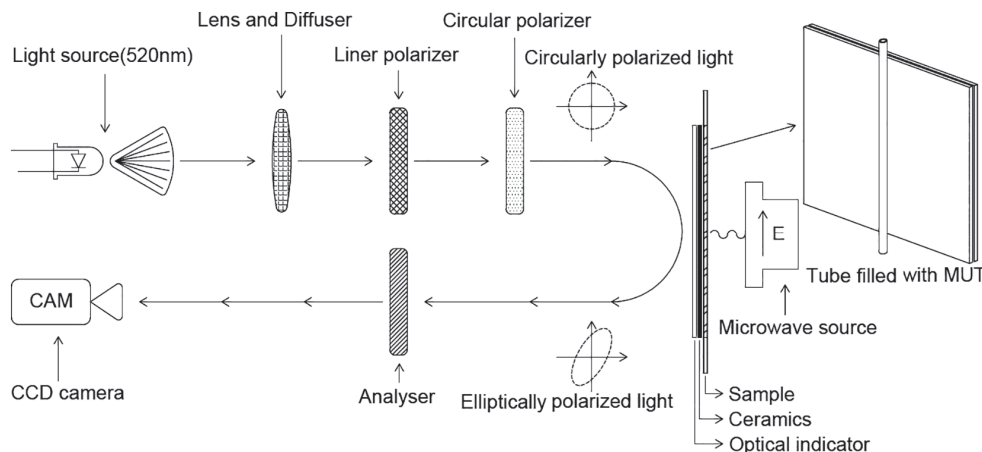


Рис.1. Принципиальная схема системы ТУОИМ: оптическая подсистема (левая часть) и микроволновая подсистема (правая часть).

образом, а вторая подсистема представляет собой микроволновую часть, где оптический индикатор вместе с тестируемым материалом (ТМ) облучается микроволновым источником и действует как источник тепла. В качестве СВЧ-источника используется СВЧ-генератор–усилитель СВЧ-сигнала–коаксиально-волноводный переход.

СВЧ-сигнал формировался с помощью R&S SMA100B генератора и подавался на усилитель Mini-Circuits ZVE-3W-183+, после чего усиленный микроволновый сигнал подавался на коаксиально-волноводный переход Pasternak WR-90. В ходе эксперимента микроволновый источник генерировал сигнал в диапазоне частот от 8 до 12 ГГц. СВЧ-излучение направляется на ОИ с ТМ. Между ОИ и СВЧ-источником помещен ТМ, который представляет собой силиконовую трубку с внутренним диаметром 0.8 мм, заполненную водным раствором НЧ. За счет взаимодействия микроволн с ТМ возникают термические напряжения в ОИ, которые обнаруживаются с помощью оптической подсистемы ТУОИМ. В оптической подсистеме излучаемый зеленый свет с длиной волны 520 нм, проходя через линейный поляризатор и круговой поляризатор, становится круговым поляризованным светом. Свет с круговой поляризацией, отражаясь от ОИ, меняет свою поляризацию с круговой на эллиптическую в результате термоупругого эффекта. Отраженный эллиптически поляризованный свет, проходящий через анализатор, регистрировался ПЗС-камерой. ПЗС-камера измеряет изменение поляризации в каждой точке (пикселе) на основе изменения интенсивности отраженного света для двух положений анализатора (0° и 45°). ОИ является одним из наиболее важных компонентов системы и изготовлен из стекла, покрытого тонким оксидом индия-олова (ИТО) толщиной 150 нм, который поглощает тангенциальную составляющую магнитного микроволнового поля падающей волны и генерирует распределение тепла на ОИ.

Водные растворы НЧ металлов были получены методом инфракрасной (1060 нм) лазерной абляции [9]. Результаты эксперимента для водного раствора НЧ металлов сравнивались с результатами деионизированной (ДИ) воды.

3. Результаты и обсуждение

Распределение компонента магнитного поля микроволн излучаемых открытым концом волновода WR-90, имеет гауссовскую форму (Рис.2а), и в дальнейшем используется в качестве источника микроволн. Визуализированное распределение магнитного ближнего поля (МБП) на частоте 11 ГГц на расстоянии 1 мм от ТМ показано на Рис.2б-2е. Для ТМ, заполненного ДИ-водой, распределение МБП имеет вид трубки, ширина которой превосходит внутренний диаметр трубки (или диаметр раствора), как это видно на Рис.2б. Распределения МБП для ТМ с водным раствором НЧ металлов представлены на Рис.2с для Fe, (d) для Zn и (е) для Ag. Необходимо заметить, что в отличие от изображения ДИ-воды, распределения МБП для ТМ с различными металлическими НЧ здесь представлены в виде вычитания изображений НЧ и ДИ-воды с разными масштабами цветной шкалы (нормированное по максимуму интенсивности по каждой шкале) для Рис. 2а-2б и Рис.2с-2е.

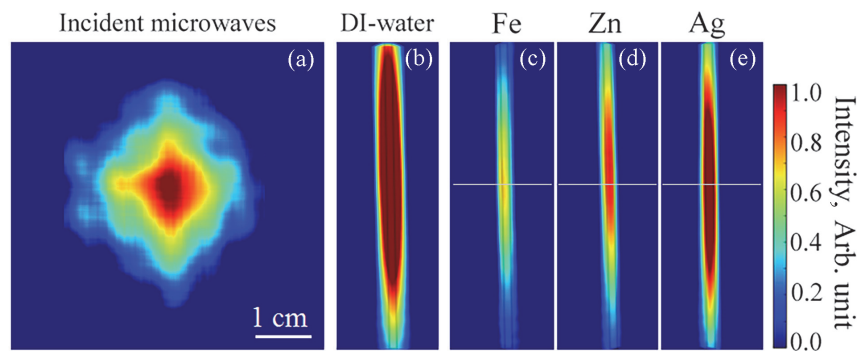


Рис.2. (а) Нормированное распределение магнитного поля для падающих микроволн и распределения МБП вокруг ТМ, заполненного (b) ДИ-водой, наночастицами (c) Fe, (d) Zn, (e) Ag на частоте 11 ГГц. Черные прямоугольники обозначают контуры внутреннего пространства трубки.

Профили поперечного сечения вдоль белых сплошных линий нормализованного МБП для различных ТМ представлены на Рис.3а. По мере увеличения проводимости металла (Fe: 9.9 МС/м, Zn: 16.8 МС/м, Ag: 61.4 МС/м) увеличивалась интенсивность МБП (около 2.1 раза от Fe к Ag). Такое поведение хорошо наблюдается как для распределения изображений, так и для профилей поперечного сечения.

Как видно из Рис.3б, средняя интенсивность МБП увеличивалась при увеличении концентрации НЧ в растворе, но с разным темпами для каждого металла: $0.0333 \text{ (мкг/л)}^{-1}$, $0.0381 \text{ (мкг/л)}^{-1}$ и $0.0547 \text{ (мкг/л)}^{-1}$, для Fe, Zn и Ag соответственно. Хорошо прослеживается четкая корреляция между усредненной интенсивностью скорости роста МБП (и распределением МБП) и проводимостью металла. Измеренная минимальная обнаруживаемая концентрация на основе коэффициента детерминации (R^2) составила около 0.6 мкг/л, 0.7 мкг/л и 1.0 мкг/л для Fe, Zn и Ag соответственно.

На Рис.4 представлена усредненная интенсивность МБП в зависимости от частоты падающего излучения в диапазоне 10–12 ГГц. Видно, что усредненная интенсивность МБП имеет максимум на частоте 11 ГГц. Однако сдвига

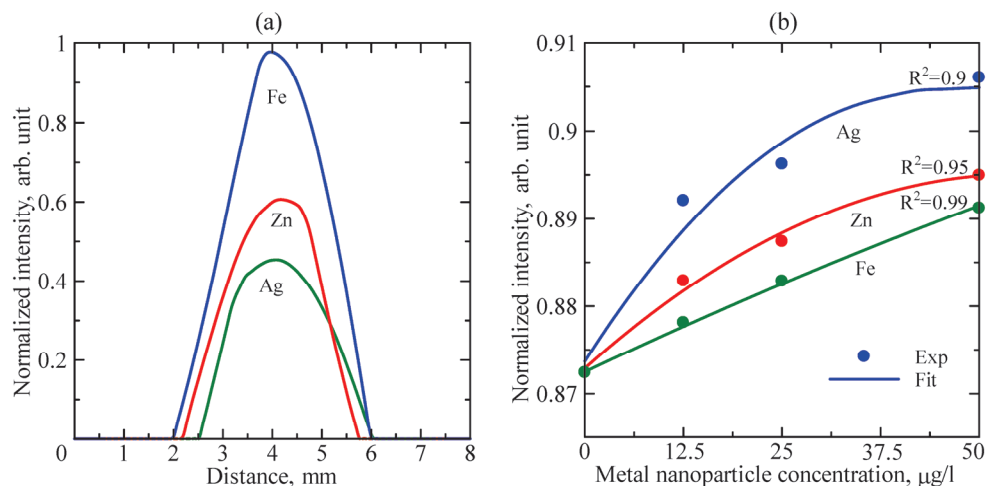


Рис.3. (а) Профили поперечного сечения нормализованных изображений МБП, полученных из Рис. 2с-2е, вдоль белых сплошных линий. (б) Средняя интенсивность, рассчитанная по нормализованному изображению МБП, как функция концентрации НЧ для различных металлов на рабочей частоте 11 ГГц.

резонансной частоты из-за изменения электропроводности металлических НЧ не наблюдается. Причиной высокой интенсивности возбуждения на частоте 11 ГГц является экспериментальная конфигурация, ограниченная оптимальным диапазоном рабочих частот волновода WR-90 (8.2–12.4 ГГц), ОИ и характеристиками связи между ТМ и СВЧ-излучением. Таким образом, в качестве оптимальной частоты для визуализации и контроля концентрации НЧ металлов была выбрана рабочая частота 11 ГГц.

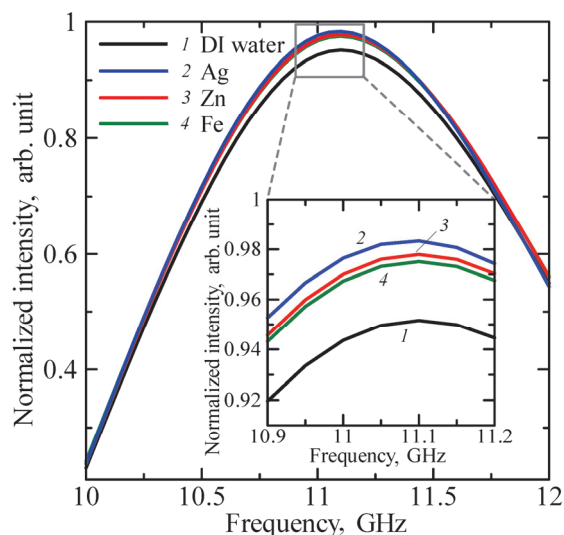


Рис.4. Частотные отклики усредненного МБП для ТМ, наполненного ДИ-водой и водным раствором НЧ Fe, Zn и Ag с концентрацией 50 мкг/л для всех металлов. На вставке показана увеличенная область резонансного максимума.

Как упоминалось в наших предыдущих работах [9,10], измеренная разница сигналов интенсивности (ДИ-вода по сравнению с концентрацией 50 мкг/л водного раствора наночастиц Fe или Ag) вызывает не только изменение концентрации НЧ, которое составляет порядка 10^{-8} . То есть, изменение измеряемого сигнала не может быть вызвано только изменением комплексной диэлектрической проницаемости раствора. Таким образом, мы предполагаем, что высокий микроволновый отклик ТМ обусловлен структурными изменениями воды из-за присутствия НЧ металлов. НЧ, как коллоидные частицы, образуют более крупные структурные зоны в воде, по размерам превышающие их собственные размеры и увеличивают поглощающая способность системы. Кроме этого, присутствие в жидкости металлических НЧ инициирует вихревые токи вокруг НЧ, что вызывает дополнительные изменения в ОИ. Следовательно, микроволновый отклик намного больше, чем тот, который вызван только изменением комплексной диэлектрической проницаемости. Таким образом, причиной измеряемого смещения визуализированного сигнала является специфическая текстурированная структура системы НЧ металла/вода. Однако необходимы дальнейшие исследования, чтобы выявить четкий механизм этих структурных изменений.

4. Заключение

Система ТУОИМ была применена для мониторинга концентрации НЧ металлов в водном растворе с применением неинвазивного метода. Распределение МБП для ТМ с водным раствором НЧ Fe, Zn и Ag, было визуализировано на частоте 11 ГГц. Скорость приближенной линейной зависимости между средней интенсивностью МБП и концентрациями НЧ коррелировала с проводимостью металлических НЧ: как более высокая проводимость, так и более высокая концентрация обеспечивают большее изменение сигнала. Мы предполагаем, что измеряемое изменение визуализации напряженности вызвано структурными изменениями в воде, образованными НЧ металлов. Метод использования ТУОИМ продемонстрировал возможность мониторинга концентрации НЧ с высокой проводимостью в жидкой диэлектрической среде в приложениях для химического и биофизического зондирования.

Данная работа поддержана Комитетом по науке МОНКС Армении в рамках исследовательских проектов #20DP-1C05, #21AG-1C061 и программы финансирования факультетских исследований на 2021 год, реализуемой EIF при поддержке PMI Science.

ЛИТЕРАТУРА

1. **I. Khan, Kh. Saeed, I. Khan.** Arabian J. Chem., **12**, 908 (2019).
2. **O.V. Salata,** J. Nanobiotechnol., **2**, 3 (2004).
3. **D. Papadaki, G. Kiriakidis, Th. Tsoutsos.** Fundamentals of Nanoparticles, Ch. 11, Elsevier, 2018, pp. 343-370.
4. **A. Mohajerani, L. Burnett, J.V. Smith, H. Kurmus, J. Milas, A. Arulrajah, S. Horpibulsuk, A. Abdul Kadir.** Materials, **12**, 3052 (2019).

5. **F. Elmi, H. Alinezhad, Z. Moulana, F. Salehian, S. Mohseni Fariba, T. Asgharpour, H. Fallah, M. Mitra Elmi.** *Water Sci. Technol.*, **70**, 763 (2004).
6. **J. Yang, B. Hou, J. Wang, B. Tian, B. Jingtao,, N. Wang, X. Li, X. Huang.** *Nanomaterials*, **9**, 424 (2019).
7. **L. Xu, Y.-Y. Wang, J. Huang, Ch.-Y. Chen, Zh.-X. Wang, H. Xie.** *Theranostics*, **10**, 8996 (2020).
8. **M. Singh, Sh. Singh, S. Prasada, I.S. Gambhir.** *Digest J. Nanomater. Biostructur.*, **3**, 115 (2008).
9. **L. Odabashyan, N. Margaryan, G. Ohanyan, M. Manvelyan, D. Hambaryan, T. Abrahamyan, R. Khachatryan, A. Babajanyan.** *J. Contemp. Phys.*, **55**, 171 (2020).
10. **T. Abrahamyan, R. Khachatryan, D. Hambaryan, B. Hovhannisyan, B. Minasyan, L. Odabashyan, A. Babajanyan.** *J. Contemp. Phys.*, **54**, 196 (2019).
11. **H. Lee, Sh. Arakelyan, B. Friedman, K. Lee.** *Sci. Rep.*, **6**, 39696 (2016).
12. **Zh. Baghdasaryan, A. Babajanyan, L. Odabashyan, J.-H. Lee, B. Friedman, K. Lee.** *Sci. Rep.*, **11**, 2589 (2021).

CHARACTERIZATION OF METAL NANOPARTICLES AQUEOUS SOLUTION BY A THERMOELASTIC OPTICAL INDICATOR MICROSCOPE

G.A. OHANYAN, N.G. MARGARYAN, M.T. MANVELYAN, L.A. ODABASHYAN,
B.J. MINASYAN, A.S. MOVSISYAN, R.Zh. KHACHATRYAN, A.Zh. BABAJANYAN

The aqueous solution with different metal nanoparticles (NPs) characterized by a thermoelastic optical indicator microscope (TEOIM) in microwave range (8–12 GHz). The near-field interaction between radiated microwaves and aqueous solution with Ag, Zn, and Fe NPs prepared by a laser ablation process is sensitive to NPs concentration and structural characteristics in the solution at resonant frequency. The examined metal NPs maximum concentrations were 50 $\mu\text{g/l}$. The measured minimum detectable normalized signal was $0.0547 (\mu\text{g/l})^{-1}$, $0.0381 (\mu\text{g/l})^{-1}$, $0.0333 (\mu\text{g/l})^{-1}$ and the measured minimum detectable concentration was about 1.0 $\mu\text{g/l}$, 0.7 $\mu\text{g/l}$, 0.6 $\mu\text{g/l}$ for the Ag, Zn, Fe, respectively. Such sensitive response of measurement system can be explained not only by the electromagnetic specification variation (complex dielectric permittivity, conductivity etc.) of solution due to change of metal NPs concentration, but also by the additional structural changes in water clusters due to the NPs ablation process. In addition, TEOIM characterization method allows to visualize the electromagnetic field distribution around solution with high spatial resolution in term to investigate the dielectric liquid environment with different type and concentrations of high-conductive NPs.