

Определение функций распределения частиц по параметрам в коллоидных системах

Л. К. Бабаджанянц¹, А. В. Войтылов²

*1 – Факультет Прикладной Математики и Процессов Управления,
Санкт-Петербургский Государственный Университет, Россия,
levon@mail.wplus.net,*

*2 – Физический Факультет, Санкт-Петербургский Государственный
Университет, Россия, voitylov@gmail.com*

Аннотация

Большинство коллоидных систем, распространенных в природе и искусственных, гетерогенны. Их следует описывать, используя функции распределения частиц в системе по их параметрам. В работе описывается метод определения функций распределения частиц жидких коллоидных систем по константам вращательной диффузии и анизотропии поляризуемости из данных электрооптических исследований, используя интегральные уравнения Фредгольма I рода. Предлагается алгоритм численного решения таких уравнений.

Determination of distribution functions for parameters of particles in colloid systems / Most colloid systems, natural or artificial, are heterogenous. They should be described using distribution functions of particles in the system on their parameters. We present a method for the determination of the distribution function of liquid colloid systems' particles on rotary diffusion coefficients and polarizability anisotropy from electrooptical research using Fredholm first kind integral equations. The algorithm for numerical solution of such equations is proposed.

Ключевые слова: Интегральные уравнения, коллоидные системы, электрооптика коллоидов, функция распределения, корреляция параметров.

Key words: Integral equations, colloid systems, electrooptics of colloids, distribution functions, parameter correlation.

1 Введение

Коллоидные системы распространены в природе и широко используются в технике, медицине и фармакологии. Большинство биологических жидких нанодисперсных систем включают в себя крупные макромолекулы,

надмолекулярные структуры, вирусы и бактериальные клетки. При описании свойств таких систем не всегда возможно ограничиться средними значениями параметров входящих в них частиц и возникает задача определения функций распределения частиц по их параметрам. Ее решение основано на экспериментальном исследовании коллоидов методами светорассеяния, кондуктометрии, электро и магнитооптики. Данные этих экспериментов, в случае систем с низкой концентрацией частиц, связаны с искомыми функциями распределения интегральными уравнениями Фредгольма I рода. В настоящей статье предлагается метод определения функций распределения одного или двух параметров.

2 Уравнения обратных задач электрооптики

Рассмотрим типичные уравнения, используемые в электрооптике коллоидов, описывающие стационарный эффект в поле напряженности E , его зависимость от времени t в процессе релаксации и дисперсию [1,2]. В синусоидальных полях величина эффекта A связана с функцией распределения частиц f по анизотропиям поляризуемости частиц γ уравнением

$$A(E^2) = \int_{\gamma_{min}}^{\gamma_{max}} \Phi\left(\frac{\gamma E^2}{2kT}, 0\right) f(\gamma) d\gamma, \quad \text{где} \quad (1)$$

$$\Phi(\chi, \lambda) = \frac{3}{2} \int_0^1 x^2 e^{\chi x^2 + \lambda x} dx \bigg/ \int_0^1 e^{\chi x^2 + \lambda x} dx - \frac{1}{2}.$$

Релаксация электрооптического эффекта A из состояния полной ориентации частиц связана с функцией распределения частиц f по константам вращательной диффузии D уравнением

$$A(t) = \int_{D_{min}}^{D_{max}} e^{-6Dt} f(D) dD. \quad (2)$$

В тех случаях, когда ориентация неполная, релаксационная кривая A зависит от времени, величины поля, констант вращательной диффузии и анизотропии поляризуемости. В этом случае необходимо использовать двумерную функцию распределения $f(D, \gamma)$. Она связана с A уравнением

$$A(t, E^2) = \int_{D_{min}}^{D_{max}} \int_{\gamma_{min}}^{\gamma_{max}} e^{-6Dt} \Phi\left(\frac{\gamma E^2}{2kT}, 0\right) f(D, \gamma) dD d\gamma. \quad (3)$$

Если электрооптический эффект создан слабым полем вида $E = E_0 \sin \omega t \times \sin \Omega t$ с частотами Ω, ω , $\Omega \gg \omega$, то можно использовать уравнение

$$A(\omega) = \int_{D_{min}}^{D_{max}} (\omega/3D) / (1 + (\omega/3D)^2) f(D) dD. \quad (4)$$

Уравнения (1-4) относятся к классу уравнений Фредгольма I рода. Левые их части определяются экспериментально, а функции распределения f подлежат определению.

3 Численный метод решения уравнений Фредгольма I рода

Рассмотрим одномерное интегральное уравнение Фредгольма I рода:

$$\int_a^b K(x, \xi) f(\xi) d\xi = A(x) \quad (5)$$

и двумерное интегральное уравнение Фредгольма I рода специального вида

$$\int_a^b \int_c^d K_1(x, \xi) K_2(y, \eta) f(\xi, \eta) d\xi d\eta = A(x, y) \quad (6)$$

относительно искомых функций $f(\xi)$ и $f(\xi, \eta)$. Для постановки задачи о решении уравнений (5, 6) необходимо как-то конкретизировать ядро K , правую часть A и класс функций $f(\xi)$ и $f(\xi, \eta)$.

Заметим, что ядро уравнения (6) $K_1(x, \xi)K_2(y, \eta)$ – функция с разделенными переменными. Именно такой вид имеют двумерные интегральные уравнения относительно функций распределения частиц по анизотропии поляризуемости и константам вращательной диффузии, которым посвящена настоящая работа.

Есть простые примеры уравнений (5, 6), которые не имеют решений ни в каком классе функций f [3]. Известны необходимые и достаточные условия существования решения в классе $L_2[ab]$ для уравнения (5) с замкнутым ядром – теорема Пикара [3]. Эта теорема дает представление решения в виде сходящегося ряда Фурье. С вычислительной точки зрения этот ряд неэффективен, так как малые возмущения в A приводят к большим возмущениям коэффициентов ряда в высоких модах. Это свойство ряда неустранимо, так как является следствием того, что сама задача о решении уравнений вида (5, 6) относится к классу некорректных в том смысле, что ее решение неустойчиво к малым изменениям правой части A . Тем не менее, разработаны и успешно используются на практике методы нахождения приближений к решению уравнения (5) (и других некорректных задач) [4]. Мы используем вариант метода наименьших квадратов решения уравнений (5, 6), основанный на следующих приемах [5]:

1. Рассматриваются семейства $\mathcal{F} = \{f(c, \xi), c = (c_1, \dots, c_n) \in R\}$ для уравнения (5) и $\mathcal{F} = \{f(c, \xi, \eta), c = (c_1, \dots, c_n) \in R\}$ для уравнения (6)
2. Вместо уравнений (5, 6) решается задача о построении функции $f \in \mathcal{F}$, удовлетворяющей каким-то дополнительным ограничениям, кото-

рые являются следствием уравнения (5), и другой априорной информации. Для этого строятся штрафные функции $\varphi_1(c), \dots, \varphi_m(c)$, соответствующие упомянутым ограничениям. Это означает, что $\varphi_k(c) = 0$, если ограничение выполнено, и $\varphi_k(c) > 0$ – в противном случае.

3. Ищется точка \hat{c} , доставляющая локальный минимум функции $G(c) = \sum_{k=1}^m \alpha_k \varphi_k(c)$, где $\alpha = (\alpha_1, \dots, \alpha_m)$ – неотрицательные весовые коэффициенты.

3.1 Метод решения одномерных уравнений

3.1.1. Семейство функций. Точками $a = \xi_0 < \xi_1 < \dots < \xi_p = b$ разделим $[a, b]$ на p промежутков $\mathcal{J}_1 = [\xi_0, \xi_1], \mathcal{J}_2 = [\xi_1, \xi_2], \dots, \mathcal{J}_p = [\xi_{p-1}, \xi_p]$ и на каждом \mathcal{J}_k зададим функцию $\vartheta_k(\xi)$. Мы рассматриваем здесь вариант: $\vartheta_k(\xi) = \sum_{i=0}^s a_{ki} \xi^i$, $a_{ki} \in R$, $s \in [2, \infty)$. Семейство \mathcal{F} состоит из функций $f(c, \xi)$, $c = (a_{10}, \dots, a_{pi})$, равных $\vartheta_k(\xi)$ на \mathcal{J}_k , $k \in [1, p]$.

3.1.2. Штрафные функции. Рассмотрим различные ограничения и соответствующие штрафные функции $\varphi_j(c)$, которые запишем в форме:

$$\varphi_j(c) = \sum_{\nu=1}^r R_j^2(x_\nu), x_1, \dots, x_r \in R. \quad (7)$$

(PR1) Штраф на невязку исходного уравнения. Для того, чтобы учесть ограничение (5) по формуле (7), полагаем:

$$R_1(x) = \int_a^b K(x, \xi) f(\xi) d\xi - A(x) \quad (8)$$

Из уравнения (5) можно получить другие интегральные уравнения для $f(\xi)$ и выписать соответствующие штрафные функции на их невязки.

(PR2) Штраф на невязку симметризованного уравнения. Умножив (5) на $K(\eta, x)$ и проинтегрировав полученное равенство по промежутку $[c, d]$, Е. Шмидт получил уравнение с симметричным ядром [3]:

$$\int_a^b \overline{K(\eta, \xi)} f(\xi) d\xi = \overline{A(\eta)} \quad (9)$$

Для того, чтобы учесть ограничение (9) по формуле (7), полагаем:

$$R_2(\eta) = \int_a^b \overline{K(\eta, \xi)} f(\xi) d\xi - \overline{A(\eta)} \quad (10)$$

(PR3) Штрафы на невязки продифференцированных уравнений. Дифференцируя k раз уравнение (5), получаем:

$$\int_a^b Y^k(x, \xi) f(\xi) d\xi = D^k(x), k = 1, 2, \dots, \quad (11)$$

$$Y^k(x, \xi) = \partial^k K(x, \xi) / \partial x^k, D^k(x) = \partial^k A(x) / \partial x^k.$$

Для того, чтобы учесть ограничение (11) по формуле (7), полагаем

$$R_{3,k}(x) = \int_a^b Y^k(x, \xi) f(\xi) d\xi - D^k(x), k = 1, 2, \dots \quad (12)$$

(PR4) Штрафы на невязку проинтегрированных уравнений. Интегрируя уравнение (5) по x в пределах от c до x k раз, получаем:

$$\begin{aligned} \int_a^b I^k(x, \xi) f(\xi) d\xi &= B^k(x), k = 1, 2, \dots, \\ I^1(x, \xi) &= \int_c^x K(x, \xi) dx, B^1(x) = \int_c^x A(x) dx, \\ I^k(x, \xi) &= \int_c^x I^{k-1}(x, \xi) dx, B^k(x) = \int_c^x B^{k-1}(x) dx \end{aligned} \quad (13)$$

Для того, чтобы учесть ограничение (13) по формуле (7), полагаем

$$R_{4,k}(x) = \int_a^b I^k(x, \xi) f(\xi) d\xi - B^k(x), k = 1, 2, \dots \quad (14)$$

(PR5) Штрафы на невязки уравнений относительно моментов производных. Если $K(x, \xi)$ есть функция от произведения $x \cdot \xi$, то из (5) следует [6]:

$$\begin{aligned} \int_a^b K(x \cdot \xi) \xi^m f^{(m)}(\xi) d\xi &= A_m(x), m = 1, 2, \dots \\ A_0(x) &= A(x), A_{m+1}(x) = (1 - m)A_m(x) - x \partial A_m(x) / \partial x. \end{aligned} \quad (15)$$

Для того, чтобы учесть ограничение (15) по формуле (7), полагаем:

$$R_{5,k}(x) = \int_a^b K(x \cdot \xi) \xi^m f^{(m)}(\xi) d\xi - A_m(x), m = 1, 2, \dots \quad (16)$$

(PB) Штрафы на нарушение краевых условий. Считая, что $f^{(i)}(a), f^{(i)}(b)$ известны (например, равны нулю), полагаем:

$$\phi_6(c) = \sum_{i=0}^2 [(f^{(i)}(c, a) - f^{(i)}(a))^2 + (f^{(i)}(c, b) - f^{(i)}(b))^2]. \quad (17)$$

(PS) Штрафы на нарушение гладкости. Для того чтобы учесть гладкость функции $f(\xi)$ до порядка q , полагаем:

$$\phi_{7,i}(c) = \sum_{k=1}^{p-1} (\vartheta_k^{(i)}(\xi_k) - \vartheta_{k+1}^{(i)}(\xi_k))^2, i = 0, \dots, q. \quad (18)$$

3.1.3. Нахождение локальных минимумов $G(c)$. Необходимые условия локального минимума

$$\partial G(c) / \partial c_j = 0, j = 1, \dots, n \quad (19)$$

оказываются системой линейных уравнений (часто плохо обусловленной).

Из множества рассмотренных штрафных функций, мы отобрали такие, что не использование хотя бы одной из них ведет к нарушению согласия модели и восстановленной функции распределения на некотором участке интервала $[a, b]$. В то же время дополнительная штрафная функция (ограничение) не испортит результата, а может его улучшить.

3.1.4. Приближение модифицированных ядер. В общей схеме нахождения решения уравнения (5) многократно вычисляются ядра вида $K, \bar{K}, K(x \cdot \xi)\xi^m, I^m, Y^m, m \in 1, 2, \dots$ (см. (9-15)) при различных значениях аргументов x, ξ . Вычисление этих величин непосредственно по формулам (9-15) нецелесообразно, т.к. при этом не удается достигнуть достаточной точности за приемлемое машинное время. Поэтому естественно использование приближений этих ядер - функций двух переменных - заранее в какой-либо простой аналитической форме.

Т.к. в настоящее время не существует эффективных методов приближения функции двух переменных сплайнами, то мы применяем следующий способ: прямоугольник, на котором задано ядро, разбивается на меньшие прямоугольники и на каждом из них методом наименьших квадратов ищется представление этого ядра в виде полинома двух переменных вида $K(x, \xi) = \sum_{i,j \geq 0}^{i+j \leq P} c_{ij} x^i \xi^j$. Это приводит к системам линейных уравнений небольшой размерности.

3.2 Обобщение метода на двумерный случай

3.2.1. Способ приближения искомого решения. Как и в одномерном случае, решение будем искать в виде полиномов. Разделим область определения $f [a, b] \times [c, d]$ на прямоугольники $\mathcal{J}_{mn} = [\xi_m, \xi_{m+1}] \times [\eta_n, \eta_{n+1}], m, n \in 0, N - 1$. На каждом прямоугольнике будем искать f в виде $\vartheta_{mn}(\xi, \eta) = \sum_{i,j \geq 0}^{i+j \leq s} c_{mnij} \xi^i \eta^j, c_{mnij} \in R, s \in [2, \infty)$. Семейство \mathcal{F} состоит из функций $f(c, \xi, \eta)$, равных $\vartheta_{mn}(\xi, \eta)$ на $\mathcal{J}_{mn}, m, n \in [0, N - 1]$.

3.2.2. Условия на гладкость искомой функции. Условия на гладкость искомой функции на стыках прямоугольников \mathcal{J}_{mn} также можно записать в виде системы линейных уравнений. Отметим, что, если в случае функции одной переменной равенство значений производных и/или исходной функции на стыке двух интервалов выражается просто их равенством в точке, то в случае функции двух переменных это равенство должно иметь место на отрезке, разделяющем соседние прямоугольники. Такое равенство имеет место, если приравнять коэффициенты при равных степенях полиномов для соседних областей на этом отрезке.

3.2.3. Модифицированные уравнения в случае функции двух переменных. Т. к. рассматривается уравнение с разделенными переменными, то модифицированные уравнения получаются так же, как и в случае одной переменной. При этом модифицировать уравнения можно не только по каждой из переменных x и y , но и по обоим переменным (например, кроме уравнений, полученных интегрированием уравнения (6) по x и/или по y можно также использовать уравнение, полученное интегрированием и по x , и по y).

4 Численные алгоритмы и программы

Описанный метод численного решения уравнений Фредгольма был реализован на языке Fortran 90. Для решения линейной системы (19) использовалась процедура DGESV из пакета LAPACK, для численного интегрирования - процедура адаптивного интегрирования методом Гаусса-Кронрода.

Хорошим способом оценки правильности решения такого рода задач является компьютерное моделирование данных. Т.к. на основе реальных экспериментальных данных сложно заранее предсказать даже вид искомой функции (а также для оценки возможности выделения нескольких существующих экстремумов) в качестве модельных функций f были выбраны функции с одним и двумя максимумами. Кроме того, необходимо оценить вклад, вносимый при восстановлении f неточностью определения A из эксперимента. Исходя из этих соображений, моделирование восстановления f из уравнения (5) проводилось следующим образом:

1. Задавалась модельная функция вида $f(\xi) = \exp(-a(\xi - b)^2)$ или $f(\xi) = \exp(-a_1(\xi - b_1)^2) + \exp(-a_2(\xi - b_2)^2)$.
2. По этим модельным функциям рассчитывалась левая часть интегрального уравнения, после чего к правой части добавлялась некоторая случайная величина, соответствующая ошибке $\epsilon = 0$ и 5%. Здесь для моделирования выбраны уравнения (2) и (4) с ядрами $K_{rel} = e^{-6Dt}$ и $K_{\omega} = (\omega/3D)/(1 + (\omega/3D)^2)$.
3. По полученным правым частям различными алгоритмами восстанавливалась $f(\xi)$, которая сравнивалась с исходной.

На основе такого моделирования можно судить об эффективности численного метода при решении данного класса задач. Программы, основанные на методе регуляризации и обозначенные далее как ZERT и RTIPR – две различные реализации метода регуляризации. Первая – программа, разработанная Т.Ю. Зерновой специально для обработки экспериментальных данных требуемого рода; эта программа основана на выборе регуляризующего параметра α из принципа минимума невязки симметризованного

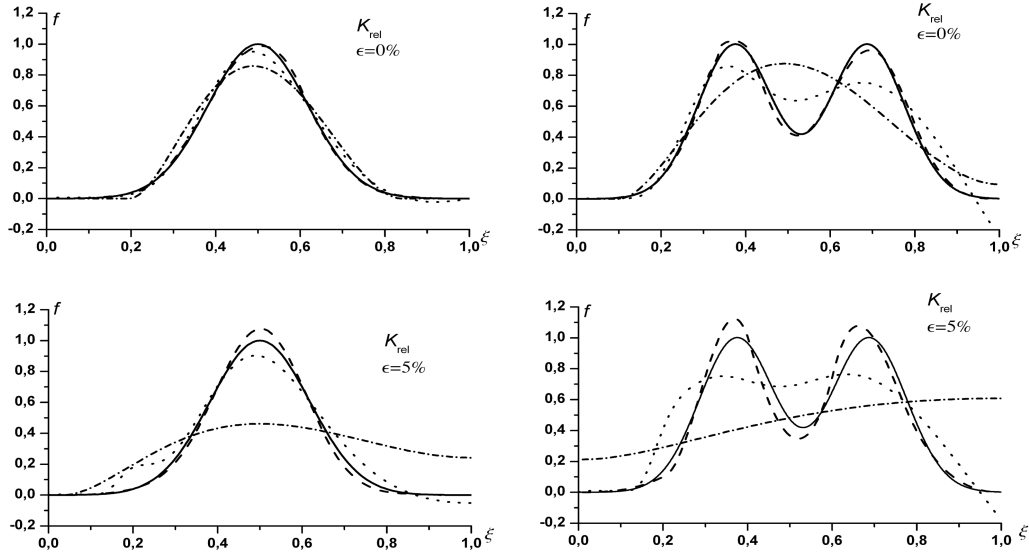


Рис. 1. Результаты восстановления $f(\xi)$. Модельная функция (сплошная кривая), решения, полученные ZERT (пунктир), PTIPR (штрих-пунктир), и ICESolver (штрих).

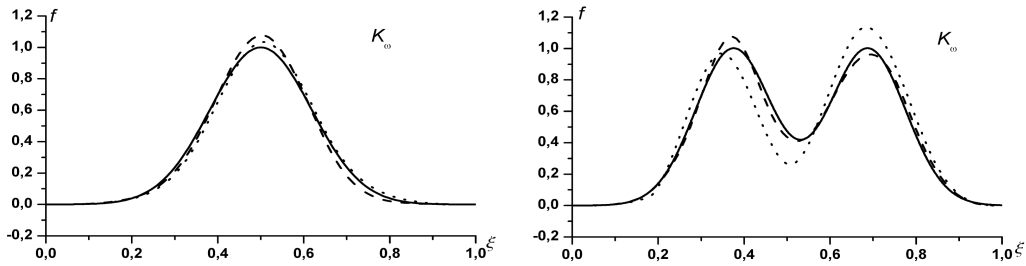


Рис. 2. Результаты восстановления $f(\xi)$. Модельная функция (сплошная кривая), решения, полученные ICESolver при $\epsilon = 0\%$ (пунктир), $\epsilon = 5\%$ (штрих).

уравнения. Вторая программа – PTIPR [4], с минимизацией сглаживающего функционала методом сопряженных градиентов [6]. На рис. 1 и 2 наша программа обозначена как ICESolver.

Моделирование решения двумерного уравнения проводится также, как и в одномерном случае. Модельная функция имеет вид

$$f(\xi, \eta) = \sum_i a_i \exp\left(-\frac{b_i(\xi - c_i)^2}{c_i^2 - (\xi - c_i)^2} - \frac{d_i(\eta - f_i)^2}{f_i^2 - (\eta - f_i)^2}\right). \quad (20)$$

Для моделирования выбрано уравнение (3). При решении к левой части (3) была добавлена случайная ошибка в 1%. Численное решение уравнений типа (3) проводится впервые.

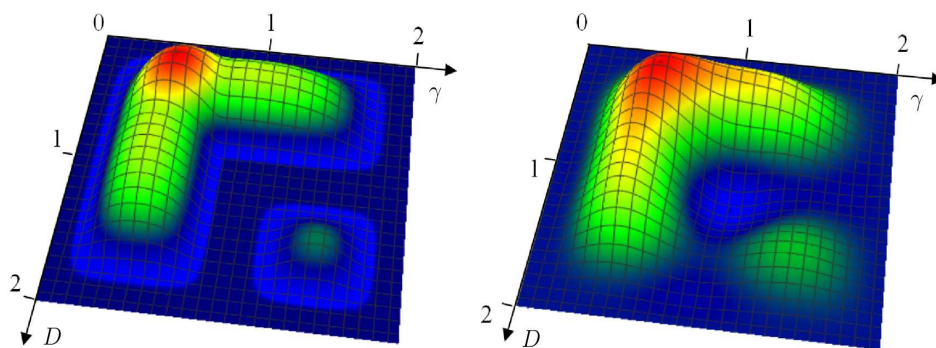


Рис. 3. Модельная (слева) и восстановленная функция распределения (справа).

5 Определение функции распределения $f(D, \gamma)$ водного коллоида графита

Водный коллоид графита стабилен в электрических полях, обеспечивающих ориентацию частиц от слабой до полной. Система состоит из частиц, которые, согласно электронно-микроскопическим наблюдениям, близки по форме к сплюснутым эллипсоидам.

На рис. 4 представлены двумерная поверхность, описывающая релаксацию частиц из состояния различной степени ориентации частиц (слева), и $f(D, \gamma)$ – восстановленная функция распределения по константам вращательной диффузии и анизотропии поляризуемости (справа).

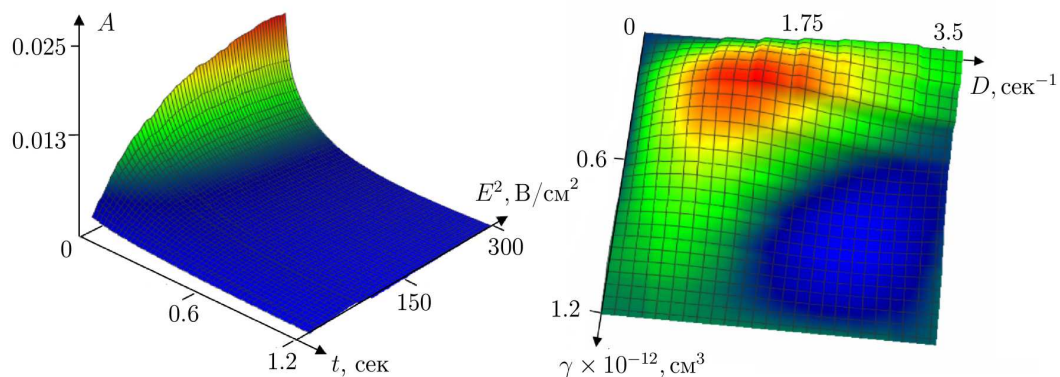


Рис. 4. Результаты электрооптических исследований частиц графита.

Восстановленная функция распределения согласуется с ранее измеренными для данного коллоида одномерными функциями распределения частиц по константам вращательной диффузии и значениям их анизотропии поляризуемости. Следует заметить, что для частиц графита поляризуемость меняется практически пропорционально объему, а значит, обратно пропорционально константам вращательной диффузии, что качественно

прослеживается на рис. 4, из которого также можно видеть, что разброс анизотропии поляризуемости в области больших значений констант диффузии существенно меньше, чем в области малых. Это свидетельствует о том, что наряду с частицами, обладающими большими размерами и малым разбросом их анизотропии поляризуемости, в системе имеются и агрегаты из малых частиц примерно того же размера, что и большие частицы, но анизотропия их поляризуемости варьируется в значительно больших пределах, чем у неагрегированных частиц. Последнее можно объяснить тем, что агрегаты не имеют ярко выраженной структуры.

6 Заключение

Кроме приведенных результатов, мы применили предложенный в настоящей работе метод в задачах магнитооптики, где получили аналогичные результаты для одномерных функций распределения [7]. Все это позволяет надеяться, что предложенный в настоящей работе метод восстановления функций распределения будет полезным инструментом и в других подобных задачах, например в задачах динамического светорассеяния.

Список литературы

- [1] Trusov A., Vojtylov V.. *Electrooptics and conductometry of polydispese systems*. CRC Press, 1993.
- [2] Trusov A., Vojtylov V., Zernova T. *Electrooptic and conductometric effects in colloids and suspensions in sinusoidally modulated sine-shaped electric fields*. *Colloids and Surfaces A*, 2002, v. 201, p. 31-40
- [3] Pogorzelski W. *Integral equations and their applications*. Pergamon Press, 1966.
- [4] Тихонов А.Н., Гончарский А.В., Степанов В.В., Ягола А.Г. Численные методы решения некорректных задач. М: Наука, 1990.
- [5] Л.К. Бабаджанянц, А.В. Войтылов. Процессы управления и устойчивость. Труды XXXII научной конференции студентов и аспирантов. 2001, с. 125-133.
- [6] Babadzanjan L. K., Bregman M. L., Trusov A. A., Vojtylov V. V. *Polydispersity of macromolecular solutions and colloids in electro-optics* // *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 148, 1999, 29-34.
- [7] Войтылов А.В., Спартаков А.А., Трусов А.А. *Анализ дисперсного состава коллоидных систем магнитооптическим методом*. Вестник СПбГУ. Сер. 4, 2005, вып. 1 (в печати).