

文章编号: 0258-7025(2009)Supplement 2-0173-05

# 用于动态光散射颗粒测量的改进双指数算法

王雅静<sup>1,2</sup> 郑刚<sup>1</sup> 申晋<sup>2</sup> 谭博学<sup>2</sup> 朱新军<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 上海理工大学光学与电子信息工程学院, 上海 200093; <sup>2</sup> 山东理工大学电气与电子工程学院, 山东 淄博 255091)

**摘要** 利用动态光散射信号自相关函数的衰减线宽分布系数与指数项的线性关系, 将线性估计与非线性最小二乘法相结合, 对双指数法进行改进。该改进算法减少了初始化参数, 将四个参数的优化问题转化为两个参数的交替优化问题, 使拟合结果更稳定、精度更高, 从而使粒径反演结果更准确。通过对 100 与 1000 nm 双峰分布颗粒散射信号相关函数的反演, 改进算法对无噪声的相关函数反演结果的误差为零, 优于双指数法至少 1.708%。对加入噪声的相关函数反演, 与双指数法相比, 改进算法能减少误差 0.558%~5.738%。表明改进算法的优化能力以及抗噪声能力都优于双指数法。

**关键词** 动态光散射; 双指数法; 线性估计; 非线性最小二乘法

**中图分类号** TN911.74 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL200936s2.0173

## Improving Double Exponential Algorithm for Particle Sizing in Dynamic Light Scattering

Wang Yajing<sup>1,2</sup> Zheng Gang<sup>1</sup> Shen Jin<sup>2</sup> Tan Boxue<sup>2</sup> Zhu Xinjun<sup>2</sup>

<sup>1</sup> College of Optics and Electronic Information Engineering, Shanghai University of Science and Technology, Shanghai 200093, China  
<sup>2</sup> College of Electrical and Electronic Engineering, Shandong University of Technology, Zibo, Shandong 255091, China

**Abstract** The relationship of distribution coefficients of decay linewidth and exponential terms is linear in the autocorrelation function of dynamic light scattering signal. When the linear estimation and nonlinear least squares method are combined, double exponential algorithm is improved. By improving algorithm the initialization parameters are reduced and four parameters optimization problem are changed into two parameters optimization problem so that fitness results is more stability, higher accuracy. Therefore the inverted results of particle size are more accurate. The autocorrelation function of light scattering signal of 100 nm and 1000 nm with two-peak distribution particles is inverted. Inverted error of improving algorithm for noise-free autocorrelation function is zero, which is superior to double exponential algorithm of at least 1.708%. For inversion of noise autocorrelation function, improving algorithm reduces the error of 0.558%~5.738%. The results show that the improving algorithm is better than double exponential algorithm in the capability of optimization and tolerance of noises

**Key words** dynamic light scattering; double exponential algorithm; linear estimation; nonlinear least squares method

## 1 引言

20 世纪 60 年代以来, 动态光散射(又称光子相关光谱)技术已成为亚微米、纳米级颗粒粒径测量的主要手段<sup>[1~3]</sup>, 被广泛用于化学、医疗等测量领域<sup>[4~6]</sup>。该技术是通过测量颗粒散射光强信号的自相关函数来获取颗粒的粒径分布信息的。由光强自

相关函数求解颗粒粒度分布需要反演第一类 Fredholm 积分方程, 由于该方程的病态解问题, 颗粒粒度的反演一直是动态光散射法纳米颗粒测量技术中的难点。目前的反演方法有累积量法<sup>[7]</sup>、双指数法<sup>[8]</sup>, NNLS 法<sup>[9]</sup> 和 CONTIN 算法<sup>[10]</sup> 等。在动态光散射反演中, 经常遇到双峰分布颗粒的反演。双

**基金项目**: 国家自然科学基金(60877050)和上海市科委纳米专项基金(0852nm06700)资助课题。

**作者简介**: 王雅静(1971—), 女, 副教授, 博士研究生, 主要从事光学测量应用技术方面的研究。

E-mail: wangyajing0725@126.com

**导师简介**: 郑刚(1962—), 男, 教授, 博士, 主要从事光散射测粒技术方面的研究。E-mail: gangzheng@usst.edu.cn

指数反演算法是最方便的一种获取双峰分布颗粒粒径信息的方法。它能够快速得到两个峰的具体位置和衰减线宽分布系数。双指数法是 Dahneke 在 1983 年提出的动态光散射反演方法<sup>[8]</sup>, 它的反演原理是把相关函数看成非线性函数, 利用非线性最小二乘法通过高斯-牛顿(Gauss-Newton)算法或莱文伯-马克特(Levenberg-Marquardt)算法对相关函数进行拟合求解。但这种算法对初值要求比较苛刻, 初值的选择不同会引起拟合结果很大差异, 当初值选取不好时, 收敛速度较慢, 甚至不收敛。通常初值设定是凭经验进行猜测和试探, 盲目性很大, 造成反演结果不稳定、误差大。本文利用线性与非线性最小二乘相结合的拟合方法对双峰分布颗粒的自相关函数反演, 能够减少初始参数, 得到稳定、高精度的反演结果。

## 2 动态光散射颗粒测量的基本理论

对满足高斯分布的光场, 随机的散射光信号进行相关运算并做归一化处理, 得到多分散颗粒系的归一化光强自相关函数为单指数加权之和<sup>[11]</sup>, 即为

$$G(\tau) = \sum_{i=1}^N G(\Gamma_i) \exp(-2\Gamma_i \tau), \quad \sum_{i=1}^N G(\Gamma_i) = 1, \quad (1)$$

式中  $G(\Gamma_i)$  是依赖于散射光强的衰减线宽分布函数, 是衰减线宽为  $\Gamma_i$  的颗粒对散射光强的贡献比例。

由(1)式定义的相关函数求得衰减线宽。衰减线宽与粒径有关, 从而可求得粒径。衰减线宽与粒径关系为

$$\Gamma = Dq^2, \quad q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad D = \frac{k_B T}{3\pi\eta d},$$

式中  $D$  为颗粒的平移扩散系数,  $k_B$  是 Boltzman 常数,  $T$  代表绝对温度,  $\eta$  为溶液粘性系数,  $d$  为当量球形颗粒的直径,  $q$  为散射波矢量,  $n$  为溶液的折射率,  $\lambda_0$  为激光在真空中的波长,  $\theta$  为散射角。

对于双峰分布, (1)式表示为

$$g^{(1)}(\tau) = A_1 \exp(-\Gamma_1 \tau) + A_2 \exp(-\Gamma_2 \tau), \quad A_1 + A_2 = 1, \quad (2)$$

式中  $\Gamma_1, \Gamma_2$  和  $A_1, A_2$  为衰减线宽及衰减线宽分布系数。

## 3 算法原理

### 3.1 双指数法算法原理

双指数法是把(2)式看成非线性函数, 利用非线性最小二乘法对 4 个未知参数  $\Gamma_1, \Gamma_2$  和  $A_1, A_2$  进行拟合。即由下式求得最优参数  $\Gamma_1, \Gamma_2$  和  $A_1, A_2$ :

$$\min\{f(\tau)\} = \frac{1}{2} R(\tau)^T R(\tau) = \sum_{i=1}^m r_i(\tau)^2, \quad (3)$$

式中  $m$  为样本点数,  $\tau \in R^n$  称为决策变量,  $R(\tau) = [r_1(\tau), r_2(\tau) \cdots r_m(\tau)]^T$  称为在点  $\tau$  的残差向量,  $f(\tau)$  称为目标函数,  $r_i(\tau_i) = \hat{g}^{(1)}(\tau_i) - g^{(1)}(\tau_i)$ , 为点  $\tau_i$  的残差,  $\hat{g}^{(1)}(\tau_i)$  为估计相关函数,

$$\hat{g}^{(1)}(\tau_i) = \hat{A}_1 \exp(-\hat{\Gamma}_1 \tau_i) + \hat{A}_2 \exp(-\hat{\Gamma}_2 \tau_i), \quad (i = 1, 2 \cdots m)$$

$\hat{\Gamma}_1, \hat{\Gamma}_2, \hat{A}_1, \hat{A}_2$  为  $\Gamma_1, \Gamma_2, A_1, A_2$  的最优值。

实际上非线性最小二乘问题是一个求极小值问题。因二乘函数的最小点总处在浅坦处, 平缓的凹区中, 因此, 有时很难求得高精度解。

### 3.2 改进算法

#### 3.2.1 线性参数 $A_1, A_2$ 的估计

对于双峰分布的相关函数为(2)式, 衰减线宽分布系数  $A_1, A_2$  和指数  $\exp(-\Gamma_1 \tau), \exp(-\Gamma_2 \tau)$  为一种线性关系, 利用这种线性关系可求解  $A_1, A_2$ 。

设样本数为  $m$ , 则各点相关函数满足

$$g^{(1)}(\tau_i) = A_1 \exp(-\Gamma_1 \tau_i) + A_2 \exp(-\Gamma_2 \tau_i), \quad (i = 1, 2 \cdots m) \quad (4)$$

(4)式可写为

$$\begin{cases} g^{(1)}(\tau_1) = A_1 \exp(-\Gamma_1 \tau_1) + A_2 \exp(-\Gamma_2 \tau_1) \\ g^{(1)}(\tau_2) = A_1 \exp(-\Gamma_1 \tau_2) + A_2 \exp(-\Gamma_2 \tau_2) \\ \vdots \\ g^{(1)}(\tau_m) = A_1 \exp(-\Gamma_1 \tau_m) + A_2 \exp(-\Gamma_2 \tau_m) \end{cases}, \quad (5)$$

(5)式表示为

$$G = E \cdot A, \quad (6)$$

其中

$$G = [g^{(1)}(\tau_1), g^{(1)}(\tau_2), \cdots, g^{(1)}(\tau_m)]^T,$$

$$A = [A_1, A_2]^T,$$

$$E = \begin{bmatrix} \exp(-\Gamma_1 \tau_1) & \exp(-\Gamma_2 \tau_1) \\ \exp(-\Gamma_1 \tau_2) & \exp(-\Gamma_2 \tau_2) \\ \vdots & \vdots \\ \exp(-\Gamma_1 \tau_m) & \exp(-\Gamma_2 \tau_m) \end{bmatrix},$$

称为线性估计矩阵。则

$$A = E^{-1}G. \quad (7)$$

给定  $\Gamma_1, \Gamma_2$  初始值, 在  $0 < A_1, A_2 < 1, A_1 + A_2 = 1$  条件下, 根据(7)式可求得  $A_1, A_2$  估计值  $\hat{A}_1, \hat{A}_2$ 。这里, 初始化  $\Gamma_1, \Gamma_2$  时应该保证系数矩阵  $E$  不奇异, 即  $E \neq 0$ 。

#### 3.2.2 非线性参数 $\Gamma_1, \Gamma_2$ 的估计

将线性估计得到的  $\hat{A}_1, \hat{A}_2$  代入(2)式得

$$\hat{g}^{(1)}(\tau_i) = \hat{A}_1 \exp(-\Gamma_1 \tau_i) + \hat{A}_2 \exp(-\Gamma_2 \tau_i), \quad (i = 1, 2 \cdots m) \quad (8)$$

那么这时(8)式中只有参数  $\Gamma_1, \Gamma_2$  未知,利用非线性最小二乘法,在参数  $\hat{A}_1, \hat{A}_2$  下,通过求解下式的极小值得得  $\Gamma_1, \Gamma_2$  的最优值  $\hat{\Gamma}_1, \hat{\Gamma}_2$

$$\min \left\{ \sum_{i=1}^m [\hat{g}^{(1)}(\tau_i) - g^{(1)}(\tau_i)]^2 \right\}. \quad (9)$$

本文采用单纯形搜索法<sup>[12]</sup>求得  $\hat{\Gamma}_1, \hat{\Gamma}_2$ 。

### 3.3 算法步骤

- 1) 根据预先估计的  $\Gamma_1, \Gamma_2$ , 随机初始化  $\Gamma_1, \Gamma_2$ 。
- 2) 利用  $\Gamma_1, \Gamma_2$  构成线性估计矩阵  $E$ , 计算  $E$  是否为 0, 若  $E = 0$ , 返回 1) 步。
- 3) 利用线性估计法估计  $\hat{A}_1, \hat{A}_2$ 。
- 4) 利用得到的  $\hat{A}_1, \hat{A}_2$ , 根据(9) 式利用单纯形搜索法估计  $\hat{\Gamma}_1, \hat{\Gamma}_2$ 。
- 5) 判断精度能否满足要求, 不满足返回 2), 达到精度要求结束, 此时的  $\hat{A}_1, \hat{A}_2, \hat{\Gamma}_1, \hat{\Gamma}_2$  为衰减线宽及衰减线宽分布系数的最优值。

通过上述算法可看出,传统的利用非线性最小二乘估计  $\Gamma_1, \Gamma_2, A_1, A_2$  时需要 4 个初始参量,在这 4 个初始参量下同时估计出  $\Gamma_1, \Gamma_2, A_1, A_2$ 。而改进的算法只需要 2 个初始化参量  $\Gamma_1, \Gamma_2$ , 先利用线性关系估计出  $A_1, A_2$ , 再由估计值  $\hat{A}_1, \hat{A}_2$  利用非线性最小二乘法估计出  $\Gamma_1, \Gamma_2$  的值  $\hat{\Gamma}_1, \hat{\Gamma}_2$ 。通过  $A_1, A_2, \Gamma_1, \Gamma_2$  交替循环估计直到达到精度为止, 最终获得 4 参数的最优值。这种线性和非线性混合法估计速度和精度都明显高于全部依靠非线性估计的算法,且在约

束条件下能够得到唯一稳定的解。

## 4 结果与讨论

为了比较双指数算法和本算法的反演效果,本文对无噪声、有噪声时双峰分布颗粒系统的散射信号相关函数进行反演分析。归一化相关函数按(2)式采用模拟方法得到,模拟实验条件为,入射光在真空中的波长 632.8 nm,分散介质(水)折射率 1.331,散射角  $90^\circ$ ,测量温度  $25^\circ\text{C}$ ,玻尔兹曼常数  $1.3807 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ ,水的黏度系数  $0.89 \times 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{S}\cdot\text{m}^{-2}$ 。考虑噪声影响,在模拟得到的相关曲线基础上附加均值为 0,方差为相应噪声水平的高斯噪声。

### 4.1 无噪声的双峰分布颗粒反演

采用两种方法对 100 和 1000 nm, 衰减线宽分布为 1:1 的双峰分布颗粒的动态光散射信号相关函数进行反演,两种方法拟合的相关函数曲线及拟合误差曲线如图 1 所示,图 1(a)为改进算法,图 1(b)为双指数法(初始条件  $[A_1, A_2, \Gamma_1, \Gamma_2] = [0.1, 0.9, 2000, 300]$ )图 1(c)为双指数法(初始条件  $[A_1, A_2, \Gamma_1, \Gamma_2] = [0.1, 0.5, 2000, 100]$ )。拟合相关函数与模拟相关函数的均方差(MSE, 均方差定义为  $\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m [\hat{g}^{(1)}(\tau_i) - g^{(1)}(\tau_i)]^2$ )及拟合相关函数的反演结果如表 1 所示,  $d_1, d_2$  为由  $\Gamma_1, \Gamma_2$  反演的粒径。

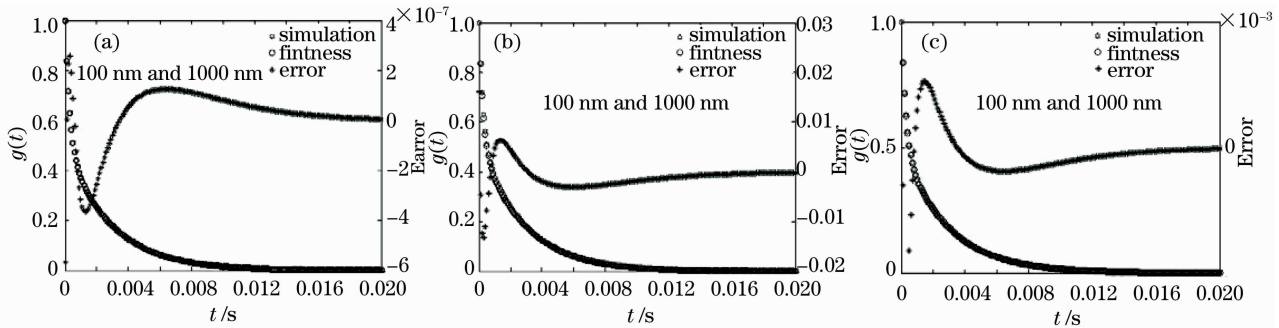


图 1 相关函数的拟合曲线及拟合误差曲线。(a)改进算法;(b),(c)双指数算法

Fig. 1 Fitness curve of autocorrelation function and error curve of fitness. (a) improving algorithm;

(b),(c) double exponential algorithm

表 1 图 1 中不同算法的相关函数反演结果

Table 1 Inverted results of autocorrelation function of the different algorithm in figure 1

Method	MSE / $\times 10^{-6}$	$d_1$ / nm	$d_2$ / nm	$A_1$	$A_2$	Inversion error / %	
						for $d_1$	for $d_2$
Double	8.4378	84.021	953.710	0.48947	0.52659	15.970	4.629
Expenential	1.5115	92.758	982.920	0.49696	0.51061	7.242	1.708
Improving	$1.4386 \times 10^{-8}$	100	1000	0.5	0.5	0	0

由图 1 和表 1 看出在无噪情况下,采用双指数法进行拟合时,在不同的初始条件下拟合结果不同,

拟合误差分别在 0.01 和 0.001 以内,拟合均方差分别为  $8.4378 \times 10^{-6}, 1.5115 \times 10^{-6}$ 。对拟合得到的

相关函数进行反演, 粒径反演误差分别小于15.97%和7.242%。采用改进算法进行拟合时, 各点的拟合误差在 $10^{-7}$ 以内, 拟合均方差减小到 $1.4386 \times 10^{-14}$ , 比起双指数法明显减小。由拟合的相关函数反演出的粒径、分布系数均准确无误, 误差为0。由此看出, 本方法对无噪声的相关函数能够准确拟合, 拟合均方差达到 $10^{-14}$ 数量级, 反演误差为0, 明显优于双指数法。

表2 不同噪声的自相关函数反演结果

Table 2 Inverted results of autocorrelation function with different noise

Noise variance / $\times 10^{-4}$	Double exponential algorithm						Improving algorithm							
	MSE / $\times 10^{-4}$	$d_1$ /nm	$d_2$ /nm	$A_1$ /nm	$A_2$ /m	Inversion error /%		MSE / $\times 10^{-4}$	$d_1$ /nm	$d_2$ /nm	$A_1$ /nm	$A_2$ /nm	Inversion error /%	
						for $d_1$	for $d_2$						for $d_1$	for $d_2$
1	0.97856	98.112	1014.64	0.47937	0.51146	1.888	1.464	0.97342	98.865	990.94	0.47972	0.51042	1.114	0.906
3	2.9903	89.559	989.79	0.49686	0.50725	10.441	1.021	2.9593	95.297	1004.0	0.49865	0.49937	4.703	0.4
6	5.7989	90.538	963.58	0.47268	0.52624	9.462	3.642	5.7629	95.546	973.38	0.47476	0.51937	4.454	2.662
8	7.9449	89.723	923.88	0.49267	0.53903	8.972	7.612	7.9174	94.337	934.52	0.49521	0.53168	5.663	6.548
10	9.7438	88.235	964.21	0.45816	0.51361	11.765	3.579	9.7337	89.866	975.43	0.45827	0.51281	10.134	2.457

一般情况下动态光散射颗粒测量过程中, 平均光子计数率约为每秒几万到几十万个光子计数, 而噪声引起的平均光子计数率最大值可控制在每秒100个光子计数以下, 所以噪声水平会在0.001左右甚至更低<sup>[13]</sup>。从表2可看出, 尽管改进算法拟合的相关函数均方差优于采用双指数法, 但相差不大, 两种方法反演的分布系数都接近理论值, 相差不大。但是, 从粒径反演结果看, 改进算法粒径反演结果都优于双指数法, 比起后者, 前者能减小粒径反演误差0.558%~5.738%。

## 5 结 论

改进算法对双峰分布颗粒的光散射信号自相关函数进行反演, 通过线性估计与非线性最小二乘法相结合, 代替单纯使用非线性最小二乘法拟合法, 将4个参数的优化问题转化为2个参数的交替优化问题, 使拟合结果更稳定、精度更高, 从而粒径反演结果更准确。通过对100与1000 nm双峰分布颗粒的反演, 改进算法对无噪声的相关函数反演误差为零, 优于双指数法至少1.708%。对加入噪声方差为0.0001~0.001的相关函数反演, 改进算法能够减少反演误差0.558%~5.738%。说明改进算法的优化能力以及抗噪声能力都优于双指数法算法。

## 4.2 有噪声的双峰分布颗粒反演

模拟产生100 nm和1000 nm, 衰减线宽分布为1:1的双峰分布颗粒相关函数, 并在相关函数中加入噪声方差为0.0001, 0.0003, 0.0006, 0.0008和0.001的噪声。分别采用改进算法、双指数法(初始参数 $[A_1, A_2, \Gamma_1, \Gamma_2] = [0.1, 0.5, 2000, 100]$ )对加噪相关函数进行反演, 反演结果如表2所示。

## 参 考 文 献

- Cheng Yanting, Shen Jin, Liu Wei *et al.*. Normalization of autocorrelation function for multiple-tau photon correlator[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(2): 444~448  
成艳亭, 申晋, 刘伟等. 多tau光子相关器中自相关函数的归一化方法[J]. *中国激光*, 2009, **36**(2): 444~448
- Wang Huarui, Shen Jianqi, Yu Haitao *et al.*. Inversion problem in submicron and nanometer particle sizing using laser self-mixing interferometry [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(12): 2335~2343  
王华睿, 沈建琪, 于海涛等. 激光自混合干涉法亚微米及纳米颗粒测量中的反问题[J]. *光学学报*, 2008, **28**(12): 2335~2343
- Wang Yajing, Zheng Gang, Shen Jing *et al.*. Simulation of superfine particles dynamic light scattering based on autoregressive module[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(s2): 91~94  
王雅静, 郑刚, 申晋等. 基于自回归模型的超细颗粒动态光散射模拟[J]. *光学学报*, 2008, **28**(s2): 91~94
- M. Kroon, G. H. Wegdam, R. Sprik. Analysis of dynamic light scattering signals with discrete wavelet transformation [J]. *Europhys. Lett.*, 1996, **35**(8): 621~626
- R. S. Dias, J. Innerlohinger, O. Glatter *et al.*. Coil-globule transition of DNA molecules induced by cationic surfactants: a dynamic light scattering study[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**(20): 10458~10463
- M. Alexander, D. G. Dalgleish. Dynamic light scattering techniques and their applications in food science [J]. *Food Biophys.*, 2006, **1**: 2~13
- D. E. Koppel. Analysis of macromolecular polydispersity in intensity correlation spectroscopy: the method of cumulants[J]. *J. Chem. Phys.*, 1972, **57**(11): 4814~4820
- B. E. Dahneke. Measurement of Suspended Particles by Quasi-Elastic Light Scattering[M]. New York: Wiley Interscience, 1983
- M. X. J. J. Fernandes, N. C. Santos, M. A. R. B. Castanho. Continuous particle size distribution analysis with dynamic light scattering MAXAMPER: a regularization method using the maximum amplitude for the average error and the Lagrange's multipliers method[J]. *J. Biochem. Biophys. Methods*, 1998,

- 36**(2): 101~117
- 10 S. W. Peovencher. A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral equations [J]. *Computer Physics Communication*, 1982, **27**(1): 213~227
- 11 Wang Naining. Optical Measurement Technology Particle Size and its Application[M]. Beijing: Atom Energy Press, 2000, 299  
王乃宁. 颗粒粒径的光学测量技术及应用[M]. 北京:原子能出版社, 2000. 299
- 12 J. C. Lagarias, J. A. Reeds, M. H. Wright *et al.*. Convergence properties of the nelder-mead simplex method in low dimension [J]. *SIAM J. Opt.*, 1998, **9**(1): 112~147
- 13 Yu Leishou, Yang Guanling, He Zhenjiang *et al.*. Iterative CONTIN algorithm for particle sizing in dynamic light scattering [J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2006, **33**(8): 64~69  
喻雷寿, 杨冠玲, 何振江 等. 用于动态光散射颗粒测量的迭代 CONTIN 算法[J]. 光电工程, 2006, **33**(8): 64~69