

12,05

Агрегативная устойчивость и магнитные характеристики коллоидных частиц $Fe_mO_n-SiO_2$, полученных золь-гель методом

© О.С. Везо¹, К.Г. Гареев^{2,¶}, Д.В. Королев³, И.А. Курышев²,
С.В. Лебедев¹, В.А. Мошников², Е.С. Сергиенко¹, П.В. Харитонский^{1,2}

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,
Санкт-Петербург, Россия

³ Северо-Западный федеральный медицинский исследовательский центр им. В.А. Алмазова,
Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: kggareev@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 7 октября 2016 г.)

Композитные частицы $Fe_mO_n-SiO_2$ получены осаждением оксида железа из водного раствора солей с добавлением тетраэтоксисилана. Методом растровой электронной микроскопии определены форма и размеры отдельных частиц и их агрегатов. Произведена оценка изменения агрегативной устойчивости коллоидных растворов при воздействии внешнего магнитного поля, а также при добавлении NaCl. На основании кривых намагничивания, полученных на вибрационном магнитометре, и характеристик, рассчитанных с помощью теоретической модели магнитоэлектростатически взаимодействующих частиц, показано, что композитные частицы обладают суперпарамагнитными свойствами.

Работа частично поддержана РФФИ, грант № 16-32-60010.

Использовано оборудование ресурсных центров „Геомодель“, „Инновационные технологии композитных наноматериалов“, „Нанотехнологии“ и „Центра диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники“ научного парка СПбГУ.

DOI: 10.21883/FTT.2017.05.44390.372

1. Введение

Теория устойчивости дисперсных систем, разработанная Дерягиным, Ландау, и позднее Фервеем и Овербеком, для лиофобных золей, основана на сопоставлении энергий межмолекулярных взаимодействий частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде, электростатического взаимодействия диффузных ионных слоев и ионно-электростатического отталкивания [1–3]. При этом предполагается, что в процессе броуновского движения при сближении частиц лиофобной дисперсной системы может происходить перекрытие и деформация диффузионных оболочек, вызывающие так называемые силы расклинивающего давления. Эти силы препятствуют дальнейшему сближению и обеспечивают агрегативную устойчивость.

Применение магнитных наночастиц (МНЧ) в медицине требует изучения их агрегативной устойчивости в различных дисперсионных средах [4], включая воду [5,6], буферные растворы [7], растворы белков [8,9], плазму крови и цельную кровь [10,11]. Синтез МНЧ включает их стабилизацию за счет использования поверхностно-активных веществ, что позволяет обеспечить агрегативную и седиментационную устойчивость водных коллоидных растворов [11]. При увеличении ионной силы раствора, например, в случае МНЧ, диспергированных в водном растворе NaCl концентрацией

0.15 М (0.9 mass%), агрегативная устойчивость может нарушаться по причине уменьшения толщины двойного электрического слоя [12]. Вследствие этого важным является контроль величины ξ -потенциала раствора [13].

Гидрозоли кремнезема являются одним из широко применяемых промышленно выпускаемых агрегативно устойчивых дисперсных систем [12], в связи с этим частицы SiO_2 могут быть использованы в качестве основы для приготовления коллоидных растворов МНЧ [14,15]. Синтезированные таким способом МНЧ характеризуются агрегативной устойчивостью в дистиллированной воде и способны эффективно сокращать времена релаксации магнитных моментов атомных ядер [16].

Взаимодействие коллоидных частиц на основе оксида железа с внешним магнитным полем может приводить к формированию агрегатов, ориентированных вдоль силовых линий магнитного поля [17]. Полученные ранее экспериментальные результаты показали, что композитные частицы $Fe_mO_n-SiO_2$ способны коагулировать под действием постоянного магнитного поля, при этом водные коллоидные растворы частиц теряют седиментационную устойчивость [16]. На основании теоретической модели, предложенной в работах [18–20], было сделано предположение, что гистерезисные свойства МНЧ могут быть обусловлены магнитоэлектростатическим взаимодействием между отдельными кристаллитами оксида железа с размерами 2–10 nm [21,22].

Целью настоящей работы является исследование агрегативной устойчивости коллоидных растворов композитных $Fe_mO_n-SiO_2$, полученных золь-гель методом, и магнитных характеристик полученных частиц.

2. Описание методики приготовления экспериментальных образцов и методов измерения

Экспериментальные образцы получали с использованием золь-гель процесса [12]. Водный раствор смеси хлорида железа-III и сульфата железа-II, взятых в количествах 0.15 М и 0.075 М соответственно, осаждали добавлением концентрированного водного раствора аммиака по реакции, приведенной в [14]. Предварительно для части образцов в водный раствор солей железа добавляли порошок кремнезема, приготовленный золь-гель методом в соответствии с [14]. Полученный темный осадок промывали дистиллированной водой до достижения $pH = 7$. Затем в суспензию последовательно добавляли тетраэтоксисилан (ТЭОС) и поверхностно-активное вещество (ПАВ) полисорбат-80 в количестве по 2 vol.%.

Форму и размеры полученных композитных частиц изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием прибора Hitachi S-3400N (Япония). Исследование коллоидных растворов композитных частиц методом динамического рассеяния света производилось с помощью прибора Photocor Compact-Z (ООО „Фотокор“, Россия) Статические магнитные свойства изучались с использованием вибрационного магнитометра „Lake Shore 7410“ (Lake Shore Cryotronics Inc., США). Изучение влияния продольного постоянного магнитного поля на величину электрического сопротивления коллоидного раствора было выполнено методом кондуктометрии раствора [23] с применением LCR-метра „E7-20“ (ОАО „МНИПИ“, Беларусь). Амплитуда переменного сигнала составляла 0.1 V, частота — 1 kHz. Напряженность постоянного магнитного поля равнялась 500 A/m, длительность воздействия — 180 s.

Оценка влияния ионной силы раствора на его агрегативную устойчивость производилась визуально по времени появления осадка из столба жидкости высотой 2 см и объемом 2 ml. В предварительно приготовленный водный коллоидный раствор добавляли концентрированный раствор NaCl до достижения заданной концентрации в диапазоне 0.02–1.20 М (0.11–7.2 mass%).

Анализ результатов измерений магнитостатических характеристик композитных частиц $Fe_mO_n-SiO_2$ производили на основании теоретических моделей, описанных в работах [18–20].

3. Результаты экспериментов

РЭМ-изображение композитных частиц $Fe_mO_n-SiO_2$ приведено на рис. 1. Размеры отдельных частиц составляют 100–300 nm, а их агрегатов — до несколь-

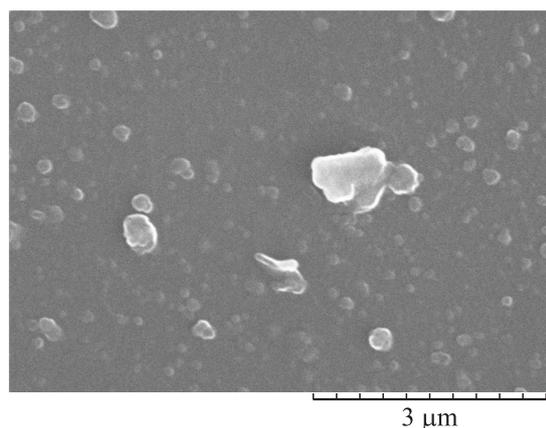


Рис. 1. РЭМ-изображение композитных частиц $Fe_mO_n-SiO_2$.

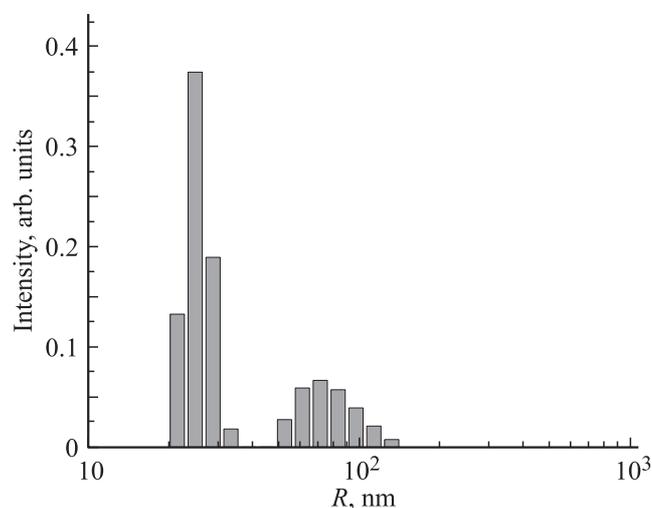


Рис. 2. Гистограмма распределения композитных частиц $Fe_mO_n-SiO_2$ по радиусу, полученная методом динамического рассеяния света.

ких μm . Полученный результат согласуется с данными атомно-силовой микроскопии, приведенными в работах [15,18]. Частицы кремнезема такого размера в дистиллированной воде могут сохранять агрегативную устойчивость [12]. Включение в состав композитных частиц оксида железа не приводит к существенному изменению агрегативной устойчивости, но нарушает седиментационную устойчивость коллоидного раствора [14].

Согласно результатам исследования раствора композитных частиц методом динамического рассеяния света, приведенным на рис. 2, распределение по гидродинамическому радиусу является бимодальным. Средний радиус частиц меньшего размера составляет 20–30 nm, такие частицы могут формировать седиментационно устойчивый коллоидный раствор [12]. Средний радиус частиц большего размера составляет 100–110 nm, что обуславливает седиментацию таких частиц при хранении раствора. Измеренное значение ζ -потенциала композитных

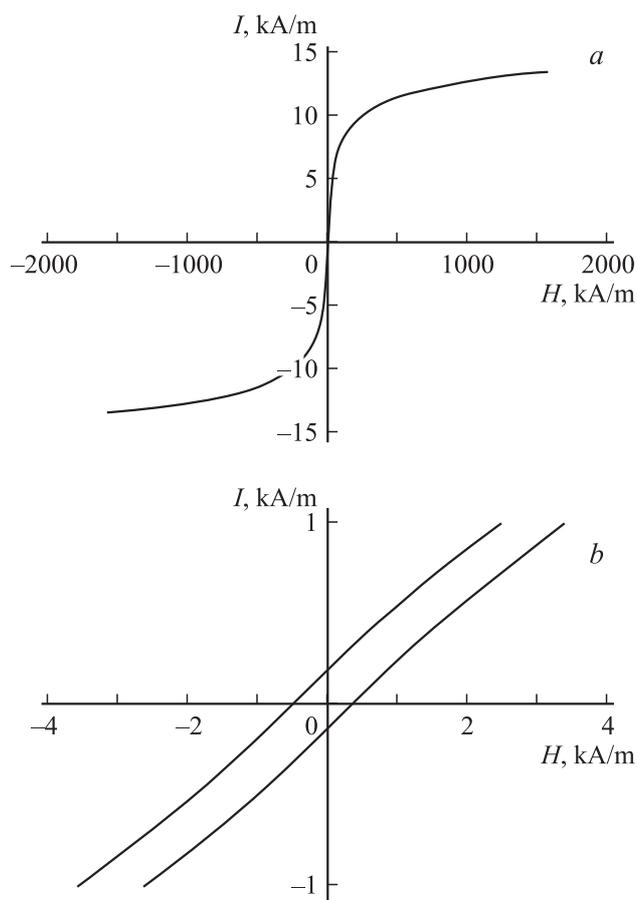


Рис. 3. Кривые намагничивания композитных частиц $Fe_mO_n-SiO_2$: *a* — общий вид; *b* — в области слабых полей H .

частиц составило — 30.1 ± 0.7 mV, что соответствует агрегативно устойчивой коллоидной системе.

Кривая намагничивания композитных частиц $Fe_mO_n-SiO_2$ приведена на рис. 3. Намагниченность насыщения I_s составляет 13.5 kA/m, остаточная намагниченность I_r составляет около 200 A/m, а коэрцитивная сила — 400–500 A/m. Значение I_s полученных частиц примерно в 31 раз ниже, чем у маггемита, и в 35 раз ниже, чем у магнетита [24,25], что предположительно обусловлено присутствием диамагнитного диоксида кремния и антиферромагнитной модификации оксида железа-III (гематита).

Значение коэрцитивной силы композитных частиц при температуре 300 К, полученное методом вибрационной магнитометрии, превосходит значение коэрцитивной силы суперпарамагнитных частиц $Fe_mO_n-SiO_2$ диаметром 10–20 nm [18,19], что может быть вызвано большими размерами частиц (кристаллитов) оксида железа или наличием магнитоэлектрического взаимодействия между ними.

Временная зависимость сопротивления коллоидного раствора композитных частиц $Fe_mO_n-SiO_2$ при воздействии постоянного магнитного поля напряженностью 500 A/m приведена на рис. 4. В работе [23] описано, что

при воздействии продольного магнитного поля электрическая проводимость коллоидных растворов магнитных частиц возрастает приблизительно на $0.1 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$, а при воздействии поперечного магнитного поля — снижается на величину около $0.2 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$. Авторы [23] объясняют выявленный эффект изменением электрофоретической подвижности частиц при воздействии магнитного поля.

Удельная электрическая проводимость полученных коллоидных растворов составляет $40 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$, а изменение проводимости при воздействии магнитного поля превышает 2% ($\sim 0.8 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$). Полученные данные могут быть объяснены на основании результатов, представленных в работе [16], где было показано, что частицы под действием магнитного поля формируют протяженные агрегаты, которые могут проводить электрический ток [26]. Таким образом, электрическое сопротивление коллоидного раствора снижается на 2–5% в зависимости от условий приготовления образцов [27]. Снятие внешнего воздействия приводит к восстановлению значения электрического сопротивления (см. рис. 4), что соответствует распаду сформированных агрегатов под действием теплового движения молекул воды.

Наличие агрегативной и седиментационной устойчивости коллоидных растворов композитных частиц подтверждается отсутствием существенных изменений во временной зависимости электрического сопротивления при воздействии магнитного поля после двух недель хранения образца. Данный результат может быть обусловлен тем, что основной вклад в изменение электрического сопротивления вносят частицы со средним радиусом 20–30 nm, обладающие суперпарамагнитными свойствами и не образующие устойчивые агрегаты.

Концентрационная зависимость периода времени, в течение которого коллоидные растворы композитных

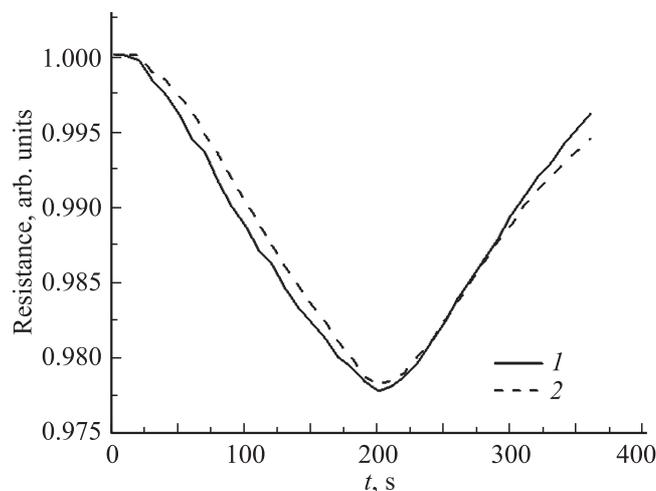


Рис. 4. Временная зависимость сопротивления коллоидного раствора композитных частиц $Fe_mO_n-SiO_2$ при воздействии магнитного поля: *1* — в начальный момент времени; *2* — через две недели хранения.

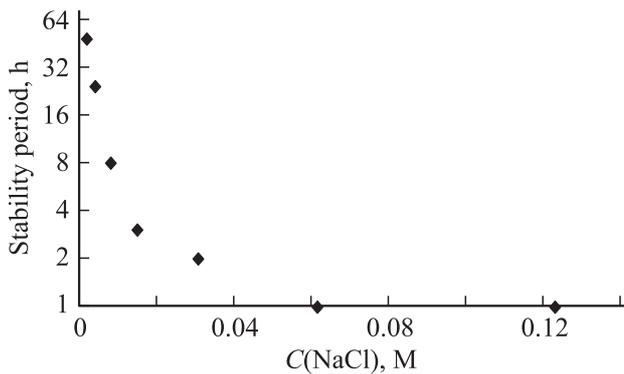


Рис. 5. Зависимость периода времени, в течение которого коллоидный раствор сохраняет свою устойчивость, от концентрации NaCl.

частиц, полученных с использованием суспензии кремнезема, сохраняют свою устойчивость, представлена на рис. 5. При использовании в качестве дисперсионной среды водного раствора с 0.15 М NaCl (соответствует физиологическому раствору) устойчивость сохраняется в течение 3 h, что может быть важно при биомедицинском применении композитных частиц $Fe_mO_n-SiO_2$. Представляется целесообразным производить смешение водного раствора частиц с раствором NaCl концентрацией 0.3 М (1.8 mass%) непосредственно перед использованием.

4. Теоретическая модель

Хотя система имеет явно бимодальный характер, так как распределение композитных частиц соответствует двум фракциям со средними радиусами 20–30 nm и 100–110 nm, кривые намагничивания не имеют никаких видимых особенностей, кроме тех, что коэрцитивность и величина остаточного магнитного момента слишком малы для однодоменных зерен оксида железа (магнетита или маггемита). Предположительно, суперпарамагнитные частицы размером несколько нанометров распределены в аморфном диоксиде кремния [18,19].

Для определения спонтанной намагниченности магнитного материала применим модель, использованную в статьях [18,19]. Рассмотрим ансамбль N одинаковых одноосных частиц, имеющих намагниченность насыщения I_s и объем $(\pi/6)d_0^3$, хаотически распределенных с объемной концентрацией η в цилиндре высотой d и радиусом основания R . В приближении локального поля плотность функции распределения $W(H_i)$ случайных полей диполь-дипольного взаимодействия частиц можно получить с помощью модифицированного метода моментов [28]. Пусть α и β — относительное число магнитных моментов, ориентированных по либо против направления выбранной оси соответственно. Тогда намагничен-

ность ансамбля — $\xi = \alpha - \beta = I/(\eta I_s)$ имеет вид

$$\xi = - \int_{-H_0}^{\infty} W(H_i - H) dH_i - \int_{-\infty}^{-H_0} W(H_i - H) dH_i, \quad (1)$$

где H_0 — критическое поле перемагничивания частицы, а H — внешнее поле, направленное по выбранной оси, влияние которого сказывается лишь на смещении функции $W(H_i)$. Можно преобразовать выражение (1) к виду

$$\xi = 1 - 2 \int_{-\infty}^{-x_0} \varphi(x) dx, \quad x_0 = \frac{H_0 + H + \langle H_i \rangle}{\sigma}. \quad (2)$$

Здесь $\langle H_i \rangle$ и σ — среднее и среднеквадратичное поля взаимодействия. Проинтегрировав (2) с учетом разложения функции распределения в ряд Грама–Шарлье, получим окончательное выражение для намагниченности

$$\xi = \operatorname{erf} \left(\frac{x_0}{\sqrt{2}} \right) - \varphi_u(x_0) \times \left[\frac{\gamma_1}{3} H_2(x_0) - \frac{\gamma_2}{12} H_3(x_0) - \frac{\gamma_1^2}{36} H_5(x_0) \right]. \quad (3)$$

В формуле (3) первое слагаемое является функцией ошибок, $\varphi_u(x_0)$ — плотность нормального распределения, γ_1 — коэффициент асимметрии и γ_2 — эксцесс функции $\varphi(x)$, а $H_n(x)$ — полиномы Эрмита.

С помощью выражения (3) могут быть построены гистерезисные кривые ансамбля магнитостатически взаимодействующих частиц, распределенных в цилиндрическом объеме. Если искать решение уравнения (3) в области полей насыщения, то получаются значения I_s порядка 450–500 kA/m при концентрациях частиц в кластере $\eta \approx 0.2$ и концентрацией кластеров в образце $c \approx 0.014-0.015$. Это полностью согласуется с простой оценкой: $M_s = c\eta I_s V$ ($260 \text{ A} \cdot \text{m}^2$), где $V = 2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3$ — объем образца. Расчет по остаточной намагниченности дает значительно меньшее значение I_s . При тех же концентрациях η и c и остаточного момента около $3 \text{ A} \cdot \text{m}^2$, теоретическое значение спонтанной намагниченности I_s составляет всего несколько kA/m.

Покажем, что если в нашей модели магнитостатически взаимодействующих частиц учесть влияние тепловых флуктуаций на среднее значение магнитного момента каждой частицы [29], то величина I_s может составить порядка 400–500 kA/m.

Так как нас интересует остаточная намагниченность, рассчитаем средний по времени и полям взаимодействия магнитный момент в нулевом поле [30,31]

$$\langle \bar{m} \rangle = m \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \operatorname{th} \left(\frac{mH_i}{kT} \right) \right| W(H_i) dH_i, \quad (4)$$

где магнитный момент частицы $m = vI_s$. Для упрощения оценок примем, что случайные поля взаимодействия

распределены равномерно в пределах от $-B$ до B

$$W(H_i) = \begin{cases} 1/(2B), & |H_i| \leq B, \\ 0, & |H_i| > B. \end{cases} \quad (5)$$

Характерное поле взаимодействия B примем равным среднеквадратичному полю σ в кластере, которое имеет значения порядка $B \approx 5\eta I_s$ при $\eta \leq 0.07$ и $B \approx 1.3\eta^{1/2} I_s$ при $\eta \geq 0.07$. Тогда из (2) получим оценку для остаточной намагниченности кластера: $\xi \approx 1 - (H_0/B)$. В соответствии с результатами, полученными методом динамического рассеяния света (рис. 2), интенсивность рассеяния света частицами меньшего размера (радиусом 20–30 nm) в несколько раз выше, чем интенсивность рассеяния света частицами большего размера (радиусом 100–110 nm). С учетом того, что интенсивность рэлеевского рассеяния света пропорциональна шестой степени размера частиц, в теоретическом расчете можно не учитывать наличие частиц крупной фракции. Подставляя в выражение для намагниченности характерные параметры кластера ($d \approx 60$ nm, $R \approx 30$ nm) и измеряемого образца в целом ($V \approx 2 \cdot 10^{-8}$ m³) при тех же концентрациях η и c для экспериментальной остаточной намагниченности $I_r = M_r/V = c(\xi\eta I_s) \approx 150$ A/m, получим значения спонтанной намагниченности близкие к магнетиту или маггемиту.

Таким образом, магнитные свойства исследуемых композитных частиц вполне могут быть объяснены их суперпарамагнитным поведением. При кластерном распределении ультрадисперсных частиц оксида железа, обеспечивающем достаточно сильное магнитостатическое взаимодействие в кластерах, происходит некоторая стабилизация среднего магнитного момента и частицы ведут себя как однодоменные, но с пониженными коэрцитивностью и магнитным моментом измеряемого образца.

5. Заключение

Проведенное исследование композитных частиц $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$, полученных золь-гель методом, позволило выявить основные особенности их физических свойств. Было установлено, что применение диоксида кремния в составе частиц обеспечивает их устойчивость в дисперсионных средах с различной ионной силой. Время использования коллоидного раствора, содержащего 0.15 M NaCl, может составлять порядка 3 h, что может быть практически полезным для биомедицинского применения частиц $\text{Fe}_m\text{O}_n\text{-SiO}_2$.

Бимодальный характер распределения композитных частиц по гидродинамическому радиусу соответствует наличию двух фракций частиц со средними радиусами 20–30 nm и 100–110 nm. Таким образом, размеры кристаллитов оксида железа обуславливают суперпарамагнитные свойства частиц, намагниченность насыщения

которых составляет 13.5 kA/m, а коэрцитивная сила равна 400–500 A/m. Воздействие постоянного магнитного поля вызывает уменьшение электрического сопротивления коллоидного раствора на несколько процентов. При снятии внешнего воздействия наблюдается восстановление значения сопротивления по линейному закону, что может объясняться суперпарамагнитными свойствами композитных частиц.

Теоретический анализ магнитного состояния композитных частиц показал, что их магнитные свойства могут обеспечиваться ультрадисперсными частицами оксида железа (магнетит, маггемит), распределенными в кластерах (композитные частицы). Будучи при комнатной температуре по размеру близкими к суперпарамагнитным, кристаллиты оксида железа могут иметь средний по времени ненулевой магнитный момент за счет магнитостатического взаимодействия между ними, что приводит к наличию остаточной намагниченности.

Список литературы

- [1] Б.В. Дерягин, Л.Д. Ландау. ЖЭТФ **11**, 2, 802 (1941).
- [2] Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Муллер. Поверхностные силы. Наука, М. (1985). 400 с.
- [3] Б.В. Дерягин. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. Наука, М. (1986). 206 с.
- [4] O. Bixner, S. Kurzhals, M. Virk, E. Reimhult. Materials **9**, 29 (2016).
- [5] A. Szpak, G. Kania, T. Skorka, W. Tokarz, S. Zapoteczny, M. Nowakowska. J. Nanopart. Res. **15**, 1372 (2013).
- [6] E. Carenza, V. Barceló, A. Morancho, J. Montaner, A. Rosell, A. Roig. Acta Biomater. **10**, 3775 (2014).
- [7] F.N. Al-Deen, C. Selomulya, T. Williams. Coll. Surf. B **102**, 492 (2013).
- [8] Y. Chen, G. Lian, C. Liao, W. Wang, L. Zeng, C. Qian, K. Huang, X. Shuai. J. Gastroenterol. **48**, 809 (2013).
- [9] Y.C. Park, J.B. Smith, T. Pham, R.D. Whitaker, C.A. Sucato, J.A. Hamilton, E. Bartolak-Suki, J.Y. Wong. Coll. Surf. B **119**, 106 (2014).
- [10] J.L. Hood, M.J. Scott, S.A. Wickline. Analyt. Biochem. **448**, 41 (2014).
- [11] N. Singh, G.J.S. Jenkins, R. Asadi, S.H. Doak. Nano Rev. **1**, 5358 (2010).
- [12] В.А. Мошников, Ю.М. Таиров, Т.В. Хамова, О.А. Шилова. Золь-гель технология микро- и нанокомпозитов. Лань, СПб. (2013). 304 с.
- [13] M. Shen, F. Gong, P. Pang, K. Zhu, X. Meng, C. Wu, J. Wang, H. Shan, X. Shuai. Int. J. Nanomed. **7**, 3319 (2012).
- [14] Ю.В. Богачев, К.Г. Гареев, Л.Б. Матюшкин, В.А. Мошников, А.Н. Наумова. ФТТ **55**, 12, 2313 (2013).
- [15] M. Ozaki, K. Nakata, E. Matijević. J. Coll. Interf. Sci. **131**, 1, 233 (1989).
- [16] K.G. Gareev, S.A. Ionin, D.V. Korolev, V.V. Luchinin, V.A. Moshnikov, M.F. Panov, N.V. Permyakov. J. Phys. Conf. Ser. **643**, 012088 (2015).
- [17] Yu.V. Bogachev, Ju.S. Chernenco, K.G. Gareev, I.E. Kononova, L.B. Matyushkin, V.A. Moshnikov, S.S. Nalimova. Appl. Magn. Res. **45**, 3, 329 (2014).
- [18] М.И. Шлиомис. УФН **112**, 427 (1974).

- [19] P.V. Kharitonskii, K.G. Gareev, S.A. Ionin, V.A. Ryzhov, Yu.V. Bogachev, B.D. Klimenkov, I.E. Kononova, V.A. Moshnikov. *J. Magn.* **20**, 3, 221 (2015).
- [20] P.V. Kharitonskii, K.G. Gareev, A.M. Frolov, S.V. Lebedev, P.V. Velikorussov. *Solid State Phenomena* **249**, 138 (2016).
- [21] P. Kharitonskii, K. Gareev, D. Korolev, E. Sergienko. *AIP Conf. Proc.* **1748**, 050009 (2016).
- [22] В.И. Альмяшев, К.Г. Гареев, С.А. Ионин, В.С. Левицкий, В.А. Мошников, Е.И. Теруков. *ФТТ* **56**, 11, 2086 (2014).
- [23] Р.С. Смердов, Т.В. Бочарова, В.С. Левицкий, К.Г. Гареев, В.А. Мошников, Е.И. Теруков. *ФТТ* **58**, 5, 892 (2016).
- [24] A.S. Teja, P.-Y. Koh. *Progr. Cryst. Growth Charact. Mater.* **55**, 22 (2009).
- [25] С.К. Банерджи, Б.М. Московитц. Биогенный магнетит и магниторецепция. Новое о Биомagnetизме / Под ред. Дж. Киршвинка, Д. Джонса, Б. Мак-Фаддена / Пер. с англ. Мир, М. (1989). Т. 1. 353 с.
- [26] И.Е. Кононова, К.Г. Гареев, В.А. Мошников, В.И. Альмяшев, О.В. Кучерова. *Неорган. материалы* **50**, 1, 75 (2014).
- [27] K.G. Gareev, I.E. Kononova, V.S. Levitckii, V.A. Moshnikov, S.S. Nalimova. *J. Phys.: Conf. Ser.* **572**, 012027 (2014).
- [28] А.С. Альмиев, А.Ю. Ралин, П.В. Харитонский. *ФММ* **78**, 1, 28 (1994).
- [29] L. Neel. *Ann. Geophys.* **5**, 99 (1949).
- [30] Л.Л. Афремов, П.В. Харитонский. *Изв. АН СССР. Физика Земли* **2**, 101 (1988).
- [31] П.В. Харитонский. *ФТТ* **39**, 1, 185 (1997).