

ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДИХРОИЧНЫХ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ, УЧИТЫВАЮЩЕЙ ИХ КОЭФФИЦИЕНТЫ ОСЛАБЛЕНИЯ СВЕТА

В. В. Войтылов, А. А. Спартакос и А. А. Трусов

Оптические методы исследования многообразных коллоидных систем, которые связаны с изучением изменения интенсивности плоскополяризованного света, проходящего сквозь систему ориентированных коллоидных частиц [1-5] (как правило, субмикронного размера), обладающую консервативным дихроизмом, позволяют решать ряд важных вопросов физики коллоидов. Сюда, в первую очередь, следует отнести изучение электрических характеристик частиц, таких как постоянный и наведенный дипольные моменты, а также определение функции $\varphi(r)$ распределения частиц по размерам. Однако строгое решение этих задач с помощью оптических методов связано с необходимостью знать функцию $f(r)$ распределения частиц по размерам с «дихроическим весом», отражающую индивидуальные оптические свойства коллоидных частиц, т. е. вклад, вносимый отдельными частицами в общую картину наблюдаемого на опыте электрооптического эффекта [6-8].

В настоящей публикации кратко излагается теория электрооптического метода определения функции $f(r)$ и приводятся экспериментальные результаты, полученные при исследовании нескольких коллоидных систем. Пусть система коллоидных частиц помещена в поле электрических прямоугольных импульсов второго рода [9], действие которых на электрический дипольный момент частиц периодически приводит последние в состояние насыщенной ориентации, которая затем сменяется релаксацией их ориентации. Плоскополяризованный свет, проходящий сквозь систему дихроичных коллоидных частиц, становится модулированным и его интенсивность изменяется в зависимости от состояния ориентации частиц.

Если вращательная диффузия коллоидных частиц возникает из состояния их насыщенной ориентации в поле, то наблюдаемый на опыте оптический эффект $N(t) = \ln(I_{\perp}(t)/I_{\parallel}(t))$, обусловленный изменением во времени интенсивности поляризованного света, будет [8]

$$N(t) = \frac{\Delta k}{2} \int_0^{\pi} (3 \cos^2 \theta - 1) F(\theta, t) \sin \theta d\theta. \quad (1)$$

Здесь $I_{\perp}(t)$ и $I_{\parallel}(t)$ — интенсивности прошедшего сквозь коллоид света, поляризованного перпендикулярно и параллельно ориентирующему полю, $\Delta k = k_{\perp}(r) - k_{\parallel}(r)$ — «дихроический вес», определяемый разностью коэффициентов ослабления частицы размером r соответственно вдоль и поперек длинной оси, $F(\theta, t)$ — функция распределения осей частиц по углам θ между направлением длинной оси частицы и направлением внешнего поля. Выражение (1) можно представить в виде [10]

$$N(t) = \Delta k e^{-6Dt}, \quad (2)$$

где D — константа вращательной диффузии.

Обобщение (2) на случай полидисперсной системы дает

$$N(t) = \int_0^a f(r) e^{-6D(r)t} dr, \quad (3)$$

где $f(r) = \Delta k \varphi(r)$, a — размер наибольшей частицы. Зависимость $N(t)$ может быть найдена экспериментально [1], тогда искомую функцию $f(r)$ следует найти из уравнения (3).

Будем искать решение уравнения (3) в пространстве непрерывных гладких функций с метрикой, определяемой формулой

$$\|f_1 - f_2\| = \left\{ \int_0^a \left[(f_1 - f_2)^2 + \left(\frac{df_1}{dr} - \frac{df_2}{dr} \right)^2 \right] dr \right\}^{1/2}. \quad (4)$$

Функции f_1 и f_2 — элементы пространства W_2^1 , что позволяет перенести задачу (3) из класса некорректных в класс условнокорректных [11]. Для решения уравнения (3) будем использовать метод регуляризации. Согласно теории этого метода, нахождение решения $f(r)$ может быть сведено к определению минимума стабилизирующего функционала. Полагаем, что $f(0) = f(a) = 0$. В этом случае решение уравнения (3) сводится к решению интегродифференциального уравнения [11]

$$\int_0^a K(r, \rho) f(\rho) d\rho - \alpha \left[\frac{d^2}{dr^2} f(r) - f(r) \right] = b(r), \quad (5)$$

где

$$K(r, \rho) = \frac{1}{6 [D(r) + D(\rho)]} (1 - \exp \{-6 [D(\rho) + D(r)] t_0\}),$$

$$b(r) = \int_0^{t_0} N(t) e^{-6D(r)t} dt,$$

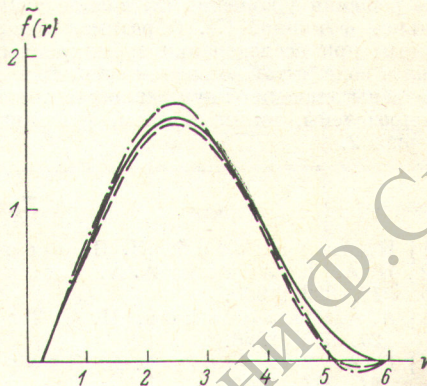


Рис. 1. Функция $\tilde{f}(r)$, определенная методом регуляризации.

Сплошная кривая — истинная функция $f(r)$, дтриховая кривая — $\tilde{f}(r)$, определенная при 5% погрешности зависимости $N(t)$, штрих-пунктирная кривая — $\tilde{f}(r)$, определенная при 10% погрешности зависимости $N(t)$.

α — неизвестный параметр, t_0 определяет промежуток времени $[0, t_0]$, в течение которого определяется экспериментально $N(t)$. Параметр α следует определить из уравнения

$$\int_0^{t_0} \left[\int_0^a e^{-6D(r)t} f^\alpha(r) dr - N(t) \right]^2 dt = (\delta N)^2, \quad (6)$$

где $(\delta N)^2$ — экспериментальная погрешность, определяемая численным интегрированием дисперсии N на временном интервале $[0, t_0]$. Для нахождения функции

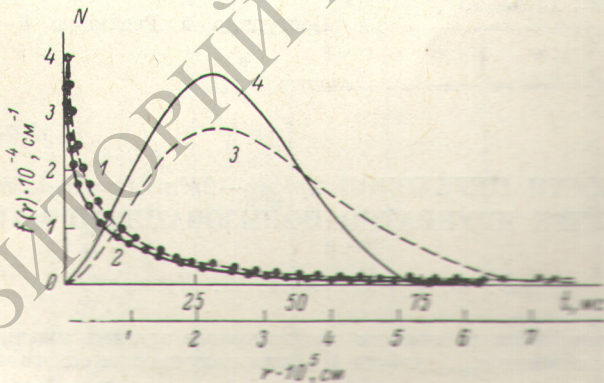


Рис. 2. Зависимости $f(r)$ и $N(t)$ для экспериментально исследованных дисперсных систем.

1, 2 — зависимости $N(t)$ для частиц антраценобензина и графита в воде соответственно; 3, 4 — зависимости $f(r)$ соответственно для тех же частиц.

$f(r)$ достаточно заменить уравнение (5) системой линейных алгебраических уравнений, сравнительно просто решаемых на ЭВМ при различных значениях параметра α . Искомое решение $f(r)$ следует выбрать таким, чтобы оно удовлетворяло равенству (6). Корректность использования метода регуляризации для нахождения $f(r)$ в выбранном нами пространстве функций может быть обоснована результатами, получаемыми при моделировании эксперимента. В качестве модельной функции нами была выбрана зависимость

$$\tilde{f}(r) = \begin{cases} (r-r_0) e^{-\left(\frac{r-r_0}{s}\right)^3} & \text{при } r \gg r_0, \\ 0 & \text{при } r < r_0 \end{cases} \quad (7)$$

($r_0 = 0.25$ и $s = 3.25$).

Очевидно, что зависимость $N(t)$ для приведенной модельной функции будет получена при подстановке (7) в (3), при этом для упрощения полагалось, что $D=1/r^3$. (Для реальных коллоидных частиц зависимость $D(r)$ отличается от выбранной только постоянным множителем). Моделирование погрешности эксперимента было осуществлено сложением зависимости $N(t)$ со случайной функцией.

На рис. 1 приведены результаты, полученные при решении уравнения (3) методом регуляризации. Расчеты были выполнены для значений $N(t)$, квадратный корень дисперсии которой составлял 5 и 10% от ее величины. Как видно из рис. 1, полученные решения уравнений (3) вполне удовлетворительно согласуются с выбранной модельной функцией (7). Обратимся теперь к экспериментальным результатам, полученным при исследовании субмикронных кристаллических частиц анизилиденбензида в воде, а также водной суспензии графита. Для исследованных коллоидов были измерены значения интенсивностей света $I_{\parallel}(t)$ и $I_{\perp}(t)$, построены зависимости $N(t)$ и определены, таким образом, функции $f(r)$. Полученные результаты представлены на рис. 2.

Литература

- [1] Н. А. Толстой, П. П. Феофилов. ДАН СССР, 66, 617, 1949.
- [2] Н. А. Толстой, А. А. Спартакос, А. А. Трусов. Опт. и спектр., 19, 826, 1965.
- [3] А. А. Спартакос, Н. А. Толстой, А. А. Трусов. Опт. и спектр., 20, 535, 1966.
- [4] Н. А. Толстой, А. А. Спартакос, А. А. Трусов. Опт. и спектр., 21, 771, 1966.
- [5] Н. А. Толстой, А. А. Спартакос, Г. И. Хилько. Коллоид. ж., 22, 705, 1960.
- [6] Н. А. Толстой, Э. Л. Китаница, А. А. Трусов, Е. В. Рудакова, А. А. Спартакос. Коллоид. ж., 35, 497, 1973.
- [7] Н. А. Толстой, В. В. Войтылов, Е. В. Рудакова, А. А. Спартакос, А. А. Трусов. Коллоид. ж., 37, 306, 1975.
- [8] В. В. Войтылов, А. А. Трусов. Коллоид. ж., 39, 258, 1977.
- [9] Н. А. Толстой, А. А. Спартакос, А. А. Трусов. Коллоид. ж., 29, 584, 1967.
- [10] М. А. Леонтович. Статистическая физика, 242. ОГИЗ, М., 1944.
- [11] А. Н. Тихонов, В. Я. Арсенин. Методы решения некорректных задач. «Наука», М., 1974.

Поступило в Редакцию 6 июля 1977 г.

УДК 539.184 : 546.46-128

ВЕРОЯТНОСТИ ПЕРЕХОДОВ $2p^5 np - 2p^5 ms$ ($n=3, 4$; $m=3, 4, 5$) В СПЕКТРЕ ДВУКРАТНО ИОНИЗОВАННОГО МАГНИЯ

П. Ф. Груздев и А. В. Логинов

Ранее [1] нами были рассчитаны радиационные времена жизни τ_{92} уровней спектра Mg III. Значения $\tau_{\text{расч.}}$ работы [1] были получены на основе метода промежуточной схемы связи как в одно-, так и многоконфигурационном приближениях с использованием функций Хартри—Фока. Расчет показал, что влияние наложения конфигураций в случае иона Mg III незначительно — величины τ , полученные в одно и многоконфигурационном приближениях близки друг к другу. В недавней работе Андерсена с сотрудниками [2] методом луч-фольговой спектроскопии получены $\tau_{\text{эсп.}}$ для уровней $2p^3 3p$ Mg III. Эксперимент очень хорошо подтверждает $\tau_{\text{расч.}}$ [1] для этих уровней. Мы считаем, что и для большинства остальных уровней спектра Mg III $\tau_{\text{расч.}}$ [1] будут хорошо соответствовать надежным значениям $\tau_{\text{эсп.}}$.

Получить достоверные теоретические значения вероятностей переходов с такой же точностью значительно сложнее. Это обусловлено тем, что радиационное время жизни уровня, определяемое через обратную величину суммарной вероятности переходов с этого уровня, мало чувствительно к погрешности вычисления вероятностей слабых переходов. Чтобы получить надежные значения вероятностей для всей совокупности переходов между двумя конфигурациями необходимо знать волновые функции для этих конфигураций с высокой точностью. Как показал опыт работы по определению