

01

Определение размеров коллоидных частиц при помощи метода динамического рассеяния света

© К.Г. Куликов,¹ Т.В. Кошлан²

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251 Санкт-Петербург, Россия.

² Санкт-Петербургский государственный университет, 199034 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: kulikov_kg@hotmail.ru

(Поступило в Редакцию 25 марта 2015 г.)

Описаны функции распределения по размерам для коллоидных частиц, полученные при помощи метода динамического рассеяния света как для случая поляризованной компоненты, так и для случая деполаризованной компоненты. На основе электронно-микроскопического исследования коллоидных частиц построены гистограммы распределения частиц по размерам. Проведенный численный анализ показал хорошее согласие между экспериментально и теоретически полученными распределениями по размерам. Вывод функции распределения по размерам базировался на решении соответствующих интегральных уравнений методом регуляризации по Тихонову.

Введение

На современном этапе развития естественнонаучных и технических дисциплин большое значение имеют исследования дисперсных систем, частицы которых обладают размерами в диапазоне от нескольких единиц до нескольких тысяч нанометров. В большинстве таких систем частицы имеют неодинаковые электрические заряды, размеры и иные электрические характеристики, т.е. имеется распределение частиц по их геометрическим, электрическим параметрам. Свойства систем существенно зависят от вида этих распределений, что делает актуальным их изучение. Решение задачи детального изучения свойств дисперсных систем, в частности коллоидов, возможно лишь при совместном использовании математических, физических и химических методов исследования.

Цель настоящей работы состоит в разработке математической модели для определения размеров частиц в суспензии по результатам, полученным при помощи метода динамического рассеяния света (ДРС) на коллоидных частицах в растворах, и получении наилучшего результата на модельных полидисперсных растворах. Измерения методом ДРС проводились с помощью спектрометра Photocor complex.

Работа состоит из нескольких частей. Первая часть посвящена методу динамического рассеяния света, который широко используется в исследованиях полидисперсных растворов. Вторая часть посвящена постановке и описанию эксперимента. В ней рассматриваются, в частности, вопросы исследования деполаризованной и поляризованной компонент рассеянного света, приводится вывод интегральных уравнений Фредгольма первого рода для определения функции распределения по размерам для коллоидных частиц, как для случая поляризованной компоненты, так и для случая деполаризованной компоненты рассеянного света на основе

полученной методом ДРС автокорреляционной функции. В третьей части рассматривается применение метода регуляризации Тихонова к решению полученных интегральных уравнений.

1. Динамическое светорассеяние

Метод ДРС широко используется при исследованиях полидисперсных растворов. Его применяют в физике, химии, биологии и других областях науки. Метод динамического рассеяния света имеет несколько преимуществ: длительность эксперимента невелика, требуются скромные затраты на его проведение, имеется возможность анализа данных, содержащих широкий диапазон распределений для частиц различных молекулярных масс.

Отметим, что применять теорию динамического светорассеяния следует при малых концентрациях частиц, когда расстояния между ними значительно превышают их размеры, и можно пренебречь эффектами вторичного рассеяния света.

Принцип измерения размеров частиц основан на измерении и анализе флуктуаций интенсивности рассеянного света в объеме, содержащем коллоидные частицы в растворе, в разные моменты времени. Флуктуации интенсивности рассеянного света возникают из-за неоднородности среды. Благодаря случайному движению частиц, вызванному нескомпенсированными толчками молекул раствора, интенсивность света осциллирует относительно своего среднего значения. По частоте этих осцилляций можно получить информацию о коэффициенте диффузии коллоидных частиц, который, в свою очередь, зависит от размеров частиц.

В этом случае временная автокорреляционная функция интенсивности рассеяния определяет характерные масштабы промежутков времени, на которых движение рассеивающих центров скоррелировано, т.е. зависит от

их положения в предыдущие моменты времени. Для наблюдения временных корреляций рассеянного излучения необходимо использовать именно лазерное излучение, которое является когерентным и монохроматичным. При этом размер исследуемых объектов сопоставим с длиной световой волны, для более мелких частиц падающий свет рассеивается равномерно по всем направлениям. В этом случае мерой корреляции флуктуации интенсивности является автокорреляционная функция. Следует отметить, что метод динамического рассеяния света — это метод исследования структуры и динамики жидких сред, основанный на анализе временной автокорреляционной функции флуктуации интенсивности рассеянного излучения. При дальнейшей обработке становится возможным получение искомого распределения размеров частиц.

Согласно [1], введем в рассмотрение нормированную автокорреляционную функцию интенсивности светорассеяния

$$g^{(2)}(q, \tau) = \frac{\langle I_s(q, 0)I_s(q, \tau) \rangle}{\langle I_s(q) \rangle^2}, \quad (1)$$

и нормированную автокорреляционную функцию поля рассеянного света для последующего нахождения необходимых величин (таких как размер и диаметр частиц, их коэффициенты вращательной и поступательной диффузии) [1,2].

$$|g^{(1)}(q, \tau)| = \frac{\langle E_s(q, 0)E_s^*(q, \tau) \rangle}{\langle |E_s(q)|^2 \rangle},$$

где скобки $\langle \rangle$ означают усреднение по всему ансамблю частиц, q — определяется следующим образом [3]:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \left[\frac{\theta}{2} \right], \quad (2)$$

где λ — длина волны, θ — угол рассеяния.

Тогда нормированная автокорреляционная функция интенсивности светорассеяния (измеряемая величина) связана с автокорреляционной функцией поля через уравнение Зигерта [4]

$$g^{(2)}(q, \tau) = A \left(1 + \beta |g^{(1)}(q, \tau)|^2 \right), \quad (3)$$

где β — фактор когерентности, зависящий от лазерного пучка и настроек инструментальной оптики, A — константа, равная единице.

При проведении эксперимента по динамическому рассеянию значение коэффициента β может быть принято равным 0.7.

При прохождении лазерного луча через исследуемую жидкость, содержащую взвешенные дисперсные частицы, часть света рассеивается на флуктуациях концентрации числа частиц, которые участвуют в броуновском движении.

В соответствии с гипотезой Онзагера, релаксация микроскопических флуктуаций концентрации к равновесному состоянию может быть описана первым законом

Фика (уравнение диффузии). В этом случае автокорреляционная функция интенсивности рассеяния света экспоненциально затухает во времени, и характерное время релаксации однозначно связано с коэффициентом диффузии частиц.

В простейшем случае монодисперсного раствора, содержащего невзаимодействующие сферические частицы одного размера, можно показать, что спектр мощности фототока представляет собой лоренцеву кривую [5] с полушириной Γ , а корреляционная функция интенсивности — экспоненту с временем релаксации T_c .

Тогда, согласно [1,4,5], нормированная автокорреляционная функция поля рассеянного света будет иметь вид

$$g^{(1)}(q, \tau) = \exp(-\Gamma\tau). \quad (4)$$

При этом коэффициент Γ связан с физическими параметрами среды как [6]

$$\Gamma = \frac{1}{T_c} = Dq^2, \quad (5)$$

где D — коэффициент диффузии, q — определяется выражением (2).

В случае полидисперсных растворов, когда размеры частиц различаются, спектр фототока представляет собой непрерывное множество (интеграл) лоренцевых кривых с разными полуширинами. Следовательно, для нахождения распределения частиц по размерам (коэффициентам диффузии) необходимо решать обратную спектральную задачу в виде интегрального уравнения следующего вида [5,6]:

$$g^{(1)}(q, \tau) = \int_0^\infty F(\Gamma) \exp(-\Gamma\tau) d\Gamma. \quad (6)$$

Интегральное уравнение (6) формирует основной принцип обработки данных в методе ДРС.

Движение коллоидных частиц в жидкости, согласно закону Стокса–Эйнштейна, может быть описано через коэффициенты поступательной и вращательной диффузий, причем последний обусловлен вращательным действием броуновского движения. Таким образом, имеем [1,5]:

$$D_t = \frac{kT}{6\pi\nu r}, \quad (7)$$

$$D_r = \frac{kT}{8\pi\nu r^3}, \quad (8)$$

где D_t — коэффициент поступательной диффузии, D_r — коэффициенты вращательной диффузии, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, ν — вязкость раствора, r — гидродинамический радиус частицы.

2. Техника эксперимента

В качестве исследуемых образцов были выбраны водные коллоиды частиц алмаза. Отметим, что частицы алмаза получены синтетическим промышленным методом и имеют поликристаллическую структуру и неправильную форму.

При приготовлении образцов для исследования порошков алмазов взвешивался, а затем размешивался в воде. Полученная таким образом, полидисперсная система подвергалась ультразвуковой обработке. Получение коллоидов необходимой концентрации производилось разбавлением более концентрированных систем. Исследуемые частицы различались по геометрическим характеристикам.

В качестве дисперсионной среды была выбрана дистиллированная вода, которая в дальнейшем очищалась от пыли, искажающей результаты рассеяния, при помощи обратноосмотической мембраны с размерами пор 200 nm. Многократное пропускание воды через такую мембрану позволило получать коллоиды, практически не содержащие пыли. Зная распределение частиц по размерам и плотность алмаза, можно путем разбавления легко добиться необходимой расчетной концентрации частиц в исследуемой системе. Мы исследовали коллоидную систему с концентрацией частиц 0.0266 mg/ml. Так как коллоиды относятся к термодинамически неустойчивым системам и образуют со временем агрегаты, перед исследованиями приготовленные коллоиды подвергались обработке ультразвуком на частотах 22 или 40 KHz.

Светорассеяние на коллоидных частицах исследовалось при помощи спектрометра Photocor Complex. Принцип работы спектрометра основан на явлении ДРС (метод фотонной корреляционной спектроскопии). Сущность метода заключается в следующем: при прохождении лазерного луча через исследуемую жидкость, содержащую взвешенные дисперсные частицы, часть света рассеивается на флуктуациях концентрации числа частиц. Эти частицы совершают броуновское движение, которое может быть описано уравнением диффузии. Из решения этого уравнения получается выражение, связывающее полуширину спектра рассеянного света Γ (или характерное время релаксации флуктуаций T_c) с коэффициентом диффузии D (см. выражение (5)).

Рассеянный свет принимается фотоприемником. Сигнал с выхода фотоприемника обрабатывается цифровым коррелятором. Из полученной автокорреляционной функции можно вычислить средний размер или распределение дисперсных частиц по размерам, см. выражения (11) и (12).

Измерения производились в следующем диапазоне: углы рассеяния от 20 до 150°, погрешность 0.01°, коэффициент преломления воды составлял 1.3310, коэффициент преломления алмаза был равен 2.408, длина волны падающего света составляла 654 nm.

2.1. Исследование деполаризованной и поляризованной компонент рассеянного света

В методе динамического рассеяния падающий свет, как правило, поляризован, но он может содержать так же деполаризованную компоненту.

Таким образом, интенсивность автокорреляционной функции поляризованного рассеянного света может быть представлена через дискретный экспоненциальный спад, который содержит информацию, связанную с коэффициентом поступательной диффузии. Скорость релаксации этого режима может быть выражена через время спада автокорреляционной функции для поляризованной компоненты рассеянного света [4]

$$\Gamma_{vv} = D_t q^2. \quad (9)$$

Исследования поляризованной компоненты рассеянного света в основном могут быть использованы для изучения поступательной диффузии частиц, а для более детального исследования их вращательной динамики следует использовать анализ деполаризованной компоненты рассеяния света. Измерение деполаризованной компоненты рассеянного света часто применяется для исследования параметров небольших коллоидных частиц. В настоящей работе составляющая горизонтальной поляризации рассеянного света (деполаризованная компонента) была обнаружена через поляризатор (vh).

Интенсивность автокорреляционной функции деполаризованного рассеянного света может быть представлена как сумма двух дискретных экспоненциальных спадов, один из которых содержит информацию, связанную с коэффициентом поступательной диффузии, а другой содержит информацию о коэффициенте вращательной диффузии [4]

$$\Gamma_{vh} = D_t q^2 + 6D_r. \quad (10)$$

В работах [7,8] отмечено, что поляризованный свет дает информацию только о поступательном коэффициенте диффузии, а вращательный коэффициент диффузии в этих работах не учитывается. Однако в настоящей статье был произведен численный подбор функций, которые определяют поступательную диффузию (7) и вращательную диффузию (8) к ядру интегрального уравнения

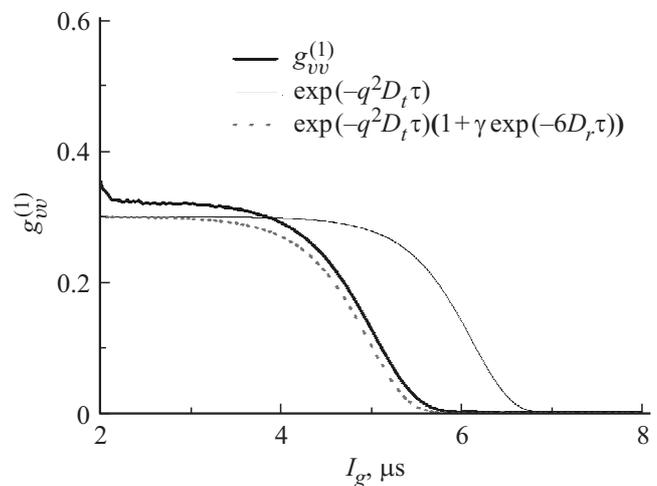


Рис. 1. Подбор функций, определяющих поступательную и вращательную диффузии, к ядру интегрального уравнения.

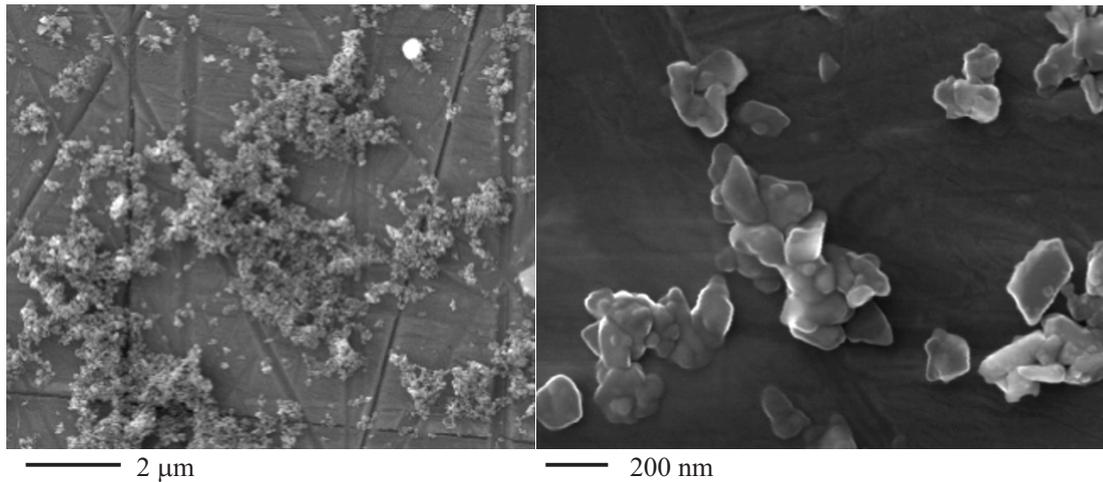


Рис. 2. Электронные микрофотографии алмазных частиц, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа с разной степенью разрешения.

вида (6) (рис. 1). Полученные результаты указывают на необходимость учета не только поступательной, но и вращательной диффузии для вертикально поляризованного света.

Таким образом, исходя из выражений (4), (9), (10) и проведенной численной аппроксимации, мы можем записать нормализованную функцию поля в случае поляризованного рассеянного света для монодисперсных систем

$$g^{(1)}(q, \tau)_{vv} = \exp(-q^2 D_t \tau) (1 + \gamma \exp(-6D_r \tau)),$$

$$g^{(1)}(q, \tau)_{vh} = \exp(-q^2 D_t \tau) \exp(-6D_r \tau),$$

где D_t определяется выражением (7), а D_r — выражением (8), vv — поляризованная компонента, vh — деполаризованная компонента.

Запишем нормализованную функцию поля для поляризованного рассеянного света. В случае полидисперсных систем с учетом (6) и (7) имеем

$$g^{(1)}(q, \tau)_{vv} = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \exp(-q^2 D_t \tau) (1 + \gamma \exp(-6D_r \tau)) f(r) dr, \quad (11)$$

$$g^{(1)}(q, \tau)_{vh} = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \exp(-q^2 D_t \tau) \exp(-6D_r \tau) f(r) dr, \quad (12)$$

где r_{\min} — минимальный размер частиц и r_{\max} — максимальный размер частиц, γ — коэффициент, связанный с анизотропией частицы ($\gamma \approx 1.2$).

Отметим, что выражения (11) и (12) есть интегральные уравнения Фредгольма первого рода относительно $f(r)$, где $f(r)$ — функция распределения коллоидных частиц по размерам.

Таким образом, в дисперсной системе с низкой концентрацией частиц, когда взаимодействие между частицами отсутствует и вторичное рассеяние света на

частицах крайне мало, экспериментально наблюдаемый эффект, вызванный внешним воздействием на систему, как правило, определяется суммой тех вкладов, которые вносят в него отдельные частицы, и он будет представляться интегральным соотношением вида (11) или (12). При этом мы выбирали длины волн падающего света такими, чтобы колебательный характер дифракции света на частицах не наблюдался.

3. Определения распределения по размерам коллоидных частиц

В этой части мы рассматриваем решение интегральных уравнений вида (11) и (12) для определения функции распределения по размерам $f(r)$ для коллоидных частиц методом динамического рассеяния света как для случая поляризованной компоненты, так и для случая деполаризованной компоненты. В данной постановке приведенное интегральное уравнение (11) или (12) в математике определяется как некорректно поставленная задача. Отметим, что существует несколько способов численного определения $f(r)$ из уравнений (11) или (12), однако строгих правил в выборе решений нет. С нашей точки зрения, более предпочтительно использовать метод регуляризации Тихонова [9,10].

Для определения распределения функции по размерам частиц алмаза предварительно были выполнены электронно-микроскопические исследования. Электронные фотографии образцов, полученные с разной степенью разрешения и масштаба, представлена на рис. 2. Гистограмма, характеризующая распределение частиц по размерам для выбранных дисперсных фаз, представлена на рис. 3. Как видно из рисунков, размер частиц варьирует в интервале от 50 до 300 nm.

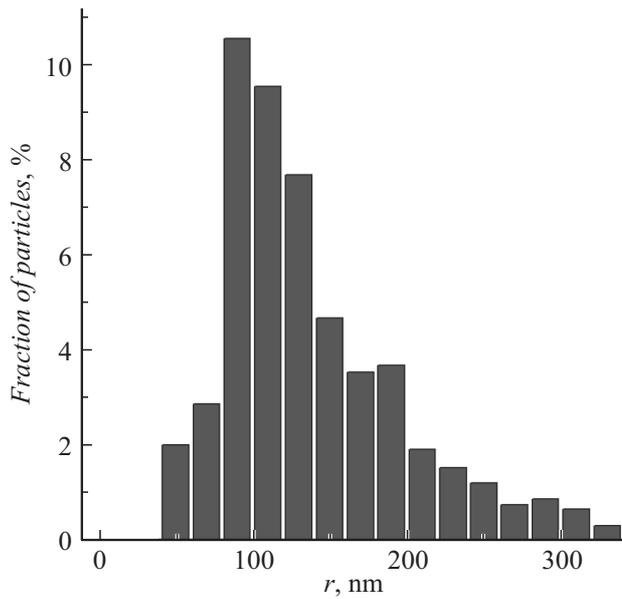


Рис. 3. Гистограмма, характеризующая распределение частиц по размерам.

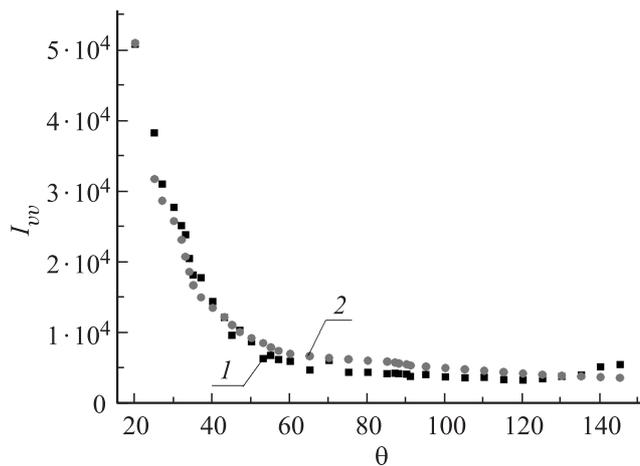


Рис. 4. Угловые зависимости рассеяния сферической коллоидной частицы алмаза: 1 — экспериментальная кривая, полученная методом динамического светорассеяния, 2 — теоретическая кривая, полученная путем решения задачи Ми.

Не нарушая общности и корректности постановки задачи, в качестве первого приближения мы будем аппроксимировать частицы алмаза сферой.

На основе этого предположения мы выполнили расчет индикатрисы рассеяния на сферических частицах (задача Ми) для вертикально поляризованной компоненты света, причем в расчете было принято мультимодальное распределение образца по размерам, и сравнили с экспериментальной кривой, полученной методом динамического светорассеяния (рис. 4).

Рассматривая полученные кривые, можно убедиться в хорошей согласованности теоретических и эксперимен-

тальных результатов, что подтверждает предложенную нами гипотезу.

Рассмотрим интегральное уравнение Фредгольма 1-го рода с гладким ядром $K(x, s)$

$$Au \equiv \int_a^b K(x, s)u(s)ds = f(x), \quad x \in [c, d], \quad (13)$$

где $K(x, s) \equiv \exp(-q^2 D_t \tau)(1 + \gamma \exp(-6D_r \tau))$, $f(x) \equiv g^{(1)}(q, \tau)_{vv}$ или $K(x, s) \equiv \exp(-q^2 D_t \tau) \exp(-6D_r \tau)$, $f(x) \equiv g^{(1)}(q, \tau)_{vh}$, а $u(s) \equiv f(r)$, $a \equiv r_{\min}$, $b \equiv r_{\max}$.

Будем предполагать, что $K(x, s)$ — действительная функция, непрерывная в прямоугольнике $G = ([c, d]) \times [a, b]$ и $f(x) \in L_2[c, d]$.

Пусть вместо $f(x)$ нам известно такое ее приближенное значение $f_\delta(x)$, что $\|f(x) - f_\delta(x)\|_{L_2} \leq \delta$.

Предположим, что из априорных соображений известно, что $u(s)$ — кусочно-гладкая функция, тогда выберем $U = W_p^1[a, b]$. Пусть вместо $K(x, s)$ известна функция $K_h(x, s)$, при этом $\|K(x, s) - K_h(x, s)\|_{L_2(G)} \leq h$, тогда $\|A - A_h\|_{W_2^1 \rightarrow L_2} \leq h$, где A_h — интегральный оператор, соответствующий ядру $K_h(x, s)$.

Используя схему построения регуляризующего алгоритма А.Н. Тихонова [9,10], перейдем от (13) к минимизации сглаживающего функционала

$$M^\alpha[u] = \|A_h u - f_\delta\|_{L_2}^2 + \alpha \|u\|_{W_2^1}^2 \rightarrow \min, \quad (14)$$

где

$$\|u\|^2 = \int_a^b u^2(s)ds, \quad \|u'\|^2 = \int_a^b (u'(s))^2 ds,$$

$$\|A_h u - f_\delta\|^2 = \int_c^d \left[\int_a^b K(x, s)u(s)ds - f(x) \right]^2 dx.$$

Тогда (14) запишется в следующем виде:

$$M^\alpha[u] = \int_c^d \left[\int_a^b K(x, s)u(s)ds - f(x) \right]^2 dx + \alpha \left[\int_a^b u^2(s)ds + \int_a^b (u'(s))^2 ds \right] \rightarrow \min. \quad (15)$$

Из условия (15) вытекает уравнение Тихонова [9,10]

$$(A_h^* A_h + \alpha C)u^\alpha = A_h^* f.$$

Здесь A_h — оператор из $W_2^1[a, b]$ в $L_2[c, d]$, A_h^* — оператор, сопряженный к A_h , A_h^* — оператор из $L_2[c, d]$ в $W_2^1[a, b]$, C — некоторый оператор, матрица которого определена в [10].

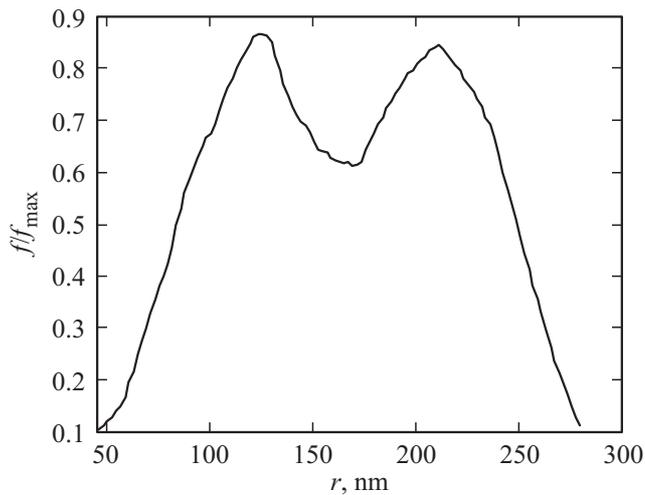


Рис. 5. Функция распределения по размерам частиц для поляризованной компоненты поля.

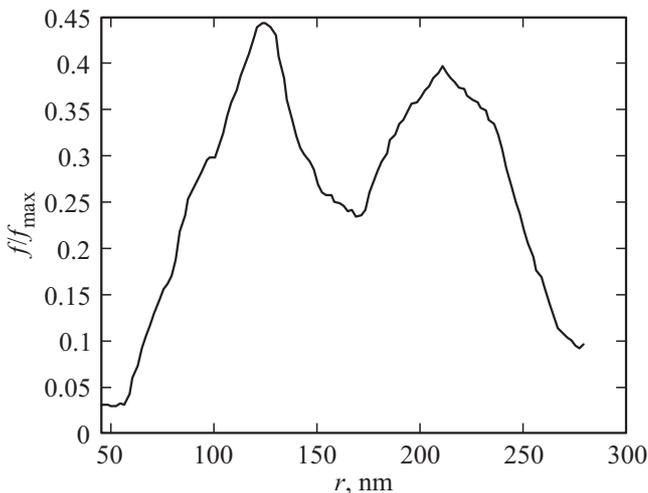


Рис. 6. Функция распределения по размерам частиц для деполаризованной компоненты поля.

Отметим, что в данной постановке мы рассматриваем оператор A_h исходного интегрального уравнения как действующий из $L_2[a, b]$ в $L_2[c, d]$ (т.е. информация о гладкости точного решения отсутствует), тогда сглаживающий функционал принимает вид

$$M^\alpha[u] = \|A_h u - f_\delta\|_{L_2}^2 + \alpha \|u\|_{L_2}^2 \rightarrow \min$$

и уравнение Тихонова будет иметь вид

$$(A_h^* A_h + \alpha E) u^\alpha = A_h^* f,$$

где E — единичный оператор.

На рис. 5 и 6 представлены функции распределения по размерам частиц как для поляризованной, так и для деполаризованной компоненты соответственно. При этом экспериментальная автокорреляционная функция аппроксимировалась полиномом третьей степени для

случая, когда рассматривается vv -поляризация, и полиномом пятой степени для случая vh -поляризации. Подбор неизвестных коэффициентов $a_i, i = \overline{1, 5}$ определялся с помощью метода МНК.

Из представленных графиков функции распределения по размерам частиц рассматриваемого коллоида следует вывод о возможной агрегации частиц в диапазоне от 150 до 250 nm. Данное предположение следует из анализа гистограммы распределения частиц по размерам (рис. 3), которая была получена методом электронной микроскопии. На гистограмме присутствует только один основной пик, отвечающий максимуму распределения в области 100 nm. Так же на электронно-микроскопическом снимке (рис. 2) видно, что при высыхании частицы образуются нелинейные структуры низкой плотности фрактального типа. На основании этого можно сделать предположение, что второй пик на графике распределения частиц по размерам может отвечать агрегированию частиц из нескольких мелких частиц в более крупные агломераты.

Следует отметить, что функция u^α , минимизирующая функционал (14) или (15), будет различна в зависимости от значения параметра регуляризации α . В свою очередь, значение параметра регуляризации соответствует двум коэффициентам h, δ , которые характеризуют погрешности определения ядра интегрального уравнения и экспериментальных данных. Фактически это означает, что чем больше „шумов“ в экспериментальном профиле, тем больше необходим сглаживающий эффект для соответствия априорной информации о гладкости. Таким образом, важно определить уровень погрешности в экспериментальных данных и однозначно поставить

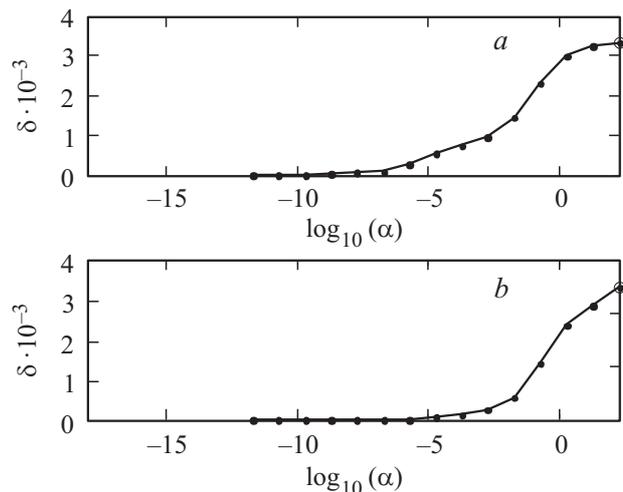


Рис. 7. Выбор параметра регуляризации по методу относительной невязки при решении интегрального уравнения для случая поляризованной компоненты (a), при этом параметр регуляризации равен 0.018557, а значение невязки равно 0.0033444 и деполаризованной компоненты поля (b), при этом параметр регуляризации равен 0.057204, а значение невязки равно 0.0032044, $h = 0.01, \delta = 0.01$.

ему в соответствие значение параметра регуляризации и, следовательно, решение u^α . В нашем случае для выбора параметра регуляризации, обеспечивающего оптимальное соотношение между экспериментальными данными и априорной информацией, использовался метод относительной невязки [10]

$$\|Au^\alpha - f\|/\|f\| = \delta. \quad (16)$$

Таким образом, выражение (16) дает возможность автоматически осуществлять выбор параметра регуляризации по заданным погрешностям ядра интегрального уравнения и экспериментальным данным (рис. 7).

Заключение

В настоящей работе описаны функции распределения по размерам для коллоидных частиц по результатам, полученным при помощи метода ДРС с использованием спектрометра Photocor Complex, как для случая поляризованной компоненты, так и для случая деполаризованной компоненты рассеянного поля. Проведенный численный анализ показал хорошее согласие между экспериментальными данными и теоретически полученными распределениями частиц по размерам в растворе. Предложенный подход может быть эффективно применен при динамическом светорассеянии на коллоидах.

Класс исследуемых систем и разработанный подход к определению размеров частиц может быть расширен и распространен на растворы нанотрубок, жесткоцепных полимеров, а также взвесей структур из нанотрубок, макромолекул. При этом полученные экспериментальные зависимости будут представляться в виде интегральных уравнений с другими ядрами и данными других физических экспериментов.

Авторы считают своим долгом выразить благодарность кафедре „Молекулярная биофизика и физики полимеров“ физического факультета СПбГУ за предоставленную возможность проведения эксперимента, в частности доктору физ.-мат. наук, проф. В.В. Войтылову.

Список литературы

- [1] Zakharov P., Scheffold F. Light Scattering Reviews 4. Springer Praxis Books, 2009. P. 433–467.
- [2] Redouane Borsali, Robert Pecora. Soft Matter Characterization Springer, 2008. 1445 p.
- [3] Ivanov D.A., Grossmann Th., Winkelmann J. // Fluid Phas. Equilibria. 2005. Vol. 228–229. P. 283–291.
- [4] Matsuoka H. // Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. 1996. Vol. 109. P. 137–145.
- [5] Аненкова К.А., Петрова Г.П., Гибизова В.В., Осминкина Л.А., Тамаров К.П. // Опт. и спектр. 2013. Т. 115. № 2. С. 195–200.
- [6] Tscharnuter W. Encyclopedia of Analytical Chemistry. Hichester, 2000. P. 5469–5485.
- [7] Hoffmann M., Claudia S.W., Ludger H., Wittmann A. // ACS Nano. 2009. Vol. 3. N 10. P. 3326–3334.
- [8] Brogioli D., Salerno D., Cassina V., Sacanna S., Philipse A.P., Crococo F., Mantegazza F. // Opt. Express. 2009. Vol. 17. N 3. P. 1223.
- [9] Тихонов А.Н., Арсенин В.А. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1979.
- [10] Тихонов А.Н., Гончарский А.В., Степанов В.В., Ягола А.Г. Численные методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1990.