

УДК 541.64:535.5:532.77

**ПРИМЕНЕНИЕ КВАЗИУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО РАЗМЕРАМ
В РАСТВОРАХ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Брагинская Т. Г., Клюбин В. В.

Рассматриваются вопросы, связанные с использованием метода квазиупругого светорассеяния для определения размеров полимеров в растворе. Описан способ перехода от экспериментально измеряемых спектров оптического смешения к функции распределения клубков макромолекул по размерам. Предложен алгоритм решения задачи, использующий метод регуляризации Тихонова и учитывающий положительность решения. Путем моделирования на ЭВМ получены функции распределения различного вида.

Спектроскопия оптического смешения, используемая для анализа распределения по размерам полидисперсных полимеров имеет существенные преимущества перед другими методами, поскольку не вносит возмущений в естественное состояние исследуемых образцов, обладает достаточно высокой чувствительностью и точностью, коротким временем измерения. Однако до сих пор в большинстве исследований из измеренных спектров вычисляются лишь средние значения размера и ширина распределения, что значительно снижает ценность метода. Цель настоящей работы — показать, как от экспериментально измеренных спектров оптического смешения с помощью соответствующей математической обработки данных можно перейти к функции распределения по размерам, характеризующей полидисперсную систему.

В спектрометрах оптического смешения регистрируется спектральный состав тока фотоумножителя; фототок возбуждается светом, рассеянным раствором полимера. Концентрация полимера в растворе должна быть достаточно мала, чтобы отсутствовало взаимодействие соседних макромолекул и выполнялось условие однократности процесса рассеяния света. Спектр флуктуаций интенсивности фототока в этом случае однозначно связан со спектром рассеянного света. Для раствора гомополимера спектр рассеянного света $I(f)$ представляет собой функцию Лоренца [1]

$$I(f) = z\Gamma^2 / (\Gamma^2 + f^2) \quad (1)$$

с полушириной $\Gamma = Dq^2$, зависящей от коэффициента диффузии макромолекул D и вектора рассеяния $q = 4\pi n \sin(\theta/2)/\lambda$, где λ — длина волны света, возбуждающего рассеяние, n — показатель преломления растворителя, θ — угол, под которым регистрируется рассеяние. Коэффициент диффузии макромолекулы связан с ее гидродинамическим радиусом R_r соотношением Стокса — Эйнштейна

$$D = kT / 6\pi\eta R_r \quad (2)$$

Из выражения (2) легко получается связь гидродинамического размера R_r с полушириной спектра рассеянного света

$$R_r = (kTq^2 / 6\pi\eta) \Gamma^{-1} \quad (3)$$

Для полидисперсного полимера спектр рассеянного света представляет

собой сумму лоренцевских составляющих

$$I(f) = \sum_{i=1}^N z_i \Gamma_i^2 / (\Gamma_i^2 + f^2), \quad (4)$$

где $z_i \Gamma_i$ — интенсивность компоненты спектра, соответствующей рассеянию макромолекулами размера R_{ri} .

Для полимерной молекулы в виде гауссовского клубка с радиусом инерции R_n интенсивность рассеянного света может быть записана как

$$z(\Gamma) \Gamma = M^2 g^*(R_n) F(R_n), \quad (5)$$

где $g^*(R_n)$ — число частиц, имеющих радиус инерции R_n и молекулярную массу M , $F(R_n)$ — формфактор статистического клубка, равный [2]

$$F(R_n) = 2/x^2 (e^{-x} + x - 1), \quad x = q^2 R_n^2$$

Среднеквадратичный радиус инерции статистического клубка R_n связан с измеряемым методом оптического смещения гидродинамическим радиусом R_r соотношением $R_r = 0,665 R_n$ [3]. Для узких фракций полимера из выражения (5) можно записать компоненты распределения макромолекул по размерам

$$g^*(R_{ri}) = z_i \Gamma_i / M^2 F(R_{ri}) \text{const} \quad (6)$$

ММ статистического клубка можно связать с гидродинамическим радиусом R_r , используя соотношение [3]

$$D_0^\theta = K_D M^{-0.5},$$

где D_0^θ — коэффициент диффузии в θ -точке полимера в растворе бесконечно малой концентрации, K_D — коэффициент, характеризующий данную систему полимер — растворитель; при вычислении распределения макромолекул по размерам значение коэффициента K_D не используется, поскольку определяются компоненты нормированного распределения

$$g(R_{ri}) = g_i = g^*(R_{ri}) / \sum_{k=1}^N g^*(R_{rk})$$

по формуле

$$g_i = B^{-1} z_i \Gamma_i / R_{ri}^4 F(R_{ri}) \quad (7)$$

Нормировочный множитель можно записать как

$$B = \sum_{k=1}^N z_k \Gamma_k / R_{rk}^4 F(R_{rk})$$

Таким образом, пользуясь формулами (3) и (7), можно перейти от распределения по полуширинам Γ_i компонент спектра оптического смещения к распределению макромолекул по размерам. Понятно, что на первом этапе решения задачи требуется определить спектральный состав рассеянного света, т. е. восстановить распределение спектра по полуширинам.

Решение этой задачи сводится к обращению интегрального уравнения Фредгольма первого рода, поэтому обратная задача спектроскопии оптического смещения является типичной некорректно поставленной задачей [4]. Долгое время считалось, что получить устойчивое решение такой задачи невозможно, поэтому экспериментаторы пытались обходить решение обратных задач, используя иные методы обработки наблюдаемых величин. В настоящее время в спектроскопии оптического смещения используется целый ряд методов. Наибольшее распространение получил метод подбора, в котором заранее выбирается класс функций, аппроксимирующих экспериментальные данные. В классе выбранных функций решается прямая задача, а неизвестные параметры отыскиваются по методу наименьших квадратов. Именно к этому типу решения относится аппроксимация экспериментального спектра одной или суммой двух лоренцевских кривых

и метод кумулянтов, гистограммный метод, а также задание искомой функции распределения по размерам, например в виде распределения Пирсона [1, 5]. К названному классу примыкает и метод квазирешения [6].

В последние годы развивается подход к решению обратной задачи корреляционной спектроскопии, использующий набор собственных функций экспоненциального ядра [7, 8]. Этот метод решения основан на использовании зависящего от шума экспериментальной кривой критерия разрешения собственных значений и может быть успешно использован при анализе корреляционных функций. Основным недостатком метода подбора является то, что он может быть применен лишь к ограниченному классу систем, для которых форма распределения заранее известна и требуется лишь определить его параметры. Методы, использованные в работах [6–8], рассматривают распределения общего вида, но их применение требует постоянного анализа вида распределения для определения момента появления неустойчивости решения; при этом не удается построить алгоритм, автоматически учитывающий погрешность каждого конкретного экспериментального спектра.

Такую возможность дает метод регуляризации, разработанный Тихоновым [4]. В работе применяли этот метод для численного решения обратной задачи спектроскопии оптического смешения при восстановлении интенсивностей компонент из наблюдаемого спектра. Представлены результаты машинных экспериментов, выполненных на ЭВМ БЭСМ-6.

При проведении машинных расчетов экспериментальные спектры моделировались в 50 точках f_i в виде суммы лоренцевских функций с полуширинами Γ_{kt} и амплитудами z_{kt} в условной полосе $1 \leq f_i \leq 50$ с разрешением, равным единице. Поскольку применение регуляризации приводит к некоторому сглаживанию решения, наиболее простыми для восстановления являются гладкие распределения, например куполообразные. Однокомпонентные и бимодальные распределения размываются и искажаются несколько сильнее, поэтому в качестве тестовых чаще всего использовались именно такие распределения, так как они наиболее чувствительны к любым изменениям в программе обработки. Исходный точный спектр задавался в виде набора интенсивностей I_{it} для частот f_i :

$$I_{it} = \sum_{k=1}^M z_{kt} \Gamma_{kt}^2 / (\Gamma_{kt}^2 + f_i^2) + \Phi_t \quad (8)$$

Постоянная Φ_t в формуле (8) представляет собой фоновую составляющую спектра. В экспериментальном спектре оптического смешения составляющая Φ является следствием дробового шума фотоприемника; в нее также вносит вклад рассеяние от молекул растворителя. В модельных спектрах шум с задавался датчиком случайных чисел с нормальным распределением. Как правило, величина шума выбиралась равной 0,01 от амплитуды сигнала. Это соответствует обычным условиям эксперимента, описанного в работе [9]. Исключение составляли случаи, когда задавались недостижимая в эксперименте точность, чтобы продемонстрировать сходимость приближенного решения к точному при уменьшении погрешности эксперимента.

Восстановление спектрального состава рассеянного света сводится к решению системы линейных алгебраических уравнений (8) относительно z_k в точках Γ_k по известным значениям I_i . На основании метода Тихонова была разработана программа СЛАУ для решения систем линейных алгебраических уравнений [10]. Для ее использования требуется задать M значений I_i , элементы матрицы, равные в данном случае $\Gamma_k^2 / (\Gamma_k^2 + f_i^2)$, и погрешность экспериментальных данных для нахождения параметра регуляризации α по невязке. Решение отыскивается в виде N компонент распределения z_k , причем $N \leq M$.

В результате счета по программе СЛАУ значения z_k могут получиться как положительными, так и отрицательными. Из физического смысла рассматриваемой задачи ясно, что составляющие спектра мощности фотото-

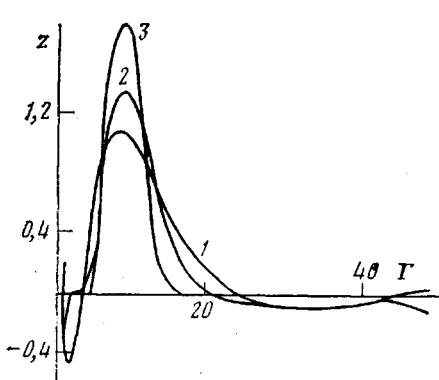


Рис. 1

Рис. 1. Восстановление заданного δ-образного распределения с $\Gamma_t=10$, $Z_t=10$, $\Phi_t=0$, $\sigma=1\%$ при последовательных входах в программу СЛАУ: 1 – первая итерация, 2 – вторая, 3 – четвертая

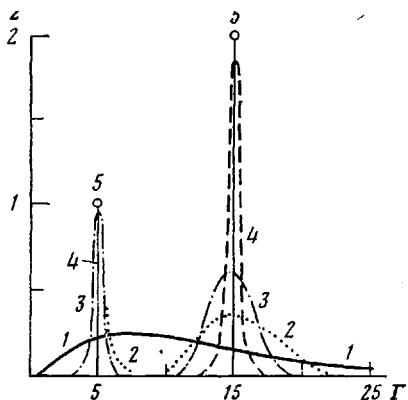


Рис. 2

Рис. 2. Восстановление бимодального распределения с $\Gamma_{1t}=5$, $\Gamma_{2t}=15$, $Z_{1t}=1$, $Z_{2t}=2$, $\Phi_t=0.1$. Погрешность σ исходных данных: 1 – 1, 2 – 0,1, 3 – 0,01, 4 – 0,001, 5 – 0,0001% (точки – восстановленные значения)

ка не должны быть отрицательными. В связи с этим ограничением находили решение при условии $z_k \geq 0$, $k=1, \dots, N$.

Применение этого условия при нахождении компонент z_k с помощью процедуры регуляризации вполне допустимо [4]. Чтобы учесть положительность решения, использовали программу СЛАУ с некоторыми дополнениями. Если после первого входа в программу какие-либо компоненты решения получались отрицательными, то соответствующие им узлы решения исключались из дальнейшего рассмотрения, а компоненты приравнивались нулю; для нового набора узлов решения снова определялись параметр регуляризации α и компоненты решения z_k . Из полученного решения вновь исключались отрицательные компоненты, и эта процедура прекращалась, когда все компоненты решения оказывались положительными. Такой алгоритм решения на первом шаге определяет область нахождения решения, а при последующих шагах производит его локализацию, постепенно уточняя в зависимости от погрешности задания исходных данных. Решение системы уравнений (8) отыскивалось в узлах, совпадающих с узлами задания экспериментальных данных. Совпадение узлов левой и правой частей системы уравнений не является обязательным, программа позволяет свободно смещать сетку решения относительно сетки исходных данных, изменять ее масштаб, задавать сетку с неравномерным шагом. В данной работе приведены только данные для случая, когда решение отыскивалось в виде набора из 50 компонент, соответствующих значениям Γ от 1 до 49. Алгоритм программы обработки построен так, что фоновая составляющая естественно входит в систему уравнений (8). Для этого вносится пятидесятичная компонента решения, для которой величина Γ_0 существенно превышает максимальную частоту используемого спектрального диапазона [11].

Работа такого алгоритма нахождения решения представлена на рис. 1. Экспериментальный спектр в данном случае моделировался в виде функции Лоренца с полушириной $\Gamma_t=10$. Шум спектральной кривой составлял 1% от амплитуды сигнала в каждой точке f_i . Как видно, после первого входа в программу СЛАУ часть компонент решения оказывается отрицательной, для получения окончательного решения потребовалось 4 раза входить в программу СЛАУ. В результате процедуры счета решение существенно приблизилось к заданной δ-функции по сравнению с результатом счета непосредственно по программе СЛАУ. Уширение восстановленной функции распределения сильно зависит от точности задания исходных данных. Для результата, приведенного на рис. 1, найденное решение содержит 11 компонент вместо одной заданной. При шуме спек-

центральной кривой 0,002% решение находится за семь входов в программу СЛАУ и содержит всего три положительные компоненты, причем интенсивность боковых сателлитов составляет не более 2% от центральной компоненты [11].

Для δ-образных распределений качество восстановленного решения оценивалось по трем параметрам: 1) отклонению среднего значения полу-

ширины восстановленного распределения $\bar{\Gamma} = \sum_{i=1}^N z_i \Gamma_i / \sum_{i=1}^N z_i$ от полуширины заданной лоренцевской функции $\Gamma_t: D\Gamma = (\Gamma_t - \bar{\Gamma}) / \Gamma_t$; 2) полуширине восстановленного распределения $(\Delta\Gamma)^2 = \sum_{i=1}^N z_i (\Gamma_i - \bar{\Gamma})^2 / \sum_{i=1}^N z_i$; 3) точно-

сти восстановления фона $D\Phi = (\Phi_t - \Phi) / \Phi_t$.

В табл. 1 приведены результаты восстановления заданной лоренцевской функции для различных соотношений полуширины Γ_t и максимальной частоты используемого спектрального диапазона Ω . По мере уменьшения шума σ найденные значения $\bar{\Gamma}$ и величина фона Φ приближаются к заданному уровню, а размытое для больших значений σ распределение сужается до одной линии. Характерным свойством использованного алгоритма является замедленный выход решения на точное для больших величин Γ_t/Ω . Дело в том, что при одной и той же величине σ для достаточно широких лоренцевских кривых абсолютная погрешность $D\Gamma_i$ задания высокочастотной части спектральной кривой оказывается выше, чем для узких кривых. Для получения устойчивого решения в этом случае требуется более сильное сглаживание, восстановленное распределение уширяется. Величину $\Delta\Gamma$ можно рассматривать как «аппаратную функцию» метода вычисления, она показывает, как уширяется бесконечно узкая линия при прохождении через данный алгоритм обработки спектров. Из табл. 1 видно, что по мере уменьшения погрешности исходных данных параметры восстановленного приближенного решения сходятся к точным.

Если на входе в программу обработки задается распределение в виде суммы двух δ-функций, то из-за конечной ширины аппаратной функции метода компоненты восстановленного распределения могут оказаться неразрешенными. На рис. 2 показано, как трансформируется при обработке

Таблица 1

Параметры восстановленных распределений в зависимости от соотношения Γ/Ω при разных σ

σ, %	Параметр	Значения параметра при соотношении Γ/Ω					
		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
1	$D\Gamma, \%$	0,5	3,5	2,3	10,3	15,5	12,0
	$\Delta\Gamma$	1,48	3,00	5,42	7,84	9,65	9,76
	$D\Phi, \%$	4,0	10,0	7,0	37,4	73,7	64,0
0,1	$D\Gamma, \%$	0,3	0,35	0,47	0,58	1,04	0,86
	$\Delta\Gamma$	0,41	1,22	1,44	1,63	2,85	3,43
	$D\Phi, \%$	1,37	3,23	2,03	2,50	5,30	9,0
0,01	$D\Gamma, \%$	0,07	0,10	0,12	0,20	0,32	0,50
	$\Delta\Gamma$	0,18	0,35	0,56	0,88	1,29	1,81
	$D\Phi, \%$	0,18	0,33	0,52	0,97	1,72	3,02
0,001	$D\Gamma, \%$	0,0001	0,003	0,002	0,001	0,02	0,04
	$\Delta\Gamma$	0,01	0,09	0,45	0,28	0,39	0,53
	$D\Phi, \%$	0,02	0,05	0,01	0,01	0,03	0,11
0,0001	$D\Gamma, \%$	0	0	0	0	0	0
	$\Delta\Gamma$	0	0	0	0	0	0
	$D\Phi, \%$	0,11	0,14	0,17	0,20	0,08	0,27

Рис. 3. Влияние неправильного задания погрешности исходных данных на параметры восстановленного распределения. Исходное распределение — б-функция с $\Gamma_r=10$, $z_r=1$, $\Phi_r=0,1$, $\sigma=1\%$. Разброс для каждой точки получен из воспроизводимости распределений, восстановленных для пяти генераций случайного шума

Рис. 4. Пример восстановления бимодального распределения: а: 1 — заданная кривая, 2 — распределение, восстановленное без сглаживания исходной спектральной кривой, 3 — распределение, восстановленное из сглаженной кривой. Исходная спектральная кривая (б) имела шум $\sigma=0,5\%$

Рис. 5. Восстановление гауссовых распределений различной ширины. Шум $\sigma=0,5\%$, исходные кривые сглажены: 1 — заданные распределения, 2 — восстановленные

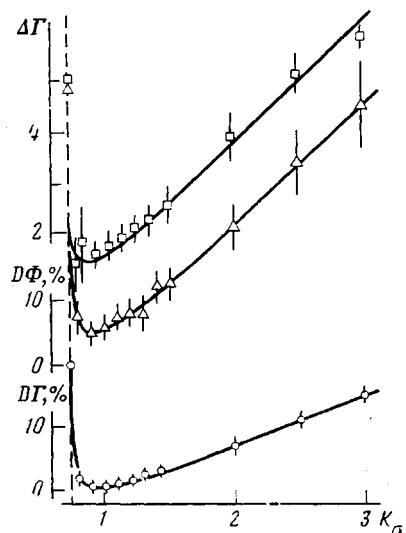


Рис. 3

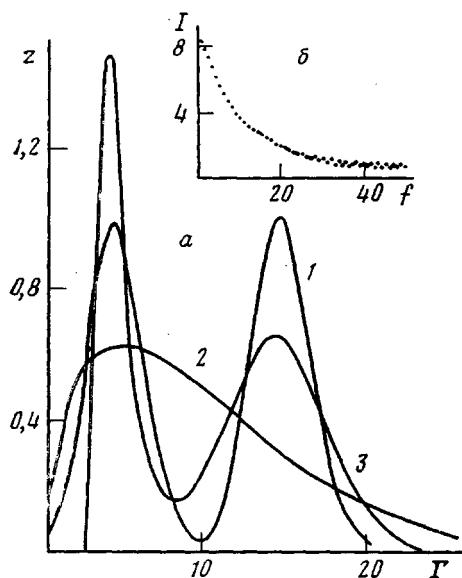


Рис. 4

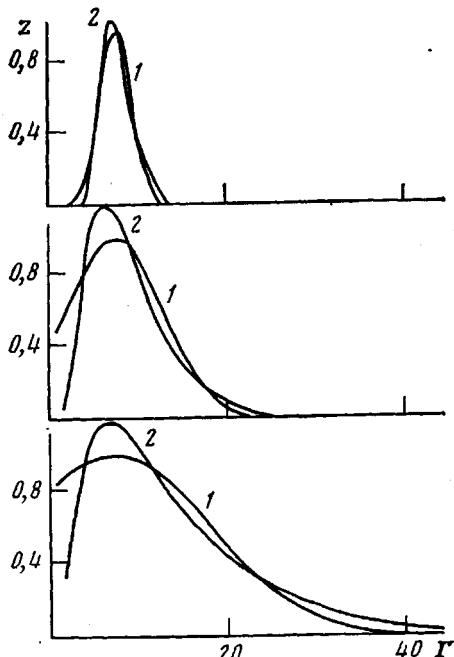


Рис. 5

бимодальное распределение. По мере увеличения точности задания исходных данных восстановленное распределение приближается к точному. При погрешности 0,0001% программа практически точно восстанавливает заданное распределение.

Во всех рассмотренных примерах параметр регуляризации α определялся на основании погрешности задания экспериментальной кривой. В то время как для машинных экспериментов уровень шума хорошо известен, в реальных физических экспериментах, особенно при одиночных измерениях, часто бывает трудно с достаточной точностью оценить уровень погрешности спектральной кривой. Поэтому очень важно выяснить, как влияет неточность задания ошибок экспериментальных данных на приближенное решение.

Проведенные эксперименты [11] показали высокую чувствительность метода обработки к заданию погрешности исходных данных. При завы-

шении уровня погрешности из-за ухудшения разрешения утрачивается часть информации, содержащейся в спектре; при занижении ошибок решение может получиться неустойчивым. Поэтому при обработке экспериментальных спектров очень важна правильная, с точностью 15–20%, оценка погрешности измерений (рис. 3). Если же произвести точную оценку трудно, можно использовать следующий путь решения задачи. Для начального расчета выбирается заведомо завышенная величина ошибки, находится приближенное решение $z^{(1)}$ и вычисляется значение невязки при этих условиях. Затем величина задаваемой ошибки уменьшается, повторяется процедура вычисления приближенного решения $z^{(2)}$ и новой невязки. Это повторяется до тех пор, пока не будет достигнуто минимальное значение невязки. Полученное при этом решение будет наилучшим

Таблица 2

Изменение параметров восстановленного распределения до и после сглаживания спектральной кривой

Способ задания	K_σ	Γ	$\Delta\Gamma$	Φ	α	Число компонент $z_i > 0$
Исходные данные	$\sigma=1\%$	40,0	0	1,0	—	1
До сглаживания	1,05	40,58	41,6	0,898	$3,52 \cdot 10^{-3}$	16
После сглаживания	0,35	40,76	5,3	0,964	$4,24 \cdot 10^{-4}$	7

для данного экспериментального спектра. Интересно отметить, что программа допускает некоторое занижение величины ошибок, используемых при вычислениях, по отношению к действительным ошибкам спектра. Ошибки в ряде случаев задавались равными K_σ , где $K_\sigma=0,8–0,9$, и при этом получалось правильное устойчивое решение (рис. 3).

Из проведенных модельных экспериментов следует, что для получения достаточно подробных сведений о характере распределения экспериментальный спектр должен иметь уровень шума $\sigma \approx 0,1–0,5\%$, тогда как реальные спектры часто имеют $\sigma \approx 1–1,5\%$. Для уменьшения статистического разброса экспериментальных точек и улучшения качества восстановленного распределения можно провести предварительную статистическую обработку экспериментальных данных. Уменьшить дисперсию случайных ошибок позволяет применение сглаживающего сплайна [12] или сглаживание полиномами по методу наименьших квадратов [13].

В настоящей работе использовали простую процедуру сглаживания, предложенную в работе [14]. Применили взвешивание каждой точки с двумя соседними, а возникающее при этом уменьшение числа точек компенсируется частичным перекрыванием последовательных интервалов. Процедуру сглаживания можно применять повторно, при этом разброс точек несколько уменьшается. В табл. 2 показано, как меняются параметры решения в результате использования предварительного сглаживания. На рис. 4 дан пример восстановления бимодального распределения из предварительно сглаженного спектра, а также из спектра, не подвергавшегося предварительному сглаживанию. Видно, что сглаживание позволяет получить решение, существенно приближенное к заданному. На рис. 5 приводятся примеры восстановления заданных куполообразных распределений. Как видно, и в этом случае общий характер заданных распределений передается достаточно хорошо.

Рассмотренный метод численного решения обратной задачи спектроскопии оптического смешения позволил построить программу обработки экспериментальных спектров, с помощью которой из наблюдаемых спектров оптического смешения можно получить функцию распределения частиц по размерам. Программа была применена для анализа изменения дисперсного состава частиц в процессе эмульсионной полимеризации латексов [15].

Литература

1. Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов/Под ред. Камминса Г., Пайка Э. М. М.: Мир, 1978. 584 с.
2. Цветков В. Н., Эскин В. Б., Френкель С. Я. Структура молекул в растворе. М.: Наука, 1964. 719 с.
3. Chong Meng Kok, Rudin A. Macromolec. Chem. Rapid Commun., 1981, № 2, p. 655.
4. Тихонов А. Н., Арсенин В. Я. Методы решения некорректных задач М.: Наука, 1979. 285 с.
5. Chu B., Gulari E., Gulari E. Phys. Scripta, 1979, v. 19, № 4, p. 476.
6. Braginskaya T. G., Dobitchin P. D., Ivanova M. A., Klyubin V. V., Lomakin A. V., Noskin V. A., Shmelev G. E., Tolpina S. P. Phys. Scripta, 1983, v. 28, № 1, p. 73.
7. Provencher S. V. J. Chem. Phys., 1976, v. 64, № 2, p. 2772.
8. Ostrovsky N., Sornette D., Parker P., Pike E. R. Optica Acta, 1981, v. 28, № 8, p. 1059.
9. Клюбин В. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ЛИЯФ АН СССР, 1980. 192 с.
10. Куру Э. М., Меченов А. С. Стандартная программа решения линейных уравнений Фредгольма первого рода методом регуляризации.—М., 1971. 54 с. (Препринт/ВЦ МГУ).
11. Брагинская Т. Г., Клюбин В. В. Решение обратной задачи спектроскопии оптического смешения методом регуляризации Тихонова.—Л., 1983. 60 с. (Препринт/ЛИЯФ АН СССР).
12. Алберг Дж., Нильсон Э., Уолш Дж. Теория сплайнов и ее приложения. М.: Мир, 1972. 316 с.
13. Мильн В. Э. Численный анализ. М.: Изд-во иностр. лит., 1951. 292 с.
14. Феррейра Е. П., Волошек П. Я. В кн.: Матер. междунар. конф. по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955). М.: Физматгиз, 1958, т. 2, с. 147.
15. Клюбин В. В., Брагинская Т. Г., Сахарова Н. А., Чечик О. С. В кн.: Каучуки эмульсионной полимеризации. М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1983, с. 9.

Ленинградский институт ядерной физики
им. Б. П. Константинова АН СССР

Поступила в редакцию
3.X.1984

APPLICATION OF QUASI-ELASTIC LIGHT SCATTERING FOR DETERMINATION OF THE FUNCTION OF SIZE DISTRIBUTION IN SOLUTIONS OF POLYDISPERSE POLYMERS

Braginskaya T. G., Klyubin V. V.

Summary

The method of quasi-elastic light scattering has been used for determination of dimensions of macromolecules in solution. The transition from experimentally measured spectra of optical mixing to the function of size distribution of macromolecular coils is described. The algorithm of solution of this problem is proposed using the Tikhonov method of regularization and taking into account the positivity of the solution. Various distribution functions are obtained based on the spectra simulated with computer.