

Н. Г. Кокодий<sup>1,2</sup>, В. А. Тиманюк<sup>1</sup>, Е. Я. Левитин<sup>1</sup>, М. В. Кайдаш<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный фармацевтический университет

53, ул. Пушкинская, Харьков, 610027, Украина

E-mail: [MarPog2000@yahoo.com](mailto:MarPog2000@yahoo.com)

<sup>2</sup>Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

4, пл. Свободы, Харьков, 61022, Украина

## АЛГОРИТМ ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ОСЛАБЛЕНИЯ ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦАМИ

В настоящее время методы определения оптических свойств активно развиваются и совершенствуются. Наиболее широко используются оптические методы, в которых исследуется спектральная зависимость интенсивности излучения, прошедшего через среду с частицами, поскольку они менее чувствительны к форме частиц. В научной литературе существует множество работ, изучающих отдельно рассеяние и поглощение света. Научных работ прикладного характера, изучающих именно ослабление света, очень мало. Предложен алгоритм обработки результатов измерений ослабления оптического излучения суспензией из наночастиц. Алгоритм состоит из трех этапов и позволяет получить информацию о размерах и комплексном показателе преломления частиц. В данном исследовании, определен средний размер частиц методом степенной функции, измерены оптические свойства частиц методом спектральной прозрачности, получена функция распределения частиц по размерам. Алгоритм успешно опробован при измерении размеров и оптических свойств наночастиц Ag-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в воде. Ил. 5. Табл. 1. Библиограф: 13 назв.

**Ключевые слова:** размер наночастиц, ослабление света, оптические свойства, интенсивность света, фактор эффективности поглощения, показатель преломления, спектр пропускания.

При решении многих задач физики, химии, биологии, экологии, техники необходимо определять размеры и оптические свойства твердых или жидких частиц. Такими частицами могут быть аэрозоли и капли воды в атмосфере, эмульсии и суспензии в жидкости, бактерии, биологические клетки и др.

В настоящее время для решения таких задач применяются методы микроскопии [1, 2], седиментации [3] и др. Наиболее распространены оптические методы. На исследуемый объем, содержащий частицы, направляется пучок оптического излучения. Фотоприемник регистрирует параметры прошедшего или рассеянного света: его интенсивность, фазу, поляризацию. Математическая обработка сигнала с фотоприемника дает возможность определить параметры частиц [4–6].

Оптические методы определения параметров частиц можно разделить на две большие группы. В первой измеряются форма индикатрисы и параметры поляризации рассеянного частицами излучения, во второй – исследуется спектральная зависимость интенсивности излучения, прошедшего через среду. Для измерения параметров наночастиц большее применение находят последние. Достоинствами их является меньшая чувствительность к форме частиц, чем у методов, связанных с измерением индикатрисы рассеяния, и возможность измерять размеры очень малых частиц (радиусом до нескольких нанометров). Математической основой методов является закон Бугера:

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

где  $I$  – интенсивность света, прошедшего через среду, содержащую поглощающие и рассеивающие частицы;  $I_0$  – интенсивность падающего света;  $l$  – толщина слоя, содержащего частицы;  $\alpha$  – коэффициент ослабления.

Если среда содержит  $N$  одинаковых частиц в единице объема, то при пренебрежении влиянием многократного рассеяния ( $\alpha l < 15$ ) излучения коэффициент ослабления определяется так [7]:

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

где  $Q$  – фактор эффективности ослабления. Коэффициент ослабления зависит от размеров частиц  $r$ , их комплексного показателя преломления  $m = n - ik$  и длины волны излучения  $\lambda$ .

Если распределение частиц по размерам описывается функцией  $f(r)$ , то

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

Измерив зависимость коэффициента ослабления от длины волны и зная вид функции  $Q(r, m, \lambda)$ , по формуле (2) можно найти средний размер частиц, а с помощью формулы (3) – функцию распределения их по размерам.

**1. Описание эксперимента.** Объектом измерений служила суспензия наночастиц Ag-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в воде. Частицы серебра располагались отдельно от частиц магнетита, а также частично покрывали поверхность последних.

С помощью спектрофотометра измерялся спектр пропускания кюветы с суспензией в диапазоне длин волн  $\lambda_0 = 0,400 \dots 0,840$  мкм (в воздухе).

По формуле  $\alpha = -\frac{\ln T}{l}$ , которая следует из соотношения (1), вычислялся коэффициент ослабления. Здесь  $T = I/I_0$  – коэффициент пропускания света кюветой.

На рис. 1 показан график одной из полученных зависимостей  $\alpha(\lambda)$ . По оси абсцисс отложены длины волн излучения в воде.

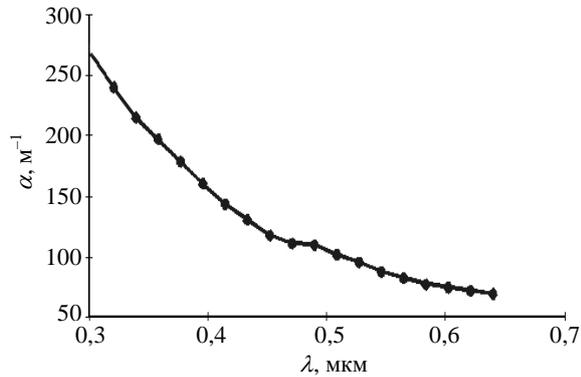


Рис. 1. График зависимости ослабления света суспензией наночастиц Ag-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> от длины волны излучения в воде

## 2. Обработка результатов эксперимента.

Авторами предложен алгоритм обработки полученных в эксперименте данных, включающий три этапа.

1) Измерение среднего размера частиц методом степенной функции. Из теории рассеяния света малыми частицами [7] известно, что зависимость  $\alpha(\lambda)$  может быть описана степенной функцией

$$\alpha(\lambda) = \frac{A}{\lambda^q}, \quad (4)$$

где  $A$  – коэффициент, зависящий от концентрации частиц, их размеров и показателя преломления. Показатель степени  $q$  зависит от соотношения между радиусом частиц  $r$  и длиной волны света  $\lambda$ . Если  $r \ll \lambda$  и частицы непоглощающие, то  $q = 4$  (закон Релея). С увеличением размера частиц величина  $q$  уменьшается. Для очень малых поглощающих частиц  $q = 1$ , а с увеличением размеров частиц  $q$  вначале растет, а затем уменьшается.

Показатель степени  $q$  можно определить из экспериментальных данных следующим образом. Прологарифмировав формулу (4), получим линейную зависимость  $\ln \alpha = \ln A - q \ln \lambda$ , где величина  $q$  является угловым коэффициентом, который можно найти методом наименьших квадратов.

График прологарифмированной зависимости  $\alpha(\lambda)$  показан на рис. 2. Из уравнения прямой получается, что  $q = 1,826$ .

Скомбинировав формулы (2) и (4), получим:

$$q(m, \rho) = \frac{\rho}{Q(\rho, m)} \frac{\partial Q(\rho, m)}{\partial \rho}, \quad (5)$$

где  $\rho = \frac{\pi d}{\lambda}$ .

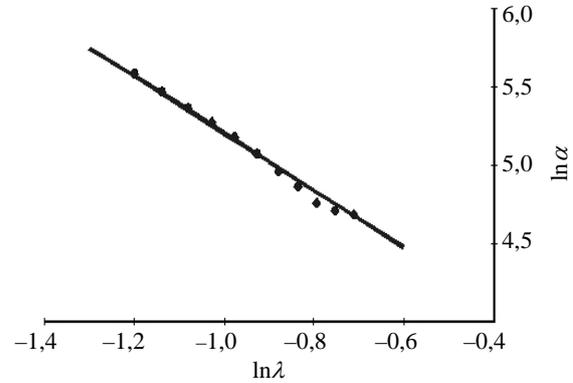


Рис. 2. График прологарифмированной зависимости  $\alpha(\lambda)$

Уравнение (5) связывает величины  $q$  и  $\rho$ . Определив показатель степени  $q$ , можно найти параметр  $\rho$  и размеры частиц. При расчетах функции  $Q(m, \rho)$  можно использовать формулы для сферы [8–10], которые дают хорошие результаты в случае рассеяния света на массивах хаотично расположенных частиц неправильной формы:

$$Q = \frac{2}{\rho^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \operatorname{Re}(a_l + b_l), \quad (6)$$

где

$$a_l = \frac{m \psi_l(m \rho) \psi_l'(\rho) - \psi_l'(m \rho) \psi_l(\rho)}{m \psi_l(m \rho) \zeta_l'(\rho) - \psi_l'(m \rho) \zeta_l(\rho)}, \quad (7)$$

$$b_l = \frac{m \psi_l'(m \rho) \psi_l(\rho) - \psi_l(m \rho) \psi_l'(\rho)}{m \psi_l'(m \rho) \zeta_l(\rho) - \psi_l(m \rho) \zeta_l'(\rho)}, \quad (8)$$

$\psi_l(z)$  и  $\zeta_l(z)$  – функции Бесселя–Риккати, знак производной означает дифференцирование функции по всему множеству аргументов.

Для расчетов нужно знать комплексный показатель преломления вещества частиц. В суспензии присутствуют наночастицы магнетита и серебра. Согласно [11, 12] показатели преломления в воздухе на длине волны 0,5 мкм:

$$\text{магнетит} - m_0 = 2 - 0,04i; \quad (9)$$

$$\text{серебро} - m_0 = 0,05 - 3,09i. \quad (10)$$

Расчеты по формулам (6)–(8) показывают, что фактор эффективности ослабления для наночастиц серебра значительно больше, чем для наночастиц магнетита. Поэтому при расчетах по формуле (5) необходимо использовать значение показателя преломления (10), поскольку на рас-

сеяние и поглощение света в кювете в основном влияют частицы серебра.

График функции  $q(\rho)$ , рассчитанный по этим данным, показан на рис. 3. Горизонтальная пунктирная линия на нем проведена на уровне полученного значения  $q = 1,825$ . Ему соответствуют два значения параметра  $\rho$ :  $\rho_1 = 0,18$  и  $\rho_2 = 0,74$ .

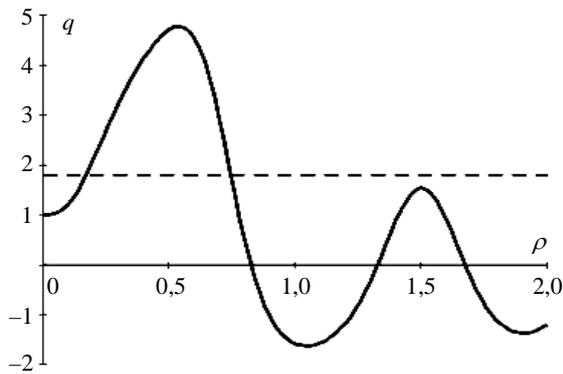


Рис. 3. График функции  $q(\rho)$

Значение  $\rho_2$  следует отбросить, так как соответствующее ему значение размера частиц находится не в нанометровом, а микрометровом диапазоне.

Диаметр частиц определяется с помощью соотношения  $d = \rho \lambda_{cp} / \pi = 27$  нм, где было использовано среднее в рабочем диапазоне значение длины волны  $\lambda_{cp} = 470$  нм.

2) Измерение параметров частиц методом спектральной прозрачности. Авторами предложен метод измерения параметров наночастиц, основанный на решении уравнений (2) и (3) методом наименьших квадратов. Идея метода состоит в подборе таких значений параметров  $N$ ,  $r$ ,  $n$ ,  $\kappa$  в формуле (2), чтобы теоретическая зависимость  $\alpha(\lambda)$  наилучшим образом совпала с экспериментальной. Вид функции  $Q(r, n, \kappa, \lambda)$  должен быть известен. Для этого использованы формулы (6)–(8).

Формула (2) содержит четыре неизвестных. Их количество можно уменьшить, используя значения ослабления  $\alpha_i$  и  $\alpha_j$  при длинах волн  $\lambda_i$  и  $\lambda_j$  и разделив уравнения (2) с соответствующими значениями одно на другое:

$$\frac{Q(r, n, \kappa, \lambda_i)}{Q(r, n, \kappa, \lambda_j)} = \frac{\alpha_i}{\alpha_j}. \quad (11)$$

Чтобы найти неизвестные  $r$ ,  $n$ ,  $\kappa$ , достаточно трех уравнений (11). Были использованы следующие значения параметров функции  $\alpha(\lambda)$ , полученной в эксперименте (таблица).

Значения параметров  $\alpha$  и  $\lambda$ , полученные в эксперименте

$\lambda$ , мкм	0,320	0,432	0,545	0,583
$\alpha$ , м <sup>-1</sup>	240	131	88	78

Для решения полученной системы уравнений использовалась программа *MATHCAD*. В качестве начальных приближений были взяты значения:  $r = 13,5$  нм,  $n = 0,05$ ,  $\kappa = 3,09$ .

Результаты решения получились следующие:  $r = 17,5$  нм,  $n = 1,65$ ,  $\kappa = 5,11$ .

Такие значения полученных величин говорят о том, что значение радиуса частиц предыдущим методом было найдено близким к истинному. Различия, возможно, обусловлены тем, что при вычислении размера частиц было использовано среднее значение длины волны  $\lambda_{cp} = 470$  нм.

Из графика (рис. 2) видно, что при использовании другого спектрального диапазона (например, от 500 до 700 нм) были бы другие значения  $\lambda_{cp}$  и размер частиц получился бы иным. В этом и состоит недостаток предыдущего метода. Но для определения начального значения размера частиц при решении системы уравнений (11) этот метод вполне применим.

Полученные значения оптических постоянных ( $n = 1,65$ ;  $\kappa = 5,11$ ) показывают, что показатель преломления  $n$  определяют частицы магнетита, а показатель поглощения  $\kappa$  – частицы серебра. Для воздуха эти значения будут такими:  $n_0 = 2,19$ ,  $\kappa_0 = 6,80$ .

С помощью формулы (2) определена концентрация частиц в среде:

$$N = \frac{\alpha_i}{\pi r^2 Q(r, n, \kappa, \lambda_i)} = 1,2 \cdot 10^{18} \text{ (м}^{-3}\text{)}.$$

На рис. 4 показана кривая, рассчитанная по формуле (2) при использовании полученных значений  $r$ ,  $n$ ,  $\kappa$ ,  $N$ .

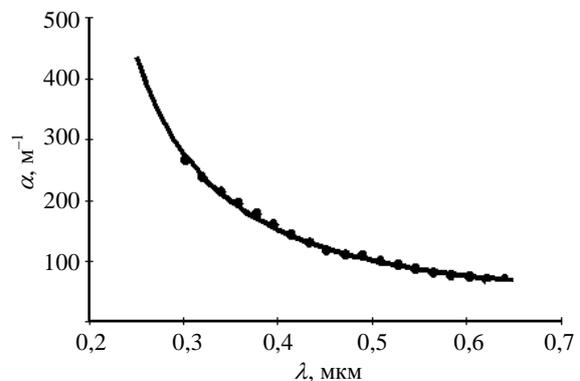


Рис. 4. Аппроксимация экспериментальных данных теоретической кривой

Видно, что она проходит через массив экспериментальных точек. Это говорит о том, что полученные значения близки к истинным.

3) Измерение функции распределения частиц по размерам. Для определения функции распределения частиц по размерам  $f(r)$  нужно решить интегральное уравнение (3), которое является уравнением Фредгольма 1-го рода. Оно очень чувствительно к погрешностям в исходных данных – функции  $\alpha(\lambda)$  [13]. Поэтому при его решении часто применяется метод параметризации: задается вид функции  $f(r)$  и отыскиваются значения ее параметров, при которых вычисленная функция  $\alpha(\lambda)$  наилучшим образом совпадает с результатами эксперимента.

Недостатком метода параметризации является необходимость априорного задания функции распределения  $f(r)$ . Но зачастую погрешности при решении интегрального уравнения (3) в общем виде получаются такими большими, что это уравнивает достоверность результатов, полученных предыдущими методами и методом параметризации.

Функция распределения частиц по размерам была задана в виде функции Гаусса:

$$f(r) = \exp\left(-\frac{(r-r_m)^2}{\Delta r^2}\right), \quad (6)$$

где  $r_m$  – наиболее вероятное значение радиуса частиц. Среднее квадратичное отклонение  $\Delta r$  характеризует величину разброса частиц по размерам.

Такая функция, согласно [4], хорошо описывает распределение частиц с размерами от 0,01 до 100 мкм и небольшим разбросом по размерам.

Коэффициент ослабления  $\alpha$  вычислялся как интегральная сумма по методу трапеций с фиксированным числом интервалов 40. Параметры  $r_m$ ,  $\Delta r$  и  $N$  определялись методом наименьших квадратов. Для этого отыскивался минимум функции

$$S(r_m, \Delta r, N) = \sum_{i=1}^{i_{\max}} [\alpha(r_m, \Delta r, n, \kappa, N, \lambda_i) - \alpha_i]^2,$$

где  $\alpha_i$  – экспериментальные значения коэффициента ослабления на длинах волн  $\lambda_i$ .

Начальные значения параметров  $r_m$ ,  $\Delta r$ ,  $N$  задавались такими, которые были получены на втором этапе вычислений.

Были получены следующие параметры функции  $f(r)$ :  $r = 17$  нм,  $\Delta r = 8$  нм.

На рис. 5 показан график функции распределения частиц по размерам.

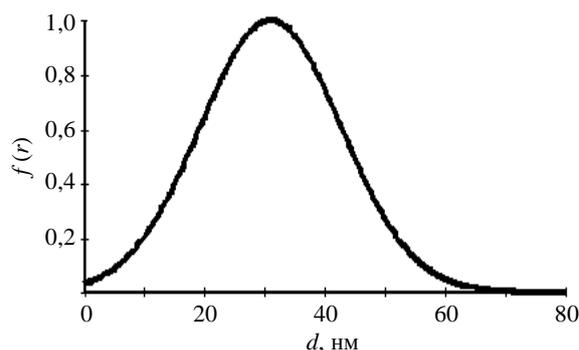


Рис. 5. Функция распределения частиц по размерам

По оси абсцисс отложены значения диаметра частиц в нанометрах, по оси ординат – значения функции  $f(r)$ , нормированные по отношению к максимальному значению.

**Выводы.** Предложен и обоснован метод измерения размеров и оптических параметров наночастиц, основанный на измерении спектра пропускания суспензии, содержащей частицы. Метод применен для измерения параметров частиц Ag-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, использующихся в фармации при изготовлении лечебной мази.

#### Библиографический список

1. Кларк Э. Р. Микроскопические методы исследования материалов / Э. Р. Кларк, К. Н. Эберхардт; пер. с англ. – М.: Техносфера, 2007. – 371 с.
2. Световая микроскопия в биологии / под ред. А. Лейси; пер. с англ. – М.: Мир, 1992. – 464 с.
3. Ровинский Л. А. Седиментация суспензий / Л. А. Ровинский. – М.: Спутник, 2003. – 54 с.
4. Оптико-электронные методы изучения аэрозолей / С. П. Беляев, Н. К. Никифорова, В. В. Смирнов, Г. И. Щелчков. – М.: Энергоиздат, 1981. – 232 с.
5. Xu R. Particle characterization: light scattering methods / R. Xu. – N. Y.-Boston-Dordrecht-L.-Moscow, Kluwer Acad. Publ., 2001. – 410 p.
6. Measurement of 100 nm and 60 nm particle standards by differential mobility analysis / C. W. Mulholland, M. K. Donnelly, Ch. W. Hadwood et al. // J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol. – 2006. – 111, N 4. – P. 257–312.
7. Кленин В. И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных частиц / В. И. Кленин, С. Ю. Щеголев, В. И. Лаврушин. – Саратов: Изд-во Саратов. гос. ун-та, 1977. – 176 с.
8. Ван де Хюлст Г. Рассеяние света малыми частицами / Г. Ван де Хюлст; пер. с англ. под ред. Т. В. Водопьяновой. – М.: Иностран. лит., 1961. – 536 с.
9. Kerker M. The scattering of light and other electromagnetic radiation / M. Kerker. – N. Y.-L.: Acad. Press, 1969. – 666 p.
10. Дейрменджан Д. Рассеяние электромагнитного излучения сферическими полидисперсными частицами / Д. Дейрменджан; пер. с англ. под ред. К. Я. Кондратьева. – М.: Мир, 1971. – 165 с.
11. Optical properties of metals Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Ni, Pa, Pt, Ag, Ti, and W in the infrared and far infrared / M. A. Ordal, L. L. Long, R. J. Bell et al. // Appl. Opt. – 1983. – 22, N 7. – P. 1099–1120.
12. Johnson P. B. Optical constants of the noble metals / P. B. Johnson, R. W. Christy // Phys. Rev. B. – 1972. – 6, N 12. – P. 4370–4379.

13. Верлань А. Ф. Интегральные уравнения: методы, алгоритмы, программы / А. Ф. Верлань, В. С. Сизиков. – К.: Наук. думка, 1978. – 544 с.

*Рукопись поступила 05.06.2016.*

N. G. Kokodii, V. O. Timaniuk,  
E. Ya. Levitin, M. V. Kaydash

THE ALGORITHM FOR PROCESSING  
MEASUREMENT DATA  
OF ATTENUATION OF OPTICAL RADIATION  
BY NANOPARTICLES

Nowadays, methods for determining the optical properties of nanoparticles are being actively developed and improved. The most popular are optical methods, in particular those that investigate the dependence of the spectral intensity of radiation passed through the medium with the particles, because they are less sensitive to a particle shape. In the scientific literature there are many works studying separately the scattering and absorption of light. There are few applied scientific works studying attenuation of light. In this paper the algorithm for processing the measurement data of the light attenuation by suspension of nanoparticles is proposed. The algorithm consists of three phases and provides information about the size and the complex refractive index of the particles. In this study, firstly, the average particle size was measured by method of power function, secondly, the optical properties of the particles were measured by method of spectral transparency and thirdly, the function of the particle size distribution was determined. The algorithm has been successfully tested during the measurement of the size and optical properties of Ag-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in water.

**Key words:** nanoparticles size, light attenuation, optical properties, light intensity, absorption efficiency factor, refractive index, transmittance spectrum.

М. Г. Кокодій, В. О. Тиманюк,  
Є. Я. Левитін, М. В. Кайдаш

АЛГОРИТМ ОБРОБКИ РЕЗУЛЬТАТІВ  
ВИМІРЮВАНЬ ОСЛАБЛЕННЯ ОПТИЧНОГО  
ВИПРОМІНЮВАННЯ НАНОЧАСТИНКАМИ

На цей час методи визначення оптичних властивостей наночастинок активно розвиваються й удосконалюються. Найчастіше застосовуються оптичні методи, в яких досліджується спектральна залежність інтенсивності випромінювання, яке пройшло через середовище з частинками, оскільки вони є менш чутливими до форми частинок. У науковій літературі існує безліч робіт, які вивчають окремо розсіювання і поглинання світла. Наукових робіт прикладного характеру, які вивчають саме ослаблення світла, дуже мало. Описано алгоритм обробки результатів вимірювань ослаблення світла суспензією з наночастинок. Алгоритм складається з трьох етапів і дозволяє отримати інформацію про розміри і комплексний показник заломлення частинок. У цьому дослідженні були виміряні середній розмір частинок методом ступеневої функції, оптичні властивості частинок методом спектральної прозорості, визначена функція розподілу частинок за розміром. Алгоритм успішно випробуваний при вимірюванні розмірів і оптичних властивостей наночастинок Ag-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> у воді.

**Ключові слова:** розмір наночастинок, ослаблення світла, оптичні властивості, інтенсивність світла, фактор ефективності поглинання, показник заломлення; спектр пропускання.