

УДК 541.64:535.5:539.199

АНАЛИЗ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ И НАНОДИСПЕРНЫХ СИСТЕМ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

© 2010 г. Л. К. Бабаджянц, А. В. Войтылов, В. В. Войтылов, А. А. Трусов

Санкт-Петербургский государственный университет.

Физический факультет

199034 Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

В работе рассмотрена общая постановка математической задачи определения функций распределения частиц по их параметрам на основе данных электрооптических исследований дисперсных систем, приведены наиболее типичные уравнения, описывающие электрооптические эффекты в растворах кинетически жестких макромолекул и нанодисперсных системах, предложен метод их решения. С помощью модельных функций распределения проведено сравнение метода и метода регуляризации.

ВВЕДЕНИЕ

Электрооптические методы более века используются при исследованиях электрических характеристик молекул жидких систем и до сих пор не потеряли своей актуальности. Существенный вклад в развитие электрооптических методов исследования макромолекулярных растворов и дисперсных систем внесли работы Н. Venoit, А. Peterlin, В.Н. Цветкова, Н.А. Толстого, П.П. Теофилова, S. Stoylov, В. Jennings [1–8]. В настоящее время подобные исследования стали необходимыми при изучении сложных, неравновесных систем, содержащих структуры размером от нескольких единиц до нескольких тысяч нанометров [9–11]. К этим системам относятся растворы полиэлектролитных и полимерколлоидных комплексов, коллоиды и взвеси бактериальных клеток, вирусов, фагов, нанотрубок и фуллеренов. В дальнейшем класс всех таких жидких систем будем характеризовать как нанодисперсные системы, а входящие в них частицы — как наночастицы. Свойства нанодисперсных систем существенно зависят от электрических заряда, дипольного момента и поляризуемости наночастиц, их размера и формы. В большинстве макромолекулярных и нанодисперсных систем молекулы и частицы не одинаковы, и при описании свойств систем необходимо использовать функции распределения частиц по их параметрам, т.е. при исследовании реальных систем учитывать их полидисперсность, так как монодисперсные приближения могут приводить к неверным заключениям о свойствах частиц. В электрооптических эффектах, причиной которых является упорядоченная ориентация молекул или частиц во внешнем электрическом поле, полидисперсность систем существенно

влияет на зависимость величины наведенной оптической анизотропии системы от времени и параметров поля. Основные соотношения, теоретически описывающие зависимость наведенной анизотропии системы от параметров внешнего воздействия, содержат интегралы, включающие функции распределения частиц по их параметрам. Определив эти зависимости экспериментально, можно найти функции распределения частиц по указанным параметрам, если рассматривать указанные теоретические соотношения как интегральные уравнения. Такие математические задачи относятся к разряду некорректных, а методы их решения требуют индивидуальных подходов. Развитие методов решения подобных задач позволяет существенно расширить возможности электрооптических методов и использовать их наряду с методами динамического светорассеяния, хроматографии и другими для определения функций распределения частиц по параметрам.

В настоящей работе рассмотрена общая постановка математической задачи нахождения функций распределения по данным электрооптического эксперимента, приведены наиболее типичные уравнения, описывающие электрооптические эффекты в растворах кинетически жестких макромолекул, нанодисперсных системах, предложен метод их решения.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ ПО ИХ ПАРАМЕТРАМ В РАЗБАВЛЕННЫХ СИСТЕМАХ

Определение распределений частиц по их геометрическим, электрическим, динамическим и иным параметрам связано с изучением статических и переходных процессов в системе, вызванных внешними полями. Ниже проанализированы

E-mail: Vladislav.Voitylov@paloma.spbu.ru (Войтылов Владислав Викторович).

зависимости наведенной оптической анизотропии от времени, напряженности и частоты поля. Набор таких внешних параметров рассмотрим в виде вектора $\psi = (\psi_1, \dots, \psi_m)$. Аналогично набор параметров, таких как поляризуемость, дипольный момент, константа вращательной диффузии и другие характеристики молекул или частиц, будем задавать вектором $\xi = (\xi_1, \dots, \xi_n)$.

В дисперсной системе с низкой концентрацией частиц при отсутствии взаимодействия между ними экспериментально наблюдаемый электрооптический эффект A , вызванный воздействием поля, определяется суммой тех вкладов, которые вносят в него отдельные частицы. Обычно величины $A(\psi)$ представляют интегралом [12, 13]

$$A(\psi) = \int_{\Xi} (\kappa(\psi, \xi) \varphi(\xi)) d\xi, \quad (1)$$

где Ξ – область изменения ξ , $\varphi(\xi)$ – функция распределения частиц по параметрам, $A(\psi)$ – зависимость наведенной анизотропии от времени и/или параметров электрического поля, отражающая конкретный эффект, обусловленный ориентационной упорядоченностью частиц в системе. Величина $\kappa(\psi, \xi)$ равна $A(\psi)$ в монодисперсной системе, частицы которой характеризуются некоторым неизменным ξ .

Зависимость $A(\psi)$ для исследуемых полидисперсных систем определяется экспериментально, а соотношение (1) можно рассматривать как интегральное уравнение относительно функции распределения $\varphi(\xi)$. Математическое описание электрооптических эффектов в полидисперсных системах связано с теоретическим построением зависимости $\kappa(\psi, \xi)$ – ядра уравнения (1). Решение задачи о полидисперсности сводится к измерению $A(\psi)$ теми или иными методами и нахождению $\varphi(\xi)$ из уравнения (1) при заданном ядре $\kappa(\psi, \xi)$. При этом $A(\psi)$ играет роль свободного члена этого уравнения.

Сложность определения решений интегрального уравнения (1) существенно зависит от вида ядра, числа параметров частиц n и числа внешних параметров m . Стоит отметить, что увеличение m означает усложнение эксперимента, а увеличение n – усложнение физической модели частицы. В настоящей работе рассматриваются только случаи $n = 1, 2$ и $m = 1, 2$. При этом предполагается, что не учитываемые параметры частиц либо не влияют на наблюдаемый эффект, либо сохраняются постоянными в процессе измерений. Величины $A(\psi) = A(\psi_1)$ или $A(\psi) = A(\psi_1, \psi_2)$ и $\varphi(\xi) = \varphi(\xi_1)$ или $\varphi(\xi) = \varphi(\xi_1, \xi_2)$ в данном случае – функции одного или двух скалярных аргументов.

УРАВНЕНИЯ ЭЛЕКТРООПТИКИ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Рассмотрим электрооптические эффекты в растворах макромолекул и дисперсных системах. Для монодисперсных систем наведенная анизотропия A и степень ориентационного порядка частиц Φ связаны равенством [14, 15]

$$A = A_0 \Phi. \quad (2)$$

Величина A определяется условиями опыта и оптическими свойствами частиц, A_0 – значение A при их полной ориентации, т.е. когда $\Phi = 1$. В высокочастотном электрическом поле эффективной напряженности E значение Φ находится как [16]:

$$\Phi(E^2, \gamma) = \frac{3}{2} \int_0^1 \vartheta^2 \exp(\chi \vartheta^2) d\vartheta \bigg/ \int_0^1 \exp(\chi \vartheta^2) d\vartheta - \frac{1}{2} \quad (3)$$

Здесь $\chi = \frac{\gamma E^2}{2k_B T}$, γ – величина анизотропии поляризуемости частиц на частоте поля, k_B – постоянная Больцмана, T – температура. При слабой степени ориентации частиц, когда $\chi < 1$ можно воспользоваться разложением Φ в степенной ряд:

$$\Phi(E^2, \gamma) = \sum_{k=1}^{\infty} a_k \chi^k, \quad a_1 = \frac{2}{15}, \quad a_2 = \frac{4}{315}, \quad (4)$$

$$a_k = \frac{3}{2k+1} \left(\frac{a_{k-1}}{3} - \sum_{j=1}^{k-2} a_j a_{k-j-1} \right)$$

Для недипольных частиц равенство (3) справедливо для низкочастотного поля [3].

В случае свободной релаксации ориентации макромолекул или частиц используют соотношение [1]

$$\Phi(t, D) = \Phi(E^2, \gamma) e^{-6Dt}, \quad (5)$$

где D – коэффициент вращательной диффузии частиц, t – время.

Электрическое двойное лучепреломление

Теория двойного лучепреломления рассматривает скорости распространения плоского фронта монохроматических световых волн, что делает ее строго применимой только к оптически однородным не рассеивающим свет средам. В слабо рассеивающих свет средах, к которым можно отнести ряд макромолекулярных растворов, явление ДЛП, наведенное электрическим полем, может быть описано приближенно, если рассеивающие свет макромолекулы или частицы либо существенно меньше длины световой волны (типичные размеры макромолекул от нескольких еди-

ниц до сотни нанометров, что заметно меньше длины волны света λ), либо их размер $\sim \lambda$, но показатель преломления близок к показателю преломления среды.

В средах, содержащих сильно рассеивающие свет частицы (размеры частиц существенно превышает $\lambda/20$, а показатель преломления заметно отличается от показателя преломления растворителя [16]) плоский волновой фронт падающего луча искажается настолько, что преломленный луч размыт, и понятие показателя преломления к ним не применимо. Наблюдения авторов, проведенные с помощью двулучевого интерферометра, показали, что добавление частиц к жидкости, сквозь которую проходит один из интерферирующих лучей, не приводит к сдвигу интерференционных полос. Это свидетельствует о том, что скорость распространения света в направлении падающего луча в таких системах равна скорости его распространения в чистой молекулярной среде, окружающей рассеивающие частицы. Следовательно, ориентационная упорядоченность частиц в таких системах не должна приводить к появлению ДЛП, и явления, связанные с прохождением света сквозь скрещенные поляризаторы, между которыми расположена система ориентированных полей таких частиц, обусловлены особенностями рассеяния на них света, а не электрическим двойным лучепреломлением (ЭДЛ). Анализ магнитооптических и электрооптических явлений в дисперсных системах приведен W. Heller. В его работе [17] содержатся указания на “консервативный дихроизм” (различие экстинкции света, поляризованного вдоль и перпендикулярно внешнему полю, ориентирующему коллоидные частицы) и ссылка на более раннее употребление этого понятия в работах Дебая. Анализ возможности использования ДЛП для изучения коллоидов проведен в более ранней работе [18], в которой W. Heller анализирует исследования электрооптических эффектов при помощи скрещенных поляризаторов. Впервые эффекты, связанные с анизотропией светорассеяния системой ориентированных частиц в коллоидах изучали Н. Diesselhorst и Н. Freundlich [19, 20]. Heller напоминает, что такой эффект был ранее назван эффектом Диссельхорста–Фройндлиха.

Величина двойного лучепреломления Δn , определяемая как разность показателей преломления света поляризованного вдоль и перпендикулярно полю, для частиц или макромолекул, характеризующихся равными значениями γ , согласно соотношению (2), имеет вид [12, 21]

$$\Delta n(E)/\Delta n_\gamma^{sat} = \Phi(E^2, \gamma), \quad (6)$$

Значение Δn_γ^{sat} соответствует средней величине Δn при полной ориентации частиц вдоль поля, а усреднение выполнено по всем параметрам ча-

стиц за исключением тех, которые указаны в подстрочном индексе (такая же индексация будет использована при рассмотрении и иных электрооптических эффектов). Значения Δn_γ^{sat} рассчитываются при использовании теории оптической поляризуемости света молекулами и частицами.

При изучении ЭДЛ возможна только слабая ориентация, так как макромолекулы и малые частицы нельзя ориентировать полностью в реально достижимых полях [22, 23]. Основными типами электрических полей, используемых при изучении релаксационных процессов, являются прямоугольные импульсные и периодические (синусоидальные) поля [9, 24].

Если ввести функции распределения с весом $f(\gamma) = \Delta n_\gamma^{sat} \phi(\gamma)$ и $f(\gamma, D) = \Delta n_{\gamma, D}^{sat} \phi(\gamma, D)$, использовать выражение (4) и ограничиться двумя членами разложения Φ по χ , что позволяет описать слабые отклонения от закона Керра, то стационарный эффект и его релаксацию можно представить соотношениями

$$\Delta n(E) = \int_{\gamma_c}^{\gamma_d} \left(\frac{\gamma E^2}{15k_B T} + \frac{2\gamma^2 E^4}{315(k_B T)^2} \right) f(\gamma) d\gamma, \quad (7)$$

$$\Delta n(E, t) = \int_{\gamma_c}^{\gamma_d} \int_{D_c}^{D_d} \left(\frac{\gamma E^2}{15k_B T} + \frac{2\gamma^2 E^4}{315(k_B T)^2} \right) \times e^{-6Dt} f(\gamma, D) d\gamma dD, \quad (8)$$

Несложно заметить, что из выражения (7) следует

$$\Delta n(E) = aE^2 + bE^4,$$

$$\int_{\gamma_c}^{\gamma_d} \left(\frac{\gamma}{15k_B T} \right) f(\gamma) d\gamma = a,$$

$$\int_{\gamma_c}^{\gamma_d} \left(\frac{2\gamma^2}{315(k_B T)^2} \right) f(\gamma) d\gamma = b,$$

а из уравнения (8) следует

$$\Delta n(E, t) = c(t)E^2 + d(t)E^4,$$

$$\int_{\gamma_c}^{\gamma_d} \int_{D_c}^{D_d} \frac{\gamma}{15k_B T} e^{-6Dt} f(\gamma, D) d\gamma dD = c(t),$$

$$\int_{\gamma_c}^{\gamma_d} \int_{D_c}^{D_d} \frac{2\gamma^2 E^4}{315(k_B T)^2} e^{-6Dt} f(\gamma, D) d\gamma dD = d(t),$$

поэтому равенство (7) не получится рассмотреть как уравнение для определения $f(\gamma)$. Аналогично, соотношение (8) нельзя использовать как уравнение для определения $f(\gamma, D)$. Все же из последних равенств видно, что выражение (8) можно рас-

смотреть как уравнение относительно $f_1(\gamma) = f(\gamma, D(\gamma))$ или $f_2(D) = f(\gamma(D), D)$, если известна зависимость $D(\gamma)$ или $\gamma(D)$.

В случае применимости закона Керра (величина Δn пропорциональна E^2) кинетика установления и релаксации ЭДЛ в поле прямоугольных импульсов теоретически была рассмотрена в работах Н. Venoit [1–2]. Релаксация ЭДЛ для монодисперсной системы описывается соотношением

$$\Delta n(t) = \Delta n_0 e^{-6Dt} \quad (9)$$

(Δn_0 – равновесное ЭДЛ системы). В случае полидисперсной системы, для которой выполняется закон Керра, выражение (9) принимает вид [25, 26]

$$\Delta n(t) = \frac{E^2}{15k_B T} \int_{D_c}^{D_d} \gamma(D) e^{-6Dt} f(D) dD, \quad (10)$$

где зависимость $\gamma(D)$ определяется моделью макромолекулы. Такую зависимость аналитически можно описать для молекул в палочкообразной и клубковой конфигураций.

Аналогично можно получить зависимости и для описания кинетики установления ЭДЛ. (Напомним, что $f(D) = \Delta n_D^{sat} \varphi(D)$.)

В синусоидальном электрическом поле напряженностью $E = E_0 \cos \omega t$ функция распределения по ориентациям диэлектрически анизотропных и полярных частиц зависит от времени, следовательно, наблюдаемое двойное лучепреломление Δn также меняется со временем. Для диэлектрически анизотропных частиц мгновенная величина ЭДЛ $\Delta n(\omega t)$ раствора определяется соотношением [4]

$$\Delta n(\omega t) = \Delta n_0 \left[1 + \frac{\cos(2\omega t - \phi)}{(1 + 4\omega^2 \tau_0^2)^{1/2}} \right], \quad (11)$$

здесь $\text{tg} \phi = \omega / (3D)$, ω – циклическая частота, ϕ – сдвиг фаз между приложенным электрическим полем и оптическим откликом.

В случае полидисперсной системы соотношение (11) с учетом (4) выглядит следующим образом:

$$\Delta n(\omega t) = \frac{E^2}{15k_B T} \int_{D_c}^{D_d} \gamma(D) \left[1 + \frac{\cos(2\omega t - \phi)}{(1 + 4\omega^2 \tau_0^2)^{1/2}} \right] f(D) dD \quad (12)$$

Определив экспериментально зависимости $\Delta n(t)$ и $\Delta n(\omega)$ выражения (10) и (12) можно рассматривать как интегральные уравнения для определения функций $f(D)$. Для нахождения функции $\varphi(D)$ необходимо знать зависимости оптической и диэлектрической поляризуемости от размеров частиц.

Электрооптические эффекты в рассеивающих средах

Если размеры частиц близки к длине световой волны, то наблюдается интенсивное рассеяние, существенно меняющееся при изменении ориентации частиц относительно волнового вектора и линии поляризации падающего света. Оптические свойства таких систем можно охарактеризовать натуральным показателем ослабления света (произведение мутности на длину кюветы с исследуемой системой), который вычисляется по формуле $K = \ln(J_0/J)$, где J_0 и J – интенсивность падающего и прошедшего световых потоков. Данная характеристика наиболее просто и точно измеряется экспериментально. В системах, содержащих несферические рассеивающие свет частицы, электрическим полем наводится консервативный дихроизм, связанный с зависимостью K от направления поляризации падающего света относительно направления ориентирующего частицы поля. Его величину можно представить соотношением [12]

$$N = (K_{\parallel} - K_{\perp}) / (K_{\parallel}^{sat} - K_{\perp}^{sat}) \quad (13)$$

где K_{\parallel} и K_{\perp} – натуральные показатели ослабления света, поляризованного параллельно и перпендикулярно полю. Разность $K_{\parallel}^{sat} - K_{\perp}^{sat}$ равна $K_{\parallel} - K_{\perp}$ при полной ориентации частиц. Значения K_{\parallel}^{sat} и K_{\perp}^{sat} не удается рассчитать теоретически, но они могут быть измерены экспериментально, поскольку сильно рассеивающие свет частицы достаточно велики, и их полная ориентация в поле достижима.

Как показала экспериментальная проверка [27], при исследованиях в белом свете, к величине N применимо соотношение (2). Согласно выражению (13), $0 \leq N < 1$ и, в этом случае в формуле (2) следует положить $A_0 = N^{sat} = 1$. Тогда

$$N(E^2) = \Phi(E^2, \gamma), \quad N(t) = \Phi(t, D). \quad (14)$$

Для описания зависимости стационарного эффекта, обусловленного консервативным дихроизмом, от E и его релаксации из состояния насыщенной ориентации частиц в полидисперсной системе необходимо использовать функции распределения с “дихроическими весами” ΔK_{γ} и ΔK_D :

$$f(\gamma) = \Delta K_{\gamma} \varphi(\gamma), \quad f(D) = \Delta k_D \varphi(D). \quad (15)$$

Значения ΔK_{γ} и ΔK_D определяют тот максимальный вклад, который могут внести в N^{sat} частицы с заданными γ и D соответственно. В полидисперсных системах зависимость N от поля и сво-

бодная релаксация из состояния насыщенной ориентации частиц имеют вид

$$N(E^2) = \int_{\gamma_c}^{\gamma_d} \Phi(E^2, \gamma) f(\gamma) d\gamma, \quad (16)$$

$$N(t) = \int_{D_c}^{D_d} e^{-6Dt} f(D) dD \quad (17)$$

В тех случаях, когда электрическое поле не создает полной ориентации частиц, форма релаксационных кривых в полидисперсных коллоидах зависит от напряженности поля, и релаксация N описывается соотношением [12]:

$$N(E^2, t) = \int_{\gamma_c}^{\gamma_d} \int_{D_c}^{D_d} e^{-6Dt} \Phi(E^2, \gamma) f(D, \gamma) d\gamma dD, \quad (18)$$

где $f(\gamma, D) = \Delta K_{\gamma, D} \phi(\gamma, D)$.

Его можно рассматривать как интегральное уравнение для определения $f(\gamma, D)$.

В системах, обладающих высокой электропроводностью, можно использовать только поля низкой напряженности, создающие слабую ориентацию частиц. В этом случае целесообразно использовать слабые поля вида

$$E = E_0 \sin(\Omega t) \sin(\omega t) \quad (19)$$

и исследовать дисперсионную зависимость электрооптического эффекта $N(\omega)$, оставив Ω постоянной. Электрическое поле поляризует частицы на частотах $\Omega + \omega$ и $\Omega - \omega$, но если $\Omega \gg \omega$, то дисперсией поляризуемости можно пренебречь и полагать, что ориентация частиц обусловлена анизотропией поляризуемости γ на частоте Ω . Величина Ω достаточно велика, и постоянный дипольный момент частиц не влияет на их ориентацию.

В поле вида (19) зависимость $N(\omega t)$ в полидисперсном коллоиде такова [28]:

$$N(\omega t) = N_0 + N_s(\omega) \sin 2\omega t - N_c(\omega) \cos 2\omega t \quad (20)$$

Здесь

$$N_0 = \frac{E_0^2}{60k_B T} \int_{D_c}^{D_d} \gamma(D) f(D) dD \quad (21)$$

$$N_s(\omega) = \frac{E_0^2}{60k_B T} \int_{D_c}^{D_d} \gamma(D) \frac{\omega}{3D} \left(1 + \frac{\omega^2}{9D^2}\right)^{-1} f(D) dD \quad (22)$$

$$N_c(\omega) = \frac{E_0^2}{60k_B T} \int_{D_c}^{D_d} \gamma(D) \left(1 + \frac{\omega^2}{9D^2}\right)^{-1} f(D) dD \quad (23)$$

Зависимости $N_s(\omega)$ и $N_c(\omega)$ определяются экспериментально с точностью до постоянного мно-

жителя, равного разности $K_{\parallel}^{sat} - K_{\perp}^{sat}$, так как в слабом поле его определить не удастся. Решив уравнение (20) или (21) и учитывая зависимость $\gamma(D)$, можно найти $f(D)$ с точностью до множителя $K_{\parallel}^{sat} - K_{\perp}^{sat}$.

Поскольку данный метод не требует насыщенной ориентации частиц, он вполне применим к изучению полидисперсности жесткоцепных и иных полимеров, обладающих ЭДЛ. В этом случае достаточно в уравнениях (20)–(23) заменить зависимости $N(\omega t)$, $N_s(\omega)$ и $N_c(\omega)$ на зависимости $\Delta n(\omega t)$, $\Delta n_s(\omega)$ и $\Delta n_c(\omega)$, а $f(D) = \Delta K_D \phi(D)$ на $f(D) = \Delta n_D^{sat} \phi(D)$. Последняя входит также в выражения (10) и (12).

РЕШЕНИЕ ИНТЕГРАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ЭЛЕКТРООПТИКИ

Постановка задачи

Уравнения (8), (10), (12), (16), (17), (18), (22) и (23) – это интегральные уравнения Фредгольма первого рода относительно функций распределения частиц системы по γ и D с аналитически описываемыми ядрами и экспериментально измеряемыми свободными членами. В общем виде эти уравнения можно записать так:

$$\int_a^b K(x, \xi) f(\xi) d\xi = A(x) \quad (24)$$

$$\int_a^b \int_c^d K_1(x, \xi) K_2(y, \eta) f(\xi, \eta) d\eta d\xi = A(x, y) \quad (25)$$

Здесь K – ядро интегрального уравнения, f – искомая функция распределения частиц по параметрам, A – правая часть интегрального уравнения. Поскольку правая часть определяется экспериментально, она задана в точках $A_i = A(x_i)$, $0 \leq i \leq I$, (или $A_{ij} = A(x_i, y_j)$, $0 \leq i \leq I$, $0 \leq j \leq J$ в случае двумерного интегрального уравнения). Полагаем также, что заданы и пределы интегрирования.

Уравнения (24), (25) относятся к классу некорректных задач [29]. Методы их решения связаны с введением дополнительных условий, которым должна удовлетворять искомая функция (см., например, работы [30–32]).

Краткий обзор существующих приближенных методов решения

Рассмотрим основные методы численного решения уравнений вида (24). Метод регуляризации, предложенный Тихоновым [33, 34], заключается в сведении задачи о решении исходного

интегрального уравнения к решению задачи поиска минимума функционала следующего вида:

$$\|\hat{K}f - A\|^2 + \alpha\|\hat{\Gamma}f\|^2 \quad (26)$$

Здесь \hat{K} – оператор ядра интегрального уравнения, f – искомая функция, A – величина, измеряемая экспериментально, $\hat{\Gamma}$ – регуляризирующий оператор, α – параметр регуляризации, $\|\cdot\|$ – евклидова норма. Часто задачу нахождения f , при которой достигается минимум функционала (26), сводят к решению системы линейных алгебраических уравнений относительно неизвестных значений $f_i = f(x_i)$ выбором нормы и регуляризирующего оператора. В приложениях в качестве квадрата нормы $\|\cdot\|^2$ часто применяется сумма квадратов выражения, стоящего под знаком нормы, взятого в определенном наборе точек (так, $\|\hat{K}f - A\|^2$ будет означать невязку между левой и правой частями уравнения $\hat{K}f = A$). Регуляризирующий оператор обычно выбирают либо тождественным (при поиске решений, обладающих наименьшей нормой), либо разностным (в предположении, что решение – гладкая функция). В численных алгоритмах, реализующих этот метод решения интегрального уравнения Фредгольма первого рода, часто рассматривается не исходное интегральное уравнение, а симметризованное. Такой подход позволяет решать уравнения при большей погрешности определения A , чем исходный метод. В методе усеченного сингулярного разложения решение уравнений (24), (25) ищется в рамках принципа наименьших квадратов

$$\|Kf - A\|^2 \rightarrow \min, \quad (27)$$

причем решение задачи (27) сводится к решению системы линейных алгебраических уравнений методом сингулярного разложения.

Как в методе регуляризации, так и в методе усеченного сингулярного разложения, существуют параметры метода (параметр регуляризации, ранг псевдообратной матрицы), выбор конкретного значения которых существенно влияет на решение. Для определения указанных параметров используют специальные численные методы [33–35].

Кроме этих методов решения уравнений вида (24), (25) отметим ν -метод [36] и метод максимальной энтропии [37].

Существующие численные реализации упомянутых методов решения уравнений (24) сильно зависят от выбора параметров метода, а также от погрешности, с которой определен свободный член уравнения.

Основные принципы предлагаемого метода решения

Основная идея заключается в применении метода наименьших квадратов, который используется для решения уравнений (24) и (25). А именно, составляется функционал, который является функцией параметров z функции f , такой, что его минимуму отвечают параметры \hat{z} , которые соответствуют решению поставленной задачи [38, 39]. В качестве параметризации искомой функции f был выбран класс кусочно-гладких полиномиальных функций, причем параметрами являются коэффициенты полиномов. На коэффициенты полиномов налагается ряд условий.

Будем полагать, что штрафная функция $\varphi_k(z)$ соответствует некоторому условию (ограничению на z), если $\varphi_k(z) = 0$, когда это условие выполнено, и $\varphi_k(z) > 0$ в противном случае. Функционал, соответствующий ограничениям, накладываемым на решение, может быть записан в виде:

$$G(z) = \sum_{k=1}^m \varphi_k(z) \quad (28)$$

Если все ограничения, налагаемые на искомую функцию, выполнены одновременно, функционал достигает своего наименьшего (нулевого) значения. В качестве штрафных функций применяются невязки исходного уравнения и других интегральных уравнений, которые мы получаем из исходного, а также штрафные функции на нарушение граничных условий и гладкости решения. Вообще любая дополнительная информация об искомом решении, записанная в виде штрафной функции, учет известные исследователю особенности задачи. Из множества штрафных функций, которые мы рассмотрели, отобраны такие, что неиспользование хотя бы одной из них ведет к нарушению согласия модели и восстановленной функции распределения на некотором промежутке для уравнений (8), (10), (12), (16-18), (22), (23). Однако в зависимости от наличия дополнительных условий поставленной задачи могут быть получены и другие условия, добавление которых в виде штрафных функций в функционал G может привести к лучшему согласию модели и восстановленной функции распределения.

Штрафные функции

Все штрафные функции на нарушение невязки интегральных уравнений можно записать в следующем виде:

$$\varphi_j(z) = \sum_{v=1}^{r_j} R_j^2(x_v), \quad x_1, \dots, x_{r_j} \in \{\mathbb{R}, \mathbb{R}^2\} \quad (29)$$

Рассмотрим конкретные штрафные функции, которые можно получить из уравнений (24), (25).

Штраф на невязку интегрального уравнений (24), (25). Как мы уже отмечали, уравнения (24), (25) рассматриваются лишь как один из штрафов на искомую функцию f . Используя форму (29), мы рассматриваем эти ограничения, полагая

$$R_1(x) = \int_c^b K(x, \xi) f(\xi) d\xi - A(x) \quad (30)$$

$$R_1(x, y) = \int_a^b K_1(x, \xi) \int_a^b K_2(y, \eta) f(\xi, \eta) d\eta d\xi - A(x, y) \quad (31)$$

Из исходных уравнений (24), (25) получаются также другие интегральные уравнения и определяются штрафы на соответствующие невязки.

Штраф на невязку проинтегрированного уравнения. Интегрируя исходные уравнения (24), (25) несколько раз по интервалу $[x_0, x]$, получим для $k = 1, 2, \dots$

$$\int_c^b I^k(x, \xi) f(\xi) d\xi = B^k(x), \quad \text{при } k = 1, 2, \dots \quad (32)$$

$$\int_a^b I_1^k(x, \xi) \int_c^d K_2(y, \eta) f(\xi, \eta) d\eta d\xi = B_1^k(x, y), \quad (33)$$

при $k = 1, 2, \dots$

где

$$I^1(x, \xi) = \int_{x_0}^x K(x, \xi) dx, \quad B^1(x) = \int_{x_0}^x A(x) dx,$$

$$I^k(x, \xi) = \int_{x_0}^x I^{k-1}(x, \xi) dx, \quad B^k(x) = \int_{x_0}^x B^{k-1}(x) dx,$$

$$I_1^1(x, \xi) = \int_{x_0}^x K_1(x, \xi) dx, \quad B_1^1(x, y) = \int_{x_0}^x A(x, y) dx,$$

$$I_1^k(x, \xi) = \int_{x_0}^x I_1^{k-1}(x, \xi) dx, \quad B_1^k(x, y) = \int_{x_0}^x B_1^{k-1}(x, y) dx,$$

Используя форму (29), учтем эти ограничения, полагая

$$R_{2,k}(x) = \int_c^b I^k(x, \xi) f(\xi) d\xi - B^k(x) \quad (34)$$

при $k = 1, 2, \dots$

$$R_{2,k}(x, y) = \int_c^b I^k(x, \xi) \times \int_c^d K_2(y, \eta) f(\xi, \eta) d\eta d\xi - B^k(x, y) \quad (35)$$

при $k = 1, 2, \dots$

Штраф на невязку симметризованного уравнения. Умножая исходные уравнения (24) на ядро $K(x, \mu)$ и интегрируя полученное выражение по x , получаем следующее уравнение с симметричным ядром $\overline{K}(\mu, \xi)$:

$$\int_a^b \overline{K}(\mu, \xi) f(\xi) d\xi = \overline{A}(\mu) \quad (36)$$

Аналогично из (25) может быть получено модифицированное уравнение

$$\int_a^b \overline{K}_1(\mu, \xi) \int_c^d K_2(y, \eta) f(\xi, \eta) d\eta d\xi = \overline{A}(\mu, y) \quad (37)$$

Учтем эти дополнительные соотношения, используя форму (29):

$$R_{3,k}(\mu) = \int_a^b \overline{K}(\mu, \xi) f(\xi) d\xi - \overline{A}(\mu) \quad (38)$$

при $k = 1, 2, \dots$

$$R_{3,k}(\mu, y) =$$

$$= \int_a^b \overline{K}_1(\mu, \xi) \int_c^d K_2(y, \eta) f(\xi, \eta) d\eta d\xi - \overline{A}(\mu, y) \quad (39)$$

при $k = 1, 2, \dots$

Штрафы на невязки продифференцированных уравнений. Дифференцируя k раз уравнения (24), (25), получаем

$$\int_c^b Y^k(x, \xi) f(\xi) d\xi = D^k(x) \quad \text{при } k = 1, 2, \dots, \quad (40)$$

$$\int_c^b Y_1^k(x, \xi) \int_c^d K_2(y, \eta) f(\xi, \eta) d\eta d\xi = D^k(x, y) \quad (41)$$

при $k = 1, 2, \dots$,

где

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

$$Y_1^k(x, \xi) = \partial^k K_1(x, \xi) / \partial x^k,$$

$$D^k(x, y) = \partial^k A(x, y) / \partial x^k.$$

Чтобы учесть ограничения (40), (41) по формуле (29), полагаем

$$R_{4,k}(x) = \int_a^b Y^k(x, \xi) f(\xi) d\xi - D^k(x) \quad (42)$$

при $k = 1, 2, \dots$

$$R_{4,k}(x, y) = \int_a^b Y_1^k(x, \xi) \times \int_a^b K_2(y, \eta) f(\xi, \eta) d\eta d\xi - D^k(x, y) \quad (43)$$

при $k = 1, 2, \dots$

Штрафы на невязки уравнений относительно моментов производных. Если $K(x, \xi)$ есть функция от произведения $x\xi$, то из выражения (22) следует [40]:

$$\int_a^b K(x\xi) \xi^m f^{(m)}(\xi) d\xi = A_m(x) \quad \text{при } m = 1, 2, \dots$$

$$A_0(x) = A(x), \quad (44)$$

$$A_{m+1}(x) = (1 - m) A_m(x) - x \partial A_m(x) / \partial x.$$

Для учета ограничения (44) по формуле (29), применим

$$R_{5,k}(x) = \int_c^b K(x\xi) \xi^m f^{(m)}(\xi) d\xi - A_m(x) \quad (45)$$

при $m = 1, 2, \dots$

Аналогично может быть получена невязка в случае уравнения (25):

$$R_{5,k}(x, y) = \int_a^b K_1(x\xi) \times \int_x^d K_{21}(y, \eta) \xi^m f^{(m)}(\xi, \eta) d\eta d\xi - A_m(x, y) \quad (46)$$

при $m = 1, 2, \dots$

Для приведенных выше штрафов в случае уравнения (25) здесь выписаны модифицированные уравнения лишь по первому аргументу A , однако такие уравнения могут быть получены и с использованием другого аргумента, а их невязки — добавлены в функционал $G(z)$.

Штраф на нарушение граничных условий. Примем в рассмотрение граничные условия относительно f и ее производных $f^{(i)}$, полагая в случае уравнений (24) и (23) соответственно

$$\varphi_6(z) = \sum_{i=0}^s [(f^{(i)}(z, a) - f^{(i)}(a))^2 + (f^{(i)}(z, b) - f^{(i)}(b))^2], \quad (47)$$

$$\varphi_6(z) = \sum_{i=0}^s [(f^{(i)}(z, a, \eta) - f^{(i)}(a, \eta))^2 + (f^{(i)}(z, b, \eta) - f^{(i)}(b, \eta))^2 + (f^{(i)}(z, \xi, c) - f^{(i)}(\xi, c))^2 + (f^{(i)}(z, \xi, d) - f^{(i)}(\xi, d))^2]$$

Для рассматриваемых здесь соотношений относительно функций распределения частиц по параметрам

$$f^{(i)}(a) = f^{(i)}(b) = f^{(i)}(c) = f^{(i)}(d) = 0.$$

Штраф на нарушение гладкости решения. Примем в рассмотрение гладкость порядка s решения f , полагая для каждого $i = 0, \dots, s$ в случае уравнений (24)

$$\varphi_{7,i} = \sum_{k=1}^{N-1} (f_k^{(i)}(\xi_k) - f_{k+1}^{(i)}(\xi_k))^2, \quad (49)$$

и (25)

$$\varphi_{7,i} = \sum_{k=1}^{N-1} (f_k^{(i)}(\xi_k, \eta) - f_{k+1}^{(i)}(\xi_k, \eta))^2 + (f_k^{(i)}(\xi, \eta_k) - f_{k+1}^{(i)}(\xi, \eta_k))^2, \quad (50)$$

Здесь f_k — полиномиальное представление искомой функции на k -м промежутке. Используя уравнения (49) и (50), в точках стыков кусочно-гладких полиномов могут быть выписаны линейные алгебраические уравнения, которые добавляются в исходный функционал в качестве одной из штрафных функций. В случае функции одной переменной равенство значений s производных, как и исходной функции на стыке двух интервалов, выражается просто их равенством в точке, что приводит к s уравнениям, а для функции двух переменных это равенство должно существовать на прямой, разделяющей рассматриваемые интервал. Такое равенство имеет место, если вычислить значения k -й производной вдоль этой прямой, в результате чего получатся два полинома степени P , заданные на прямой, а затем, приравняв коэффициенты при равных степенях полиномов, получить систему $s \times P$ линейных уравнений, которые добавляются в исходный функционал как дополнительные штрафные функции.

Нахождение локального минимума

Необходимым условием локального минимума функционала (28) является следующая система линейных уравнений по отношению к неизвестным z

$$\partial G(z) / \partial z_i = 0, \quad i = 1, \dots, n \quad (51)$$

Для численного решения линейной системы (28) была использована процедура DGEVD из пакета LAPACK [41]. Эта процедура предназначена для

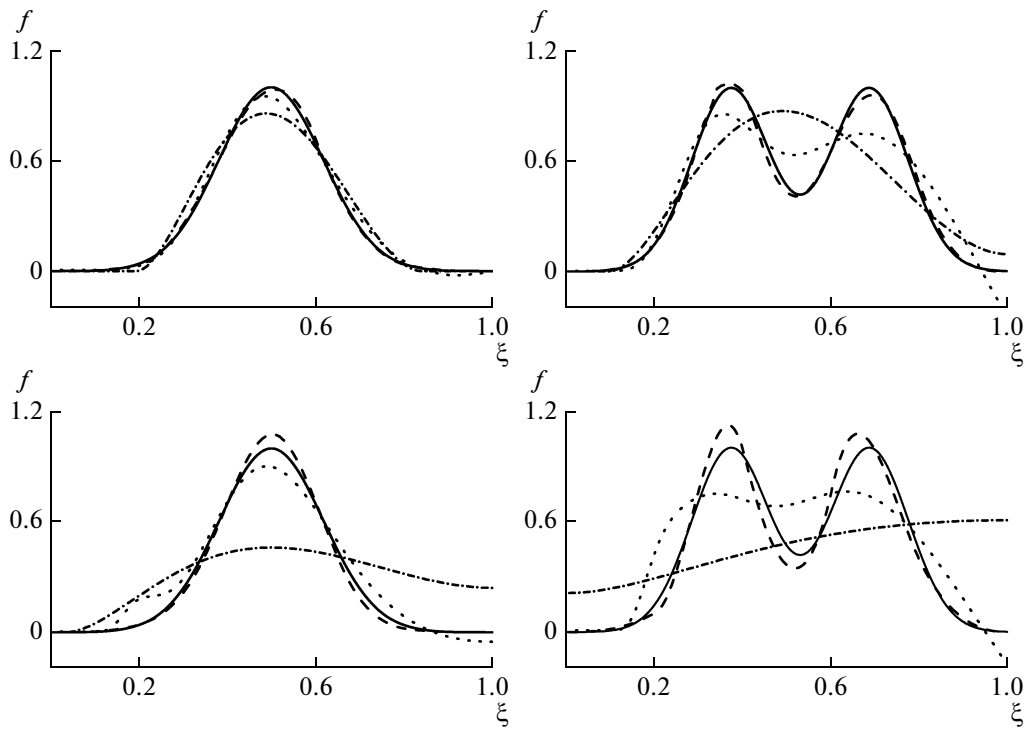


Рис. 1. Модельная функция решения уравнения (24), полученные с ядром $K_{rel}(x, \xi)$. Сплошная линия – модели (52) (а, б) и (53) (в, г). Решения рассчитанные программами ICP (пунктир), Z (точки); PTIR (штрихпунктир). $\varepsilon = 0$ (а, в) и 5% (б, г).

нахождения сингулярного разложения матрицы в системе линейных алгебраических уравнений.

Расчет модифицированных ядер

Многие ядра уравнений (32)–(47) могут быть получены друг из друга итеративно. Для ускорения вычислений целесообразно представить их в виде, позволяющем рассчитать значения ядер в любых точках из области определения без использования итеративных вычислений. Поэтому каждое ядро модифицированного уравнения (условия (2)–(5)) было представлено в виде кусочно-гладкого полинома вида $K(x, \xi) = \sum_{i,j \geq 0}^{i+j \leq P} x^i \xi^j$ на наборе прямоугольников, вместе составляющих его область определения.

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕТОДА

Компьютерное моделирование

Одним из способов оценки правильности решения рассмотренных задач является компьютерное моделирование. В качестве модельных функций, представляющих решение, были выбраны функции с одним и двумя максимумами, чтобы оценить возможность разрешения нескольких максимумов, если они имеются в исследуемых системах. Кроме того, это дает возмож-

ность оценить вклад ошибок измерений в погрешность решения задачи. Модельная функция задавалась как

$$f(\xi) = \exp(-a(\xi - b)^2) \tag{52}$$

или

$$f(\xi) = \exp(-a_1(\xi - b_1)^2) + \exp(-a_2(\xi - b_2)^2) \tag{53}$$

$$f(\xi_1, \xi_2) = \sum_i a_i \exp\left(\frac{b_i(\xi_1 - c_i)^2}{c_i^2 - (\xi_1 - c_i)^2} - \frac{d_i(\xi_2 - f_i)^2}{f_i^2 - (\xi_2 - f_i)^2} \right) \tag{54}$$

в случае уравнений (24) и (25).

Были выбраны ядра $K_{rel}(x, \xi) = \exp(-6x\xi)$ и $K_s(x, y) = (x/3\xi)/(1 + (x/3\xi)^2)$ для (24), аналогичные ядрам уравнений (17) и (22), что позволило рассчитать свободный член в них по модельной функции, и заданному ядру. Далее к свободному члену добавляли некоторую случайную величину, соответствующую относительной ошибке $\varepsilon = 0-5\%$. Для уравнения (25) было выбрано ядро $K_{rel}(x_1, x_2, \xi_1, \xi_2) = K_0(x_1, \xi_1) \exp(-6x_2\xi_2)$, в котором $K_0(x_1, \xi_1)$ определяется формулой (3), если Φ , E^2 и γ заменить соответственно на K_0 , x_1 и ξ_1 . Такое ядро входит в выражение (18). Добавленная случайная величина свободного члена в (25), рассчитанного при данных $K_{rel}(x_1, x_2, \xi_1, \xi_2)$ и $f(\xi_1, \xi_2)$ зада-

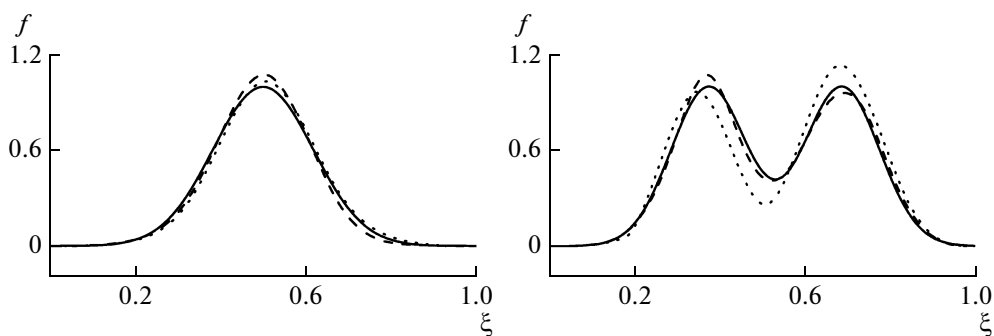


Рис. 2. Модельная функция решения уравнения (24), полученные с ядром $K_s(x, \xi)$ при $\varepsilon = 5\%$. Сплошная линия – модель (52) (а) и (53) (б). Решения рассчитанные программами ICP(пунктир), Z(точки); PTIR (штрихпунктир).

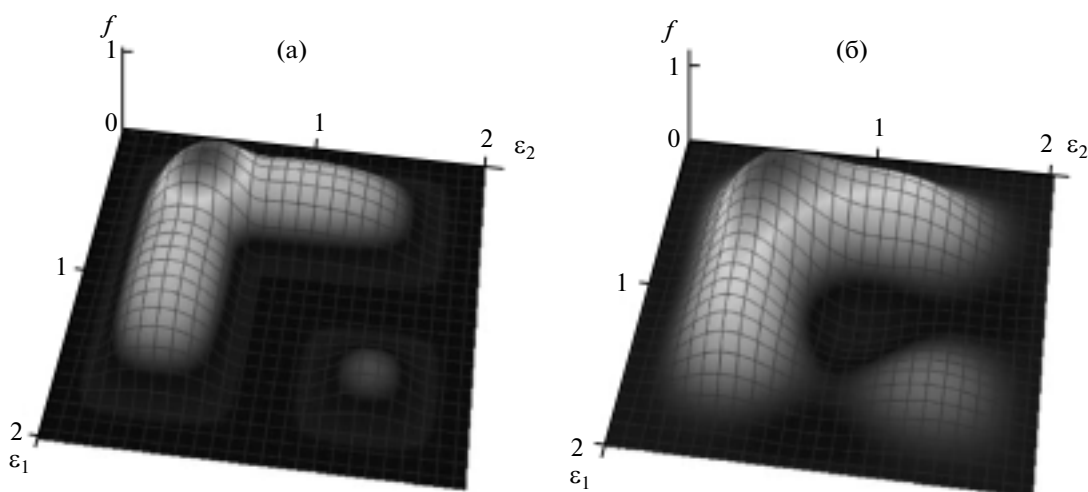


Рис. 3. Модельная функция (53) (а) и решение уравнения (25)(б).

вала относительную ошибку $\varepsilon = 1\%$. Полученные зависимости, моделирующие кривые релаксации и дисперсии электрооптического эффекта, были использованы для решения выбранных интегральных уравнений. Соотношение (24) было решено с помощью предложенного выше алгоритма и еще двух алгоритмов, основанных на методе регуляризации. Уравнение (25) было решено только предложенным методом, поскольку в настоящий момент не существует доступной реализации метода регуляризации для выражения (25). Эффективность использованных алгоритмов анализировали сравнением полученных решений уравнений (24) и (25) с исходными модельными функциями (52)–(54), которые принимались за точные решения.

Компьютерные программы решения этих уравнений, использующие метод регуляризации, обозначены далее Z и PTIR. Первая программа Z была специально разработана для решения уравнений (16), (17), (22) и (23). Она основана на выборе регуляризирующего параметра α по

принципу минимума невязки симметризованного уравнения [42]. Во второй программе PTIR [43], применен принцип минимизации сглаживающего функционала методом сопряженных градиентов. Программа, основанная на предложенном здесь методе, далее обозначена ICP.

Моделирование показало (рис. 1–3), что методы, основанные на процедуре регуляризации, хуже работают для функций с несколькими экстремумами, хотя их использование вполне допустимо в случае, когда искомая функция имеет один экстремум. Кроме того, предлагаемый метод более устойчив, чем Z и PTIR, когда правая часть интегрального уравнения задана с большой погрешностью. Именно невозможность определения решения при большой погрешности в правой части определила необходимость разработки нового метода.

Проведенное сравнение модельных функций с полученными решениями уравнений Фредгольма, используемых в электрооптике, позволяет заключить, что предложенный метод “штрафных

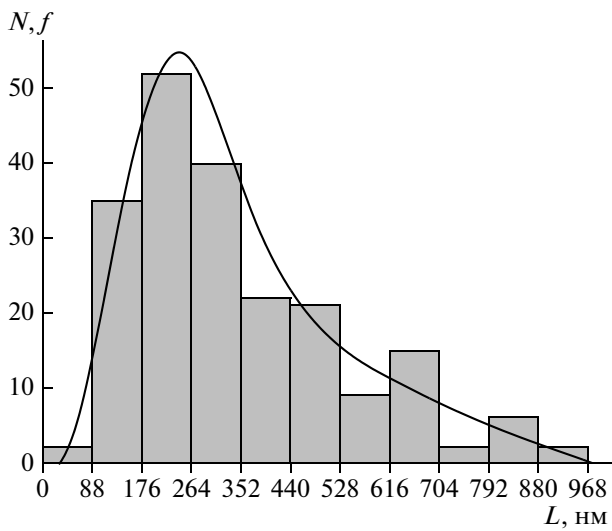


Рис. 4. Функция (кривая) и гистограмма распределения нанотрубок гидросиликата магния по длине.

На рис.4 представлены функция и гистограмма распределения нанотрубок состава $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, полученных гидротермальным способом [44], по длине. Функция распределения рассчитана предложенным в работе методом исходя из релаксационной зависимости электрооптического эффекта, наблюдаемого в водном растворе нанотрубок. Гистограмма распределения нанотрубок по их длине, получена при электронно-микроскопическом анализе.

Сделана попытка экспериментального определения функции распределения частиц по двум параметрам, а именно $f(\gamma, D)$. При решении такой задачи использован предложенный метод и компьютерная программа ICP. Экспериментальная зависимость $N(E^2, t)$ и рассчитанная функция распределения $f(\gamma, D)$ для частиц графита в воде представлены на рис. 5. Анализ функции $f(\gamma, D)$ показал, что она не противоречит результатам прежних исследований данной системы.

функций” весьма эффективен при решении обратных задач электрооптики и позволяет определять функции распределения частиц по одному и двум параметрам.

Применение метода к исследованию полидисперсных систем

Различные варианты метода регуляризации ранее использовали в электрооптических экспериментах при изучении поляризуемости и определении размеров в полидисперсных системах [27], [32]. Он был связан с определением функций распределения частиц по одному их параметру.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный метод “штрафных функций” вполне пригоден при электрооптическом изучении коллоидов. Анализ его эффективности показал, что он позволяет получать более точные решения обратных задач электрооптики, чем метод регуляризации, и применим для определения двухпараметрических функций распределения частиц. Класс исследуемых систем может быть расширен и включать растворы нанотрубок, жесткоцепных полимеров, а также взвесей структур из нанотрубок, макромолекул и фуллеренов. Экспериментальные зависимости, которые можно представить в виде интегральных уравнений пер-

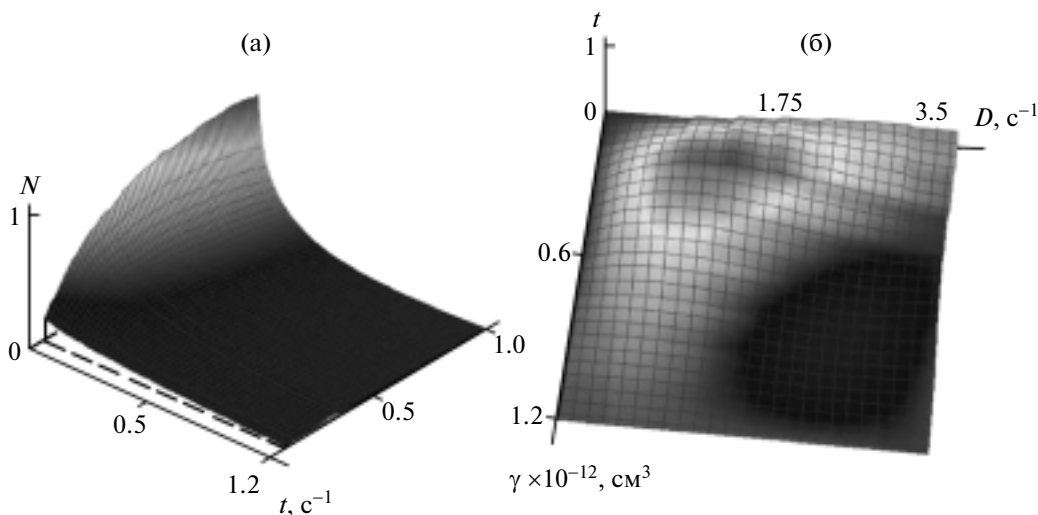


Рис. 5. Релаксационная зависимость $N(E^2, t)$ (а) и функция распределения $f(\gamma, D)$ (б) частиц графита.

вого рода с другими ядрами и данными других физических экспериментов, например, данными динамического светорассеяния или малоуглового рассеяния также могут быть обработаны данным методом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Benoit H.* // *Compt. Rend.* 1949. V. 228. P. 1716.
2. *Benoit H.* // *Compt. Rend.* 1949. V. 229. P. 30.
3. *Peterlin A., Stuart H.A.* // *Hand-und Jahrbuch der chemischen Physik.* Herausgeber A. Wolf. Leipzig, 1943. B. 8. Abschnitt 1B. S. 1.
4. *Цветков В.Н.* Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986
5. *Цветков В.Н.* // *Высокомолек. соед. А* 1987. Т. 29. № 5. С. 995.
6. *Толстой Н.А., Феофилов П.П.* // *Докл. АН СССР.* 1949. Т. 66. С. 617.
7. *Stoylov S.P.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 1971. V. 3. P. 45.
8. *Plummer H., Jennings B.R.* // *J. Chem. Phys.* 1969. V. 50. P. 1033.
9. *Fredericq E., Houssier C.* // *Electric dichroism and electric birefringence.* Oxford: Clarendon Press, 1973.
10. *Hagerman P.J.* // *Biopolymers.* 1981. V. 20. № 7. P. 1503.
11. *Цветков В.Н., Цветков Н.В.* // *Успехи химии.* 1993. Т. 62. № 9. С. 900.
12. *Spartakov A.A., Trusov A.A., Voitylov A.V., Voitylov V.V.* // *Molecular and Colloidal Electro-Optics* /Ed. by S.Stoylov and M.Stoimenova. London; New York: CRC Press, 2007. Ch.7.P.193.
13. *Войтылов А.В., Войтылов В.В., Спартак А.А., Трусов А.А.* // *Тр. междунар. конф. "Устойчивость и Процессы Управления."* / Под ред. Д.А. Овсянникова и Л.А. Петросяна. СПб: Изд-во СПбГУ, 2005. Т. 2. С. 1060.
14. *Борн М.* // *Оптика.* Харьков; Киев: Гостехиздат, 1937.
15. *Волькенштейн М.В.* // *Молекулярная оптика.* М.; Л.: Гослитиздат, 1951.
16. *Эскин В.Е.* // *Рассеяние света растворами полимеров.* М.: Наука. 1973.
17. *Heller W.* // *Revs Modern Phys.* 1959. V. 31. № 4. P. 1072.
18. *Heller W.* // *Revs Modern Phys.* 1942. V. 14. № 4. P. 390.
19. *Diesselhorst H., Freundlich H.* // *Phys. Z.* 1915. B. 16. S. 422.
20. *Diesselhorst H., Freundlich H.* // *Phys. Z.* 1916. B. 17. S. 117.
21. *Watanabe H., Morita A.* // *Adv. Chem. Phys.* 1984. V. 56. P. 255.
22. *Лезов А.В., Цветков Н.В., Трусов А.А., Цветков В.Н.* // *Докл. АН СССР.* 1989. Т. 305. № 3. С. 659
23. *Лезов А.В., Цветков Н.В., Трусов А.А., Цветков В.Н.* // *Докл. АН СССР.* 1989. Т. 308. № 1. С. 113.
24. *Лезов А.В., Цветков Н.В.* // *Высокомолек. соед. А.* 1990. Т. 32. № 1. С. 162.
25. *Лезов А.В., Коломиец И.П., Рюмцев Е.И., Бакеев К.Н., Шу Я. М., Зезин А.Б., Макнайт В.Дж., Кабанов В.А.* // *Высокомолек. соед. А.* 1995. Т. 37. № 11. С.1910.
26. *Полушина Г.Е., Лысенко Е.А., Рюмцев Е.И., Лезов А.В.* // *Высокомолек.соед. А.* 2004. Т. 46. № 5. С. 807.
27. *Trusov A., Voitylov V.* // *Electrooptics and Conductometry of Polydispers Systems.* New York: CRC Press, 1993.
28. *Trusov A.A., Voitylov V.V., Zernova T.Yu.* // *Colloids Surf. A.* 2002. V. 201. P. 31.
29. *Тихонов А.Н., Арсенин В.Я.* // *Методы решения некорректных задач.* М: Наука, 1979.
30. *Сизиков В.С.* // *Математические методы обработки результатов измерений.* СПб.: Политехника, 2001.
31. *Раифорт К.* // *Реконструкция изображений* / Под ред. Г. Старка. М.: Мир, 1992. С. 15.
32. *Pogorzelski W.* // *Integral Equations and their Applications.* London: Pergamon Press, 1966. V. 1.
33. *Тихонов А.Н., Гончарский А.В., Степанов В.В., Ягола А.Г.* // *Численные методы решения некорректных задач.* М.: Наука, 1990.
34. *Гончарский А.В., Черепашук А.М., Ягола А.Г.* // *Численные методы решения обратных задач астрофизики.* М.: Наука, 1978.
35. *Морозов В.А.* // *Журн. вычисл. математики и мат. физики.* 1973. Т. 13. № 5. С. 67.
36. *Hanke M.* // *J. Numer. Funct. Anal. Optim.* 1992. V. 13. P. 523.
37. *Amato U., Hughes W.* // *Inverse Probl.* 1991. V. 7. P. 15.
38. *Бабаджаниянц Л.К., Войтылов А.В.* // *Тр. XXXII науч. конф. студентов и аспирантов "Процессы управления и устойчивость"*. СПб., 2001. С. 15
39. *Babadzanz L., Voitylov A.* // *Colloids Surf. B.* 2007. V. 56. P. 121.
40. *Babadzanz L.K., Bregman M.L., Trusov A. A., Voitylov V.V.* // *Colloids Surf. A* 1999. V. 148. P. 29.
41. *Голуб Дж., Ван Лоун Ч.* // *Матричные вычисления.* М.: Мир, 1999.
42. *Voitylov V., Zernova T., Spartakov A., Trusov A.* // *Colloids Surf. A.* 2002. V. 209. P. 123.
43. *Сизиков В.С.* // *Устойчивые методы обработки результатов измерений.* СПб.: Специальная лит-ра, 1999.
44. *Корыткова Э.Н., Пивоварова Л.Н., Семенова О.Е., Дроздова И.А., Повинич В.Ф., Гусаров В.В.* // *Журн. неорган. химии.* 2007. Т. 52. С. 388.