

УДК 539.3

О СПЕКТРЕ СОБСТВЕННЫХ КОЛЕБАНИЙ НАБОРА МИКРО- ИЛИ НАНОСФЕР, ЗАКРЕПЛЕННЫХ НА УПРУГОЙ ПОДЛОЖКЕ

© 2007 г. В. А. Еремеев, Е. А. Иванова, академик Н. Ф. Морозов, С. Е. Строчков

Поступило 04.09.2007 г.

Одним из ключевых направлений нанотехнологии является исследование перспективных свойств наночастиц и их применение в целях развития медицины и фармакологии, а также исследование свойств наноразмерных биологических объектов [1, 2]. Среди наночастиц важную роль играют образования сферической или близкой к ней формы (фуллерены, дендримеры, мицеллы, везикулы и липосомы) [2–7]. Липосомы (мицеллы, везикулы) активно используются в современной медицине и фармакологии, например для облегчения доставки содержащихся в них лекарственных препаратов к нужным частям организма. Липосомы представляют собой однослойные или многослойные сферические оболочки, образованные липидами и содержащие внутри жидкость. Более сложную структуру имеют дендримеры, в них также можно выделить различающиеся по свойствам поверхностный слой и ядро. Наночастицы сферической формы представляют интерес не только в задачах биологии и медицины. Не говоря о фуллеренах, отметим, что дендримеры являются перспективным материалом для солнечных батарей [5]; покрытие поверхности подложки мицеллами существенно изменяет ее каталитические свойства [2]. Внутри наноразмерных частиц могут быть помещены вещества, которые трудно сохранить в обычных условиях [2, 3, 5]. Исследование механических и физических свойств таких наноразмерных сферических частиц наталкивается на значительные трудности. Несмотря на довольно долгую историю исследований клеточных мембран микронных размеров с позиций механи-

ки сплошной среды и теории оболочек (см. [6, 8]), свойства нанооболочек остаются во многом неизвестными.

Задача работы – определение механических свойств и структуры наноразмерных сферических частиц на основе их собственных частот. Несколько первых собственных частот наносферы можно найти по анализу спектра собственных колебаний подложки с закрепленным на ней набором наносфер. Ранее такой метод был обоснован для определения свойств нанокристаллов и нанотрубок в [10–12], где обсуждается оптимальное с точки зрения эксперимента соотношение геометрических размеров нанообъектов и подложки, построен спектр собственных колебаний упругой пластинки с прикрепленными к ней упругими сферическими оболочками. В данной работе создана механическая модель колебаний подложки с приклеенными к ее поверхности биологическими клетками, органеллами или нанокапсулами (мицеллами, липосомами), образованными с использованием искусственных аналогов клеточных мембран. Отметим, что подложка также может представлять собой биологический объект, например клеточную мембрану. Вопросы адгезии наноразмерных биообъектов обсуждались в [2, 5, 9].

Решение поставленной задачи представляет непосредственный интерес для возможного управления поведением путем ультразвукового возбуждения наносфер, содержащих лекарственные препараты, и выделения препарата на резонансных частотах, а также изменения свойств поверхности, покрытой мицеллами.

Клеточные мембраны представляют собой достаточно сложный объект, образованный липидами и белками [6, 7]. Для описания их механического поведения в зависимости от целей исследования можно использовать теорию оболочек [8]. Здесь поведение клетки как механического объекта рассматривается на основе безмоментной теории оболочек. Клетка моделируется замкнутой сферической безмоментной оболочкой, нагруженной

*Южный научный центр
Российской Академии наук, Ростов-на-Дону
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону
Санкт-Петербургский государственный
политехнический университет
Санкт-Петербургский государственный
университет*

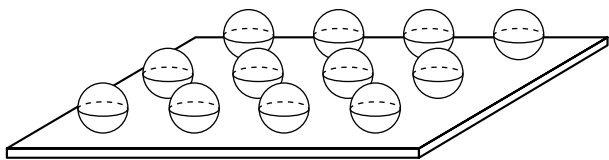


Рис. 1. Пластика со сферическими оболочками.

внутренним давлением. Поскольку содержание клетки является жидким, предполагается, что в процессе деформации клетка или капсула может потерять свою сферическую форму, но объем, ограниченный поверхностью оболочки, сохраняется. Такая же постановка задачи используется в теории капиллярных явлений [13].

1. Рассмотрим упругую прямоугольную пластинку длины a , ширины b и толщины H , на которой прикреплено n одинаковых упругих сферических оболочек толщины h и радиуса R (рис. 1). Будем считать, что оболочки прикреплены к пластинке в точках $x = x_k, y = y_k, k = 1, 2, \dots, n$. Сферические оболочки будем считать безмоментными и нагруженными внутренним равномерным гидростатическим давлением интенсивности p . В состоянии равновесия усилия в оболочке одинаковы [14]: $N_1 = N_2 = N = \frac{pR}{2}$. Величина N по сути представляет собой поверхностное натяжение, а мембрана в целом может рассматриваться как сферическая оболочка равного сопротивления [14].

Движением жидкости внутри оболочки при колебаниях будем пренебрегать, а также распространением волн вдоль поверхности оболочки. Для липидных мембран также характерны малые по сравнению с изгибными деформации растяжения–сжатия в касательной плоскости к мембране. Далее используем сферическую систему координат r, φ, θ , так что $\varphi \in [0, 2\pi], \theta \in [0, \pi]$. Тогда линейаризованные уравнения колебаний для безмоментной растянутой сферической оболочки могут быть преобразованы к виду

$$\frac{N}{R^2}[\Delta u + 2u] + q + q_k = m \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}, \quad (1)$$

$$\Delta \equiv \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \theta}.$$

Здесь m – поверхностная плотность оболочки, u – прогиб по нормали к поверхности оболочки, q – добавочное давление, возникающее в жидкой внутренности оболочки, q_k – силовая нагрузка, действующая на k -ю оболочку со стороны пластинки. Уравнение (1) является частным случаем уравнений движений технической теории предва-

рительно напряженных оболочек при условии пренебрежения изгибной и тангенциальной жесткостями [15]. Оно описывает малые колебания сферической капли капиллярной жидкости с коэффициентом поверхностного натяжения N . Поскольку все сферы предполагаются одинаковыми, то колебания каждой из них описываются уравнением вида (1) и отличаются только действием сосредоточенной нагрузки q_k , зависящей от точки на пластинке, где прикреплена микросфера.

Изопериметрическое условие сохранения объема накладывает на функцию u ограничение

$$\iint_S u ds = 0, \quad (2)$$

где S – поверхность сферы. Это интегральное равенство является дополнительным уравнением, необходимым для определения давления q , которое тем самым является реакцией на связь (2). Как будет показано, решения уравнения (1) выражаются через полиномы Лежандра, которые в силу ортогональности автоматически удовлетворяют (2), потому для этих решений давление q равно нулю.

Уравнения колебания пластинки примем в виде [15]

$$D \nabla^4 w + \rho \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = f, \quad \nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}, \quad (3)$$

где D – изгибная жесткость пластинки, ρ – поверхностная плотность, f – поперечная нагрузка, связанная с наличием микросфер и сосредоточенная в точках $x = x_k, y = y_k$:

$$f = \sum_{k=1}^n q_k \delta(x - x_k, y - y_k),$$

где $\delta(x, y)$ – дельта-функция Дирака двух переменных.

Условие закрепления микросфер на поверхности пластинки приводит к кинематическим условиям $u_k|_{\theta=\pi} = w|_{x=x_k, y=y_k}$.

2. Рассмотрим гармонические осесимметричные колебания сферической оболочки, описываемые уравнениями (1), (2), под действием сосредоточенной в нижней точке оболочки нагрузки. Несимметричные формы колебаний могут быть исследованы аналогично. Тогда $q_k = Q_k \delta(\theta - \pi) e^{i\omega t}$, где ω – частота колебаний.

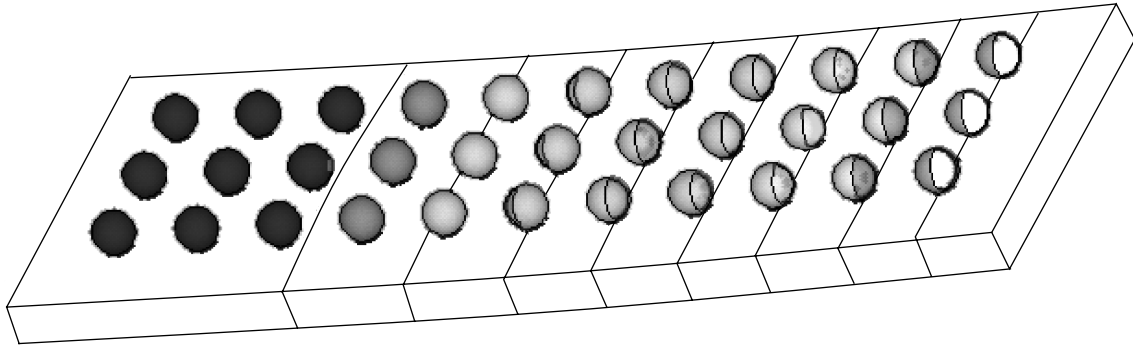


Рис. 2. Первая изгибная мода колебаний пластинки.

Разыскивая решение в виде $u = U(\theta)e^{i\omega t}$ и делая замену $\cos\theta = \eta$ ($\eta \in [-1, 1]$), уравнение колебаний сферы можно преобразовать к виду

$$\frac{N}{R^2} \left[\frac{\partial}{\partial \eta} (1 - \eta^2) \frac{\partial U}{\partial \eta} \right] + m\omega^2 U + Q_k \delta(\eta + 1) = 0. \quad (4)$$

Решение (4) будем находить в виде формально-го ряда по ортогональным полиномам Лежандра $P_i(\eta)$:

$$U(\eta) = \sum_{i=0}^{\infty} U_i P_i(\eta). \quad (5)$$

Коэффициент U_0 должен быть равен нулю вследствие ограничения (2). Слагаемое вида $U_1 P_1(\eta) \equiv U_1 \cos\theta$ соответствует вертикальному движению сферы как абсолютно твердого тела.

Подставляя (5) в (4) и используя свойства полиномов Лежандра, получим выражение для коэффициентов U_i :

$$U_i = \frac{(-1)^n}{4} \frac{2i+1}{\frac{N[i(i+1)-2]}{R^2} - m\omega^2} Q_k. \quad (6)$$

Для коэффициентов (6) ряд (5) является условно сходящимся.

Из (6) следует существование набора собственных частот

$$\omega_i^* \equiv \sqrt{[i(i+1)-2] \frac{N}{mR^2}},$$

при которых колебания сферы происходят при отсутствии внешней нагрузки ($Q_k = 0$), а собственные моды имеют вид $U_i P_i(\eta)$.

3. Рассмотрим теперь колебания пластинки. Предположим, что пластинка имеет шарнирное опирание по всему периметру. В случае большого

количества микросфер, прикрепленных к пластинке, будем считать, что поперечная нагрузка f не является суммой сосредоточенных нагрузок, а является непрерывной функцией координат x и y . Другими словами, будем считать, что в каждой точке поверхности пластинки прикреплена микросфера, вызывающая поперечную нагрузку f , определяемую из уравнения

$$-f = \frac{N}{R^2} [\Delta U + 2U] + m\omega^2 U|_{\eta=-1}.$$

Решение (3) будем искать в виде $w = W(x, y)e^{i\omega t}$. Ограничимся для U представлением $U_i P_i(\eta)$. Тогда с учетом кинематического равенства $W(x, y) = U(-1) \equiv (-1)^l U_l$ уравнение (3) можно записать в виде

$$D\nabla^4 W - \rho\omega^2 W = \left[\frac{N}{R^2} [l(l+1) - 2] - m\omega^2 \right] (-1)^l W. \quad (7)$$

Уравнение (7) представляет собой уравнение колебаний пластинки, лежащей на упругом инерционном основании винклеровского типа.

Для шарнирного опирания функция W может быть представлена в виде ряда Фурье по синусам

$$W = \sum_{i,j=1}^{\infty} W_{ij} \sin \frac{\pi i x}{a} \sin \frac{\pi j y}{b}.$$

Тогда уравнение (7) имеет нетривиальные решения, если выполнено соотношение

$$D \left[\left(\frac{\pi i}{a} \right)^2 + \left(\frac{\pi j}{b} \right)^2 \right]^2 - \rho\omega^2 = (-1)^n \left[\frac{pR}{2} n(n+1) - m\omega^2 \right]. \quad (8)$$

Уравнение (8) позволяет найти собственные частоты пластинки, покрытой микросферами. Сравнивая собственные частоты пластинки без

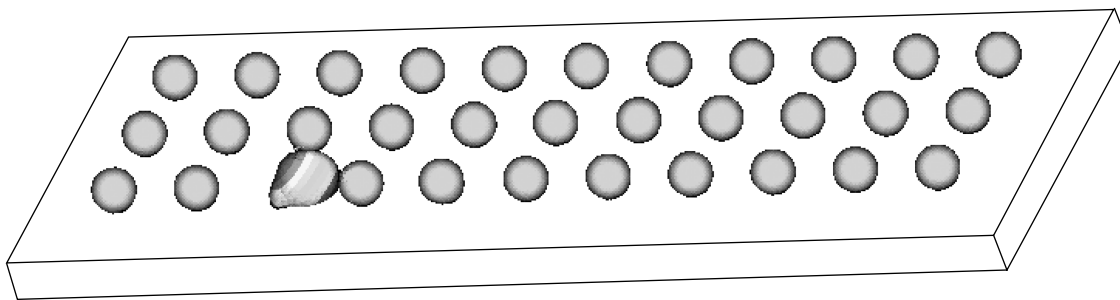


Рис. 3. Мода колебаний, локализованная в наносфере (масштаб увеличен).

сфер и со сферами, можно определить некоторые материальные характеристики микросфер, а именно: их плотность и коэффициент поверхностного натяжения N (или внутреннее давление p).

4. Анализ собственных колебаний подложки с закрепленными на ней сферами также был проведен численно на основе метода конечных элементов. Все элементы (подложка и сферы) рассматривались как изотропные трехмерные линейно упругие тела. Модальный анализ проводили для разного числа нанообъектов (от одного до 128), разной геометрии и разных типов условий закрепления подложки. Нанообъекты рассматривались как полые оболочки с толщиной, меньшей на два порядка толщины подложки. Также рассмотрен случай сплошных нанообъектов (сплошных упругих шариков). В большинстве случаев выявлено явление локализации собственных колебаний в нанообъектах на частотах, соответствующих нескольким первым собственным модам соответственно закрепленной оболочки. На рис. 2 показана первая изгибная мода колебаний консольно закрепленной подложки. При этом оболочки двигаются не деформируясь. На рис. 3 приведена несимметричная форма колебаний, соответствующая первой собственной частоте для нанооболочки. Подложка при этом практически не деформируется. Аналогичные рис. 2 локализованные моды колебаний, при которых подложка практически не движется, обнаружены и для второй по величине собственной частоты оболочки, которая является осесимметричной. Первая и вторая моды собственных колебаний оболочки

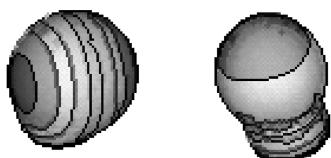


Рис. 4. Первые две моды колебаний, локализованные в наносферах.

показаны на рис. 4. При более высоких частотах колебаний наблюдаются более сложные моды колебаний, при которых деформируется и подложка и нанооболочки. Таким образом, численные расчеты подтвердили вывод о возможности выделения в спектре подложка–массив нанообъектов собственных частот, соответствующих одному нанообъекту.

5. Проведенный здесь теоретический и численный анализ, как и в случае нанокристаллов и нанотрубок [10–12], позволяет сделать вывод о возможности экспериментального определения первых собственных частот микро- и наносфер на основе исследования собственных частот подложки с распределенными по ее поверхности нанообъектами. Локализованные в нанообъектах моды колебаний экспериментально будут проявляться в форме большего поглощения падающей на подложку акустической волны с соответствующей частотой, а также при слабой адгезии наносфер при их отрыве от практически неподвижной подложки. Эти особенности поведения системы подложка–массив наносфер также могут быть положены в основу экспериментального определения собственных частот микро- и наночастиц сферической формы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 05–01–00094), Фонда содействия отечественной науке, гранта Президента РФ МД–4839.2007.1 и гранта Президента РФ НШ–4518.2006.1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нанотехнология в ближайшем десятилетии: Прогноз направления исследований / Под ред. М.К. Рокко, Р.С. Уильямса, Р.С. Аливисатоса. М.: Мир, 2002. 292 с.
2. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2004. 328 с.
3. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные материалы: Новые материалы XXI века. М.: Техносфера, 2003. 335 с.

4. *Balzani V., Credi A., Venturi M.* Molecular Devices and mashines – a Journey into the Nano World. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 494 p.
5. Handbook of Nanoscience, Engineering, and Technology / Eds. W.A. Goddard, D.W. Brenner, S.E. Lyshevski, G.J. Iafrate Boca Raton: CRC Press, 2003. 824 p.
6. *Геннис Р.* Биомембраны: Молекулярная структура и функции. М.: Мир, 1997. 624 с.
7. *Кагава Ясуо.* Биомембраны. М.: Высш. шк., 1985. 303 с.
8. *Ивэнс И., Скейлак Р.* Механика и термодинамика биологических мембран. М.: Мир, 1982. 304 с.
9. *Qian J., Gao H.* // Acta biomater. 2006. V. 2. P. 51–58.
10. *Еремеев В.А., Иванова Е.А., Морозов Н.Ф., Соловьев А.Н.* // ДАН. 2006. Т. 406. № 6. С. 756–759.
11. *Еремеев В.А., Иванова Е.А., Морозов Н.Ф., Соловьев А.Н.* // ЖТФ. 2007. Т. 77. В. 1. С. 3–8.
12. *Еремеев В.А., Иванова Е.А., Морозов Н.Ф., Строчков С.Е.* // ДАН. 2007. Т. 415. № 5. С. 606–610.
13. *Финн Р.* Равновесные капиллярные поверхности: Мат. теория. М.: Мир, 1989. 312 с.
14. *Тимошенко С.П.* Пластинки и оболочки. М.; Л.: ОГИЗ ГИТТЛ, 1948. 460 с.
15. *Вольмир А.С.* Нелинейная динамика пластинок и оболочек. М.: Наука, 1972. 432 с.