

УДК 539.215.2:535-203.4

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ И ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ $Fe_3O_4$

© 2014 г. Е. Я. Левитин, Н. Г. Кокодий, В. А. Тиманюк, И. А. Ведерникова, Т. М. Чан

*Национальный фармацевтический университет,*

*Харьков, Украина*

*e-mail: Evgen.levitin@gmail.com*

Поступила в редакцию 31.10.2013 г.

С помощью оптических методов и электронного микроскопа определены функции распределения частиц магнетита  $Fe_3O_4$  по размерам и их комплексный показатель преломления. Эти частицы синтезированы как компонент магнитоуправляемых лекарственных средств. Алгоритм обработки результатов эксперимента предназначен для измерения наночастиц с размером 1–100 нм.

DOI: 10.7868/S0002337X14080120

### ВВЕДЕНИЕ

Измерение размеров малых частиц в эмульсиях, суспензиях, газовых потоках и т.д. — проблема, которая давно стоит перед исследователями и решается самыми различными способами. Основные методы ее решения изложены в монографиях и многочисленных статьях. Но полностью она не решена и сейчас, так что постоянно появляются работы по этому вопросу.

Очевидным методом ее решения является наблюдение и измерение размеров частиц с помощью микроскопа. Достоинство такого метода — наглядность и простота, но он очень трудоемок и плохо поддается автоматизации. Для измерения частиц нанометровых размеров необходимо использовать электронные микроскопы — громоздкую и дорогую технику. И во многих случаях, например при измерении частиц в газовых потоках этот метод неприменим.

Широко распространены оптические методы [1–8]. Они основаны на измерении характеристик света — рассеянного или поглощенного средой, содержащей частицы. Эти методы сравнительно несложны в осуществлении, легко могут быть автоматизированы, позволяют быстро получить результаты, могут применяться как в лабораториях, так и на промышленных предприятиях или в полевых условиях.

Но разработка этих методов далека от завершения, хотя занимают ими давно. Одна из главных причин этого состоит в необходимости решения обратной задачи — определения свойств частиц по результатам их взаимодействия с излучением. Здесь возникают следующие трудности.

1. Обратные задачи, как правило, некорректны. Малые ошибки в исходных данных приводят к большим ошибкам в полученных результатах. Ошибки же в исходных данных всегда присутствуют, так как эти данные — результаты эксперимента.

2. Чтобы уменьшить ошибки, обычно используется статистическая обработка данных, а это требует проведения большого количества вычислений.

Широкое применение компьютеров и программ, позволяющих вести математическую обработку сигналов, дало возможность использовать новые подходы к решению проблемы. В данной работе исследованы алгоритмы, позволяющие определить не только размеры частиц, но и их оптические свойства — показатели преломления и поглощения света.

Оптические методы можно разделить на две группы. В первой определяются форма индикатрисы рассеяния света частицами и характер его поляризации, во второй — зависимость ослабления света системой частиц от длины волны.

Описанные ниже исследования относятся ко второй группе. С помощью спектрофотометра снималась зависимость коэффициента пропускания света кюветой, в которой находилась суспензия, содержащая исследуемые частицы, от длины волны. Анализ этой зависимости позволил найти функцию распределения частиц по размерам и их комплексный показатель преломления. Алгоритм обработки результатов эксперимента предназначен для измерения размеров наночастиц (1–100 нм).

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА

Ослабление света средой, содержащей поглощающие и рассеивающие частицы, описывается следующим соотношением:

$$I = I_0 e^{-\alpha l}, \quad (1)$$

где  $I_0$  и  $I$  — интенсивности падающего и прошедшего света соответственно,  $l$  — толщина слоя, содержащего частицы,  $\alpha$  — коэффициент ослабления среды. Если в единице объема среды содержится  $N$  одинаковых частиц, то коэффициент ослабления можно определить следующим образом:

$$\alpha(N, r, m, \lambda) = N \pi r^2 Q(r, m, \lambda), \quad (2)$$

где  $r$  — радиус частицы,  $m = n - ik$ ,  $n$  — показатель преломления,  $k$  — показатель поглощения,  $\lambda$  — длина волны в среде, окружающей частицу,  $Q$  — фактор эффективности ослабления. Последний параметр показывает, какую часть энергии одиночная частица удаляет (рассеивает и поглощает) из падающего на среду пучка излучения.

Если среда содержит частицы различных размеров, то формула (2) принимает следующий вид:

$$\alpha(N, r, m, \lambda) = N \int_0^{\infty} Q(r, m, \lambda) \pi r^2 f(r) dr, \quad (3)$$

где  $f(r)$  — функция, описывающая распределение частиц по размерам.

При решении подобных задач обычно считается, что частицы сферические. Во многих случаях это так и есть — например, в эмульсиях. Если частицы имеют неправильную форму, то характеристики света, рассеянного большим количеством хаотически ориентированных частиц, не сильно отличаются от характеристик света, рассеянного сферическими частицами.

Для сферических частиц фактор эффективности ослабления можно рассчитать по формулам, известным из теории дифракции [9, 10]:

$$Q = \frac{2}{\rho^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \operatorname{Re}(a_l + b_l), \quad (4)$$

где

$$a_l = \frac{m \psi_l(m\rho) \psi_l'(\rho) - \psi_l'(m\rho) \psi_l(\rho)}{m \psi_l(m\rho) \zeta_l'(\rho) - \psi_l'(m\rho) \zeta_l(\rho)}, \quad (5)$$

$$b_l = \frac{m \psi_l'(m\rho) \psi_l(\rho) - \psi_l(m\rho) \psi_l'(\rho)}{m \psi_l'(m\rho) \zeta_l(\rho) - \psi_l(m\rho) \zeta_l'(\rho)}, \quad (6)$$

где  $\psi_l(z)$  и  $\zeta_l(z)$  — функции Бесселя-Риккати,

$$\rho = \frac{2\pi r}{\lambda}.$$

Определив экспериментально спектр ослабления света средой с частицами и решив интегральное уравнение (3), можно найти функцию распределения частиц по размерам  $f(r)$ , их комплексный показатель преломления  $m$  и концентрацию  $N$ .

ЭКСПЕРИМЕНТ  
И ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Объектом исследований служила суспензия частиц магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в прозрачной гелевой среде с показателем преломления 1.45, используемая в фармацевтической промышленности при изготовлении некоторых мазей. Кювета с исследуемой суспензией помещалась в спектрофотометр SPEKOL 11, и измерялась зависимость коэффициента пропускания среды от длины волны в диапазоне от 0.4 до 0.8 мкм. Коэффициент ослабления вычислялся по формуле, полученной из соотношения (1):

$$\alpha = -\frac{\ln T}{l},$$

где  $T$  — коэффициент пропускания,  $l = 1$  см — толщина кюветы.

Численные математические методы позволяют решить интегральное уравнение (3) и найти функцию  $f(r)$  и параметры  $r$ ,  $n$ ,  $k$ ,  $N$ . Но при этом необходимо решить задачу поиска минимума функции четырех переменных. Поскольку такая функция может иметь много минимумов, можно получить совершенно неверный результат. Кроме того, фактор эффективности ослабления описывается громоздкими выражениями (4)–(6), так что время, требуемое для решения уравнения (3) с помощью современных компьютеров, оказывается очень большим (десятки минут). Поэтому были использованы некоторые упрощения в постановке и решении задачи.

1. Считалось, что распределение частиц по размерам описывается следующей формулой:

$$f(r) = \frac{\beta^\mu}{\Gamma(\mu+1)} r^\mu e^{-\beta r},$$

где  $\Gamma(z)$  — гамма-функция,  $\mu$  и  $\beta$  — параметры функции.

В монографиях [5–7] указано, что эта функция хорошо описывает распределение микро- и наночастиц по размерам в эмульсиях и суспензиях. Значения параметров  $\mu$  и  $\beta$  определяют положение максимума функции  $r_{\max}$  и его ширину  $\Delta r$  по уровню 0.5:

$$\mu = \left( \frac{2.48 r_{\max}}{\Delta r} \right)^2, \quad \beta = \left( \frac{2.48}{\Delta r} \right)^2 r_{\max}.$$

В этом случае задача сводится к определению таких значений параметров  $\mu$  и  $\beta$ , при которых справедливо равенство (3).

2. Чтобы уменьшить время расчетов, использовалось приближенное выражение для фактора эффективности ослабления. Существует довольно много таких выражений, каждое из которых справедливо для определенных условий – очень больших или очень малых (по сравнению с длиной волны) частиц, идеально отражающих частиц или частиц с малым показателем преломления. Для наночастиц ( $\rho \ll 1$ ) целесообразно воспользоваться разложением выражения (4) в ряд по степеням  $\rho$  [9, 11]:

$$Q = -\text{Im} \left[ 4\rho \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} + \frac{4}{15} \rho^3 \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \times \right. \\ \left. \times \frac{m^4 + 27m^2 + 38}{2m^2 + 3} \right] + \text{Re} \left[ \frac{8}{3} \rho^4 \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \right].$$

При  $\rho < 0.6$ ,  $n = 1.2 \dots 2$ ,  $\kappa < 0.75$  погрешность этого ряда не превышает 2%.

3. Интеграл (3) заменяется суммой

$$\alpha(N, m, r, \lambda) = N \pi \delta r \sum_j Q(r, m, \lambda) r_j^2 f(r_j).$$

Индекс  $j$  в этом выражении меняется от нуля до  $j_{\max}$ , которое определяет число узловых точек на участке интегрирования. Расстояние между узловыми точками равно

$$\delta r = \frac{r_{\max} - r_{\min}}{j_{\max}},$$

где  $r_{\min} = 0$ ,  $r_{\max} = 0.05$  мкм – диапазон возможных значений радиусов измеряемых в эксперименте наночастиц. Это также значительно уменьшает время вычислений.

Обработка экспериментальных данных проводилась в два этапа.

1. С помощью уравнения (2) определялся средний радиус частиц  $r$  и параметры  $n$ ,  $\kappa$  и  $N$ . Для этого составлялась функция

$$S(r, n, \kappa, N) = \sum_{i=0}^{i_{\max}} \left[ N \pi r^2 Q(r, n, \kappa, \lambda_i) - \alpha_i \right]^2,$$

где  $\lambda_i$  – длины волн, при которых измерялся коэффициент ослабления  $\alpha_i$ , и методом наименьших квадратов определялись значения параметров  $r$ ,  $n$ ,  $\kappa$ ,  $N$ , при которых функция  $S(r, n, \kappa, N)$  имеет минимум.

Найденные значения этих параметров сильно зависят от начальных приближений, используемых при поиске минимума. Поэтому проводился

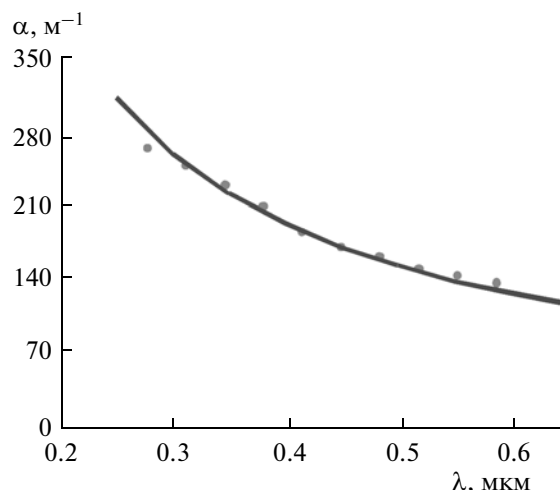


Рис. 1. Зависимость коэффициента ослабления от длины волны.

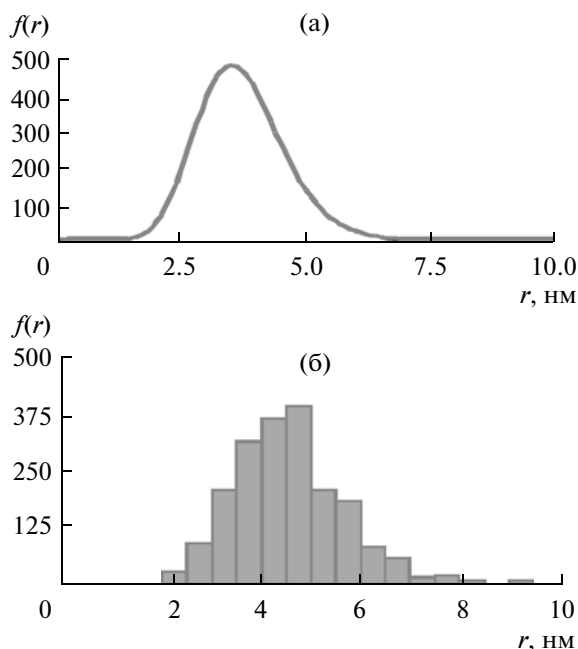


Рис. 2. Распределение частиц магнетита по размерам: а – измерение оптическим методом, б – измерение с помощью электронного микроскопа.

дополнительный контроль по виду графиков с экспериментальными точками  $\alpha_i$  и кривой  $\alpha(r, n, \kappa, N, \lambda)$ , которая должна проходить вблизи этих точек (рис. 1). Контролировалось и значение функции  $S(r, n, \kappa, N)$ , которое также зависит от начальных приближений и должно быть наименьшим.

Для исследуемой суспензии частиц магнетита получились следующие значения:

$$r = 12 \text{ нм}, \quad n = 1.41, \quad \kappa = 0.01, \quad N = 7.96 \times 10^{11} \text{ м}^{-3}.$$

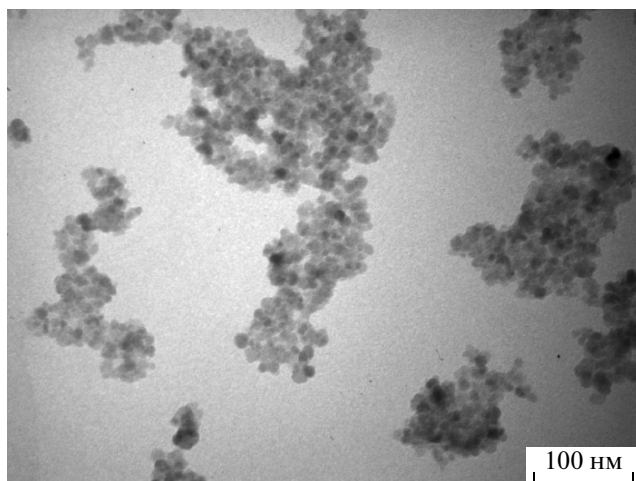


Рис. 3. Электронная микрофотография частиц магнетита.

Значения показателей преломления и поглощения удовлетворительно согласуются со справочными данными для магнетита: в диапазоне длин волн от 0.4 до 0.8 мкм его показатель преломления изменяется от 1.9 до 1.7, а показатель поглощения — от 0.1 до 0.01.

2. Полученные данные использовались в программе для определения параметров  $\beta$  и  $\mu$  в функции распределения частиц по размерам. Исследовалась функция

$$S(r_{\max}, \Delta r) = \sum_{i=0}^{i_{\max}} \left[ N \pi \delta r \sum_j Q(r, m, \lambda_i) r_j^2 f(r_{\max}, \Delta r, r_j) - \alpha_i \right]^2$$

и определялись значения параметров  $r_{\max}$  и  $r$ , при которых она минимальна.

На рис. 2а показан график функции  $f(r)$ . Для сравнения на рис. 2б показана гистограмма распределения частиц магнетита по размерам, полученная в результате обработки наблюдений с помощью электронного микроскопа. Видно, что результаты обоих методов согласуются друг с другом. На рис. 3 показан снимок частиц, сделанный в ходе этих наблюдений.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод определения размеров и оптических свойств наночастиц, основанный на обработке спектра ослабления света, дает результаты, согласующиеся с результатами наблюдений частиц с помощью электронного микроскопа.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lou W., Charalalampopoulos T.T.* On the Electromagnetic Scattering and Absorption of Agglomerated Small Spherical Particles // *J. Phys. D.* 1994. V. 27. P. 2258–2270.
2. *Xu R.* Particle Characterization: Light Scattering Methods. N.Y.: Kluwer Academic Publishers, 2001. 410 p.
3. *di Stasio S.* Feasibility of an Optical Experimental Method for the Sizing of Primary Spherules in Sub-Micron Agglomerates by Polarized Light Scattering // *Appl. Phys.* 2000. V. 1370. P. 635–643.
4. *Mulholland G.W., Donnelly M.K., Hadwood Ch.R. et al.* Measurement of 100 nm and 60 nm Particle Standards by Differential Mobility Analysis // *J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol.* 2006. V. 111. №. 4. P. 257–312.
5. *Иванов Л.А., Кизеветтер Д.В., Киселев Н.Н. и др.* Изменение световозвращения от стеклянных микрошариков и прогон качества световозвращающих покрытий // *Опт. журн.* 2006. Т. 73. № 1. С. 35–40.
6. *Кизеветтер Д.В., Малюгин В.И.* Одновременное измерение размеров и скорости движения частиц // *Журн. техн. физики.* 2009. Т. 79. № 2. С. 90–95.
7. *Ershov A.E., Isaev I.L., Semina P.N.* Effects of Size Polydispersity on the Extinction Spectra of Colloidal Nanoparticle Aggregates // *Phys. Rev. B.* 2012. V. 85. P. 045421-1.
8. *Карнов С.В., Исаев И.Л., Гаврилюк А.П.* Оптические спектры коллоидов серебра с позиции физики фракталов // *Коллоид. журн.* 2009. Т. 71. № 3. С. 314.
9. *Kerker M.* The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation. N.Y.: Academ. press, 1969. 666 p.
10. *Van de Hulst H.* Light Scattering by Small Particles. N.Y.: J. Willey & Sons, 1957. 536 p.
11. *Penndorf R.B.* Scattering and Extinction Coefficients for the Small Absorbing and Nonabsorbing Aerosols // *J. Opt. Soc. Am.* 1962. V. 52. № 8. P. 896.