

НОВЫЙ МЕТОД ПОСТРОЕНИЯ ГИСТОГРАММЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА ПО РАЗМЕРАМ

РАСИМ А.АЛИ-ЗАДЕ

*Институт Физики НАН Азербайджана
Az-1143, Баку, ул. Г.Джавида 33*

В данной работе представлен новый метод построения гистограммы распределения наночастиц магнетита. Предлагаемый метод был применен для построения гистограммы распределения наночастиц магнетита по размерам, данные которых взяты из литературы. Показано, что полученная гистограмма более точно описывает распределение наночастиц по размерам. Моменты, параметры распределения и намагничивания системы вычисленные с помощью этой гистограммы более точны.

Введение

Распределение частиц дисперсной фазы по размерам является одной из основных физических характеристик дисперсных систем. Оно необходимо для определения других физических параметров дисперсных систем с помощью статистического усреднения. Распределение частиц дисперсной фазы по размерам позволяет анализировать механизм роста частиц и описывать поведение таких систем во внешних полях. Для определения функции распределения частиц дисперсных систем по размерам применяются различные физические методы [1-7]. Расчет распределения наночастиц магнетита по размерам методами малоуглового рентгеновского рассеяния, рассеяния динамического лазерного излучения, магнитной гранулометрии, ультрацентрифугирования, акустической спектроскопии и др. основывается на измерении интенсивности физического параметра, связанного с распределением наночастиц по размерам. Интенсивность физического параметра, характеризующего дисперсную систему, определяется усреднением этого параметра по распределению по размерам частиц с помощью следующего интегрального уравнения

$$I(E) = I_0 \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} G(r, E) f(r) dr, \quad (1.1)$$

где I_0 - величина насыщения интенсивности физического параметра, $f(r)$ – функция распределения частиц дисперсной фазы по размерам, $G(r, E)$ – физический параметр, зависящий от размера частиц, E – параметр, характеризующий внешнее поле (напряженность магнитного поля, длина волны излучаемого света).

С помощью уравнения (1.1) можно вычислить намагничивание, интенсивность динамического лазерного светорассеивания, малоуглового рентгеновского рассеивания, скорость и коэффициент поглощения звука дисперсной среды. В этом случае параметер $I(E)$ является намагничиванием системы, автокоррелятивной функцией рассеивания света, интенсивностью малоуглового рентгеновского рассеивания, скоростью, коэффициентом поглощения звука дисперсной средой, $G(r, E)$ – это функция Ланжевана: интенсивность рассеивания лазерного, рентгеновского излучения, скорость и коэффициент поглощения звука от наночастицы, соответственно.

Это уравнение является интегральным уравнением Фредгольма I рода. Определение функции распределения из вышеуказанного интегрального уравнения является сложной некорректной математической задачей [8]. Точность определения функции распределения зависит от точности экспериментального

измерения интенсивности физического параметра в левой части вышеприведенного уравнения. Кроме того, из этого уравнения получается функция распределения, описывающая распределение магнитного, броуновского диаметров частиц, которые необходимо привести к их геометрическим размерам. Для этого требуются дополнительные данные: значение толщины немагнитного слоя, длина молекулы стабилизатора. Магнитный диаметр и толщина немагнитного слоя магнетитных наночастиц определен методом магнитной гранулометрии в [2,3,9,10]. Броуновский размер наночастиц определен методом динамического рассеивание лазерного излучения в [5,6,10,11], данные о длине молекулы стабилизатора имеются в [12].

В настоящее время актуальным остается определение функции распределения наночастиц магнетита по размерам.

В данной работе представлен новый метод построения гистограммы распределения наночастиц магнетита по размерам. Метод был применен для построения гистограммы распределения наночастиц магнетита по размерам. Данные о размерах наночастиц магнетита были взяты из литературы. Были сравнены моменты и параметры распределения, вычисленные с помощью этих распределений с данными, вычисленными с помощью полигона частот. Также сравнивались кривые намагничивания систем наночастиц магнетита, вычисленные с помощью этих распределений с экспериментальной кривой намагничивания. Установлено, что распределение наночастиц магнетита по размерам удобно и более точно можно описать с помощью гистограммы, а не эмпирической функцией, хотя в аналитических расчетах удобнее использовать эмпирическую функцию.

Метод определения гистограммы распределения наночастиц магнетита по размерам

Одним из критериев истинности гистограммы распределения некоторых параметров дисперсной системы может служить близость значений интенсивности других физических параметров, найденных на основе данной гистограммы, к значениям интенсивности этих же физических параметров, найденных на основе полигона частот.

Теорема: Если построенная гистограмма и полигон частот определенного параметра дисперсной системы близки друг к другу, то другие параметры, вычисленные с помощью этой гистограммы и полигона частот, также будут близки друг к другу.

Доказательство: Близость гистограммы ($H(r)$) и полигона частот ($P(r)$) по параметру “ r ” дисперсной системы будем оценивать с помощью формулы:

$$\rho(P,H) = \sum_{i=1}^n |P(r_i) - H(r_i)| \leq \delta, \quad (2.1)$$

Неравенство (2.1) преобразуем следующим образом. Обе части этого неравенства умножим на функцию $G(r,E)$, которая является одной из характеристик данной дисперсной системы. $G(r,E) \leq 1$ для всех значений аргументов “ r ” и “ E ”. Далее обобщим неравенство (2.1) для всех значений аргумента “ E ” и, зная, что $G(r,E)$, $P(r)$ и $H(r) > 0$ для всех значений аргументов, получим:

$$\begin{aligned} \rho(P,H) &= \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n |P(r_i) - H(r_i)| \cdot G(r_i, E_j) \leq \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n \left\{ \left| P(r_i) \cdot G(r_i, E_j) - H(r_i) \cdot G(r_i, E_j) \right| \right\} \leq \\ &\leq \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n \left\{ \left| P(r_i) \cdot G(r_i, E_j) \right| - \left| H(r_i) \cdot G(r_i, E_j) \right| \right\} \end{aligned}$$

Учитывая, что $I_p(E_j) = \sum_{i=1}^n P(r_i) \cdot G(r_i, E)$ и $I_H(E_j) = \sum_{i=1}^n H(r_i) \cdot G(r_i, E)$ параметры, полученные статистическим усреднением функции $G(r, E)$ с помощью полигона частот и гистограммы, соответственно, получим

$$\sum_{j=1}^m |I_p(E_j) - I_H(E_j)| \leq \delta.$$

Это и есть условие близости параметров $I_p(E_j)$ и $I_H(E_j)$, что и требовалось доказать.

Построенная гистограмма, как всякая функция распределения, должна удовлетворять следующему условию: при всех рассматриваемых значениях аргумента она должна иметь разные значения и отличную от нуля вероятность, нормированную к единице. Вышеприведенные два условия позволяют заранее ограничить количество рассматриваемых гистограмм, претендующих на истинность. Среди гистограм с разным количеством делений и удовлетворяющих условию (2.1) необходимо выбрать гистограмму с наибольшим количеством делений, так как при этом условие (2.2) удовлетворится наилучшим образом.

Алгоритм определения гистограммы распределения наночастиц магнетита по размерам

Предлагаемый метод построения гистограмма распределения действителен для монодисперсных систем. Коэффициент полидисперсности (k) системы определяется по формуле [13]

$$k = \frac{\left(\frac{\bar{r}^6}{\bar{r}^3} \right)^{1/3}}{\bar{r}}, \quad (3.1)$$

где \bar{r} , \bar{r}^3 и \bar{r}^6 первый, третий и шестой начальные моменты распределения. Для монодисперсных распределений значение $k < 1,01$. В случае $k > 1,01$ распределение является полидисперсным [13].

Минимальное (r_{min}) и максимальное (r_{max}) значение радиуса наночастиц магнетита определены по алгоритму [14,17]. Далее данные по размеру были приведены к безразмерной величине (x) по формуле

$$x = \frac{r - r_{min}}{r_{max} - r_{min}}.$$

При этом значение x изменяется в интервале $[0,1]$.

Количество данных с одинаковым значением “ x ” было определено по алгоритму [14,17]. Частота появления этих данных (полигон частот) определяется по формуле

$$f_x = \frac{n_x}{n},$$

где n_x - количество данных с одинаковым значением x , n – общее количество данных.

Гистограммы распределения были построены при различных делениях интервала изменения $[0,1]$ значения данных. При этом данный интервал был последовательно разделен на 3,4,5. . . . n_i равные подинтервалы, где n_i - количество групп данных с одинаковыми значениями.

Среди полученных гистограмм была выбрана гистограмма, более точно описывающая истинное распределение. По определению эта гистограмма должна быть близка к полигону частот. Согласуемость построенных нами гистограмм с полигоном частот была проверена методами близости двух функций и χ^2 критерия [14-17].

После определения истинной гистораммы распределения ее данные были улучшены методом наименьших квадратов. Для этого значение выражения

$$\delta = \sum_i^n \left(\sum_j^m (C_j h_j(x_i) - f(x_i)) \right).$$

должно быть минимальным. Коэффициенты C_j определяются из условия $\frac{\partial \delta}{\partial C_j} = 0$.

Отсюда было получено, что коэффициенты C_j определяются, как $C_i = \frac{f_i(x_i)}{h_i(x_i)}$. Тогда

новые данные гистогаммы вычисляются по формуле $h_{new,i}(x_i) = \frac{f_i(x_i)}{const}$, где

$$const = \sum_i f_i(x_i).$$

Вычисление моментов, параметров распределения и намагничивание дисперсной системы с помощью полигона частот, гистогаммы распределения наночастиц по размерам

Моменты и параметры распределения были определены с помощью формул математической статистики

$$\overline{x^m} = \sum_i^n h_i(x_i) \cdot x_i^m,$$

где $h_i(x_i)$ гистогамма распределения, $m=1,2,3,\dots$, [14-17].

Переход от безразмерных моментов к размерным осуществляется с помощью формулы

$$\overline{r^m} = r_{\min}^m + \sum_{i=1}^m C_n^i r_{\min}^{m-i} (r_{\max} - r_{\min}) \overline{x^i},$$

где $C_m^i = \frac{m!}{i!(m-i)!}$.

Намагничивание системы наночастиц магнетита вычисляется по формулам

$$M'_s(H) = M_s \cdot \varphi_m \sum_{i=1}^n h_i(m_i) \cdot L\left(\frac{m_i H}{kT}\right),$$

где $L\left(\frac{m_i H}{kT}\right)$ - функция Ланжевана, m - магнитный момент наночастиц магнетита определяемый как $m_i = M_s \cdot V_i$, M_s - намагниченность насыщения массивного магнетита равная 491,6 кА/м, V_i - объем наночастицы магнетита.

На основе вышеизложенного были написаны программы расчета гистогаммы распределения наночастиц магнетита по размерам, вычисления моментов и параметров распределения, вычисления намагничивания и программа перехода от безразмерных величин к размерным и программа согласуемости гистогамм с полигоном частот. Все программы на основе изложенных методов и алгоритмов написаны на алгоритмическом языке ФОРТРАН и реализованы на компьютере PENTIUM –III.

Результаты и их обсуждение

Данный метод был применен для построения гистогамм распределений по размерам наночастиц магнетита. Данные о размерах наночастиц были взяты из

литературы по электронно-микроскопическим исследованиям 4-х образцов наночастиц магнетита [18-20].

Коэффициент полидисперсности образцов I–IV наночастиц магнетита, вычисленный по формуле (1) равен: 1,05; 1,02; 1,02 и 1,02 соответственно. Как видно из этих значений, образцы магнетита монодисперсны. Значение минимального и максимального диаметра ($d_{мин}$, d_{max}) образцов наночастиц магнетита I-IV равны (4,4; 17,6), (3,8; 15,7), (4,0; 12,1) и (3,5; 9,1)нм, соответственно

В Таблице 1 представлены результаты сравнения гистограмм, полученные при различных делениях интервала, с данными полигона частот методом близости двух функций. Как видно из этой таблицы, хорошая согласуемость данных гистограмм и полигона частот получена при делении всего интервала данных на 5, 4, 6 и 5 частей для образцов I-IV.

Таблица 1.

Сравнение данных гистограмм распределений, полученных при различных делениях интервала, с данными полигона частот.

образец	I образец	II образец	III образец	IV образец
N_H	$\delta(P_F, P_H)$	$\delta(P_F, P_H)$	$\delta(P_F, P_H)$	$\delta(P_F, P_H)$
3	.577	.695	.538	.543
4	.555	.525	.461	.535
5	.369	.529	.385	.275
6	.459	.554	.32	.368
7	.368	.315	.33	.222
8	.414	.331	.269	.318
9	.278	.348	.252	.149
10	.269	.369	.22	.213

Улучшенные данные гистограммы (f, x), определенные по вышеописанному методу (п.2.1) равны $(f; x)_{I \text{ образец}} = (0,2; 0,203)$, $(0,4; 0,563)$, $(0,6; 0,194)$, $(0,8; 0,036)$, $(1,0; 0,004)$, $(f; x)_{II \text{ образец}} = (0,25; 0,664)$, $(0,5; 0,247)$, $(0,75; 0,08)$, $(1,0; 0,009)$, $(f; x)_{III \text{ образец}} = (0,167; 0,121)$, $(0,334; 0,403)$, $(0,54; 0,293)$, $(0,667; 0,123)$, $(0,833; 0,05)$, $(1,0; 0,01)$, $(f; x)_{IV \text{ образец}} = (0,2; 0,304)$, $(0,4; 0,46)$, $(0,6; 0,197)$, $(0,8; 0,035)$, $(1,0; 0,004)$ для образцов I-IV, соответственно.

На Рис.1 показаны кривая полигона частот (1) и гистограммы без и с улучшенными значениями данных распределения наночастиц магнетита по размерам (кривые 2 и 3, соответственно) для образца III.

В Таблице 2 показаны начальные моменты распределения, вычисленные с помощью полигона частот, и относительные ошибки вычислений, проведенные с помощью гистограммы без и с улучшенными значениями данных распределения наночастиц магнетита по размерам. Как видно из таблицы, моменты и параметры распределения, вычисленные с помощью новой гистограммы, более точны.

На Рис.2 показаны кривые намагничивания, полученные экспериментально и вычисленные с помощью полигона частот, гистограммы без и с улучшенными значениями данных распределения наночастиц магнетита по размерам.

Экспериментальная кривая намагничивания взята из работы [18-20]. Как видно из Рис.2, намагничивание, вычисленное с помощью гистограммы более близко к экспериментальной кривой намагничивания и кривой вычисленной с помощью полигона частот.

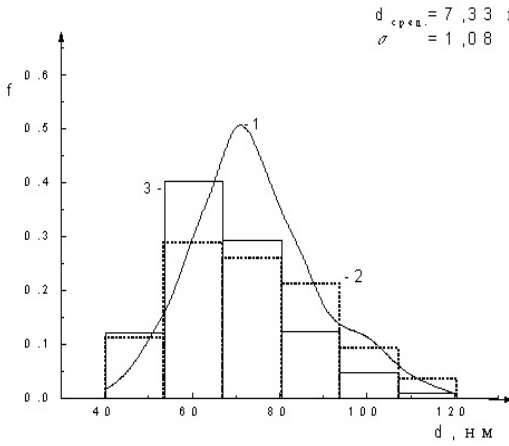


Рис.1.

Кривая полигон частот (1) [18,19], гистограмма без и с улучшенными значениями данных распределения наночастиц магнетита по размерам (2, 3) для образца III

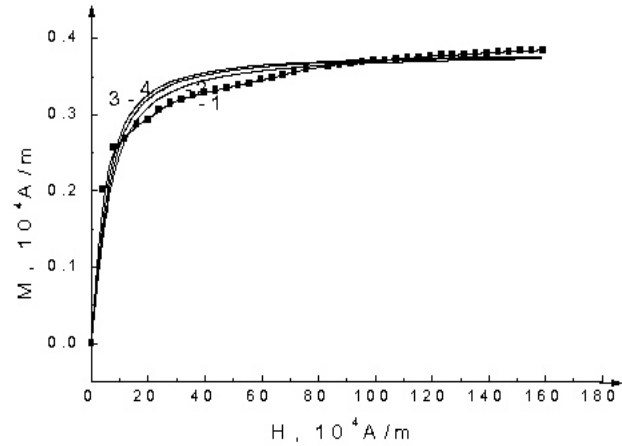


Рис.2.

Кривая намагничивания образца III наночастиц магнетита, полученная экспериментально (1) [19,20], вычисленная с помощью полигона частот (2), гистограммы без (3) и с (4) улучшенными значениями данных распределения наночастиц магнетита по размерам.

Таблица 2.

Начальные моменты распределения, вычисленные с помощью полигона частот и гистограммы без и с улучшенными параметрами.

N	Моменты и параметры распределения, вычисленные с помощью полигона частот (1)			Относительная ошибка вычисления моментов и параметров с помощью гистограммы распределения без (2) и с (3) улучшенными параметрами		
	1	2	3	1	2	3
I образец				II образец		
\bar{x}	.94807E+02	.1406	.0413	.77570E+02	.1706	.0375
\bar{x}^2	.95468E+04	.3035	.0625	.65486E+04	.3402	.0516
\bar{x}^3	.10200E+07	.4885	.0634	.60048E+06	.5031	.0526
\bar{x}^4	.11541E+09	.6924	.0457	.59517E+08	.6551	.0491
\bar{x}^5	.13788E+11	.9094	.0135	.6328E+10	.7949	.0461
III образец				IV образец		
\bar{x}	.77570E+02	.0953	.0241	.54401E+02	.1077	.0481
\bar{x}^2	.65485E+04	.1899	.0312	.30949E+04	.2218	.0772
\bar{x}^3	.60048E+06	.2813	.0233	.18391E+06	.3438	.0874
\bar{x}^4	.59516E+08	.3675	.0038	.11395E+08	.4741	.0800
\bar{x}^5	.63279E+10	.4467	.0235	.73457E+09	.6119	.0578

Таким образом, анализ проведенных исследований показал, что для монодисперсных систем можно построить единственную, точно описывающую распределение наночастиц по размерам, гистограмму. С помощью этой гистограммы можно более точно и быстро вычислить физические параметры (моменты, параметры распределения, намагничивание и др.), характеризующие дисперсные системы.

1. C.G.Granqvist, R.A.Buhrman, *J. Appl.Phys.*, **47** (1976) 2200.
2. R.Kaiser, G.Miskolze, *J.Applied Physics*, **41** (1970) 1064.
3. Е.Е.Бибик, Б.Я.Матыгуллин, Ю.Л.Райхер, М.И.Шлиомис, *Магнитная гидродинамика*, **1** (1973) 68.
4. R.Anthore, C.Petipas, J. de Physique, *Colloque C2 supplement*, **38** (1977) C2-203.
5. U.Neitzel, K.Barner, *Physics Letters*, **63A** (1977) 327.
6. R.Pecora, *J.Nanoparticle Research*, **2** (2000) 123.
7. А.Н.Виноградов, *ЖФХ*, **74** (2000) 1320.
8. А.Н.Тихонов, В.Я.Арсенин, *Методы решения некорректных задач*. М.: Наука, (1986) 288.
9. Р.А.Али-заде, *Transaction of Azerbaijan Academy of Sciences, Series of Physical-mathematical and Technical sciences, Physics and Astronomy*, **XX** №2 (2000) 88.
10. Р.А.Али-заде, *Магнитные свойства ультрадисперсных частиц магнетита в полимерных матрицах*. ВИНТИ, 2636-B93 (1993) 23.
11. R.A.Ali-zade, *Abstract Book of the 9th Internationla Conference on Magnetic Fluids, Bremen, Germany*, (2000) 44.
12. А.Гордон, Р.Форд, *Спутник Химика. Перевод с англ. канд.хим.наук Е.Л.Розенберга и канд.хим.наук С.И.Коппель Из.во Мир*, (1976) 544.
13. В.Феллер, *Введение в теорию вероятностей и ее приложения*. М., Мир, (1984) 528.
14. В.С.Пугачев, *Теория вероятностей и математическая статистика*, М., Наука, (1979) 496.
15. Д.Худсон, *Статистика для физиков*, М., Мир, (1970) 296.
16. В.И.Крылов, В.В.Бобков, П.И.Моностырный, *Вычислительные методы*. т.1, М., Наука, (1976) 304.
17. Дж.Э.Форсайт, *Машинные методы математических вычислений*. М., Мир, (1980) 280.
18. А.Н.Буряков, И.А.Грицкова, В.П.Зубов и др., *Способ получения магнитонаполненных полимеров: А.с. № 1628478. Москва. СССР, ДСП (не опубликован, см. Б.И. №6 (1991) 194.*
19. С.И.Туркин, Ю.В.Лукин, Е.А.Марквичева и др., *Способ получения желатиновых микроносителей*, А.с. № 1486515. Москва. СССР. Б.И. № 22 (1989) 100.
20. С.И.Туркин, Ю.В.Лукин, Е.А.Марквичева и др., *Способ получения магнитных микроносителей*, А.с. № 1567623. Москва, СССР, Б.И. № 20 (1990) 105.

**NANOÖLÇÜLÜ MAQNETİT ZƏRRƏCİKLƏRİN ÖLÇÜLƏRƏ GÖRƏ
HİSTOQRAMMA PAYLANMASININ YENİ QURULMA METODU**

RASİM Ə.ƏLİ-ZADƏ

Nanoölçülü maqnetit zərrəciklərin ölçülərə görə histoqramma paylanması parametrlərinin ən kiçik kvadratlar metodu ilə optimizə olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, bu metod ilə qurulmuş histoqram paylanması nanoölçülü maqnetit zərrəciklərin ölçülərə görə paylanmasını daha dəqiq təsvir edir. Bu histoqram paylanması ilə hesablanmış dispers sistemin momentləri və maqnitləşmə əyrisi daha dəqiqdir.

**NEW METHOD OF CONSTRUCTION OF HISTOGRAM
DISTRIBUTION MAGNETITE NANOPARTICLES ON SIZE**

RASİM A. ALI-ZADE

Parameters of histogram of distribution of magnetite nanoparticles on size were optimized by least square method. This method has been applied for histogram construction for magnetite nanoparticles on sizes which have been taken from literature. It's showed, that constructed histogram was more accurately described distribution magnetite nanoparticles. Moments and magnetization of the disperse systems calculated by this histogram were more accurate.

Редактор: С. Мехтиева