

正则矩阵对双峰分布动态光散射数据反演的影响

刘 伟 王雅静* 陈文钢 马立修 申 晋

山东理工大学电气与工程学院, 山东 淄博 255049

摘要 双峰分布数据的反演是动态光散射中的难点,在双峰分布数据反演中经常采用Tikhonov正则化方法,但不同正则矩阵对反演结果的影响还不明确。分别采用单位矩阵 L_1 、一阶差分矩阵 L_2 、二阶差分矩阵 L_3 ,在6种噪声水平下,对两种双峰分布颗粒进行了反演研究,模拟数据表明:随着噪声水平的增加,双峰分辨力下降,光强比越接近、颗粒越大,算法抗干扰能力越强;在同等噪声情况下,矩阵 L_3 的双峰分辨力最好、反演误差最小, L_1 双峰分辨力最差、反演误差最大; L_3 能够分辨出的峰值粒径比最低, L_1 最大。同等噪声水平下,峰值粒径比越大,双峰分辨力越强。因此在处理有噪声数据时,为保证反演结果的准确性,应优先选择 L_3 。最后通过实验数据的反演结果验证了模拟数据的结论。

关键词 散射; 动态光散射; Tikhonov 正则化; 双峰分布颗粒; 颗粒粒径反演

中图分类号 O433.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201542.0908003

Influence of Regularization Matrix on Inversion of Bimodal Dynamic Light Scattering Data

Liu Wei Wang Yajing Chen Wengang Ma Lixiu Shen Jin

School of Electrical and Electronic Engineering, Shandong University of Technology, Zibo, Shandong 255049, China

Abstract The inversion of bimodal dynamic light scattering data is very difficult. Tikhonov regularization method is the often used inversion algorithm, however, the influence of different regularization matrices on the inversion is not clear yet. Two bimodal particle size distributions with 6 levels of noise are inverted by using identity matrix L_1 , first order difference matrix L_2 and second order differential matrix L_3 . Simulation data shows that the bimodal resolution decrease with the increase of noise level. The anti-interference ability of the algorithm is stronger when the components of bimodal distribution are closer. Under the same noise level, the bimodal resolution of matrix L_3 is of the best, while the error of inversion is minimum; correspondingly the bimodal resolution of matrix L_1 is of the worst, while the error of inversion is maximum. The matrix L_3 can distinguish the smallest peak value size ratio, while matrix L_1 can only distinguish the biggest peak value size ratio. Under the same noise level, peak value size ratio is bigger and the bimodal resolution is stronger. Therefore, matrix L_3 should be used in order to get the correct inversion result by inverting the noisy scattering data. Finally, the inversion of experimental particles confirms this conclusion.

Key words scattering; dynamic light scattering; Tikhonov regularization; bimodal distribution particles; particle size inversion

OCIS codes 290.5850; 290.5870; 300.6330

1 引 言

动态光散射(DLS)技术是测量超细颗粒粒径的有效方法,该方法通过测量悬浮液中布朗运动粒子散射光强的自相关函数,来获取颗粒的粒度分布信息^[1-3]。由光强自相关函数求解粒径分布是不适定病态问题,仅当测量数据中没有噪声,且数据运算中没有舍入误差时,数据反演才有唯一解。而在实际测量中,由于噪声

收稿日期: 2015-02-15; 收到修改稿日期: 2015-03-15

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2012FL22, ZR2012EEM028, ZR2014FL027)、山东省高等学校科技计划(J12LJ53)

作者简介: 刘 伟(1971—),男,博士,副教授,主要从事动态光散射纳米颗粒测量技术方面的研究。

E-mail: weikey@sdut.edu.cn

*通信联系人。E-mail: wangyajing0725@126.com

及舍入误差的存在,难以求出真实解。因此数据反演一直是DLS技术的难点,特别是对实际中经常遇到的双峰分布颗粒体系的反演。针对多分散颗粒系,目前已提出了多种反演算法,如CONTIN法^[4]、指数采样法^[5]、双指数法^[6]、极大似然法^[7]、非负约束最小二乘(NNLS)法^[8]、Tikhonov正则化算法^[9]、非负约束截断奇异值分解(TSVD)法^[10]等。这些算法各有不同的适应性,其中Tikhonov正则化方法是解决不适定问题的常用方法。Tikhonov正则化方法是通过在原始数据中附加一个约束项进行求解的^[11],其中的附加约束项涉及到正则矩阵 \mathbf{L} 的选择。通常正则矩阵 \mathbf{L} 可以选择几种不同的形式:单位矩阵 \mathbf{L}_1 、一阶差分矩阵 \mathbf{L}_2 、二阶差分矩阵 \mathbf{L}_3 ,每一种矩阵对应不同的反演模型。在Tikhonov正则化反演算法中,正则矩阵的选择影响到反演结果的准确性。由于计算简单,正则化矩阵经常采用单位阵^[12]。但根据不同问题的特点选择最优的矩阵 \mathbf{L} ,可能使求解精度更高^[13]。关于正则矩阵的选择,曾进行了单峰分布颗粒系的研究^[14],但针对常见的双峰分布颗粒系并未进行研究。本文针对双峰分布的实验数据,分析了三种正则矩阵对反演结果的影响。

2 动态光散射技术原理

激光器发出的光穿过聚焦透镜,照射到样品池内的颗粒上,光电探测器接收到颗粒散射光信号,转换为电脉冲送给相关器,由相关器测得光强信号的自相关函数。对于多分散颗粒系,其归一化自相关函数为:

$$g(\tau) = \int_0^{\infty} G(\Gamma) \exp(-\Gamma\tau) d\Gamma, \quad (1)$$

式中 Γ 、 τ 分别为衰减线宽及延迟时间, $G(\Gamma)$ 是衰减线宽分布函数,且 $\int_0^{\infty} G(\Gamma) d\Gamma = 1$ 。(1)式为病态积分方程,求解衰减线宽后,可以通过如下所示的三个等式得到颗粒粒径:

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

式中 q 为散射波矢量, D 为颗粒的平移扩散系数, λ_0 为激光在真空中的波长, θ 为散射角, n 为溶液的折射率, T 代表绝对温度、 k_B 为波尔兹曼常数、 d 为当量球型颗粒的直径、 η 为溶液粘性系数。为求解(1)式,将其离散化为:

$$g(\tau_j) = \sum_{i=1}^N G(\Gamma_i) \exp(-\Gamma_i \tau_j), \quad (3)$$

式中 j 为相关器通道数、 i 为测量颗粒反演分级数。(3)式可用矩阵方程表示:

$$\mathbf{A}\mathbf{x} = \mathbf{b}, \quad (4)$$

式中 $x_i = G(\Gamma_i)$, $b_j = g(\tau_j)$, \mathbf{A} 的元素 $a_{ij} = \exp(-\Gamma_i \tau_j)$ 。求解(4)式得到 $G(\Gamma_i)$,即为相应的粒度分布。

3 Tikhonov 正则化矩阵

由于(4)式是病态不适定方程,难以直接通过 $\min\{\|\mathbf{A}\mathbf{x} - \mathbf{b}\|_2^2\}$ 求其稳定解。Tikhonov正则化方法在该类问题求解中起着重要的作用^[15],它通过在原来最小二乘问题中附加约束条件进行求解:

$$\Omega(\mathbf{x}) = \|\mathbf{L}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0)\|_2^2, \quad (5)$$

式中 \mathbf{x}_0 为解的初始估计, \mathbf{L} 为正则化矩阵。 $\mathbf{x}_0 = \mathbf{0}$ 时,求得方程的解为:

$$\min\left\{\|\mathbf{A}\mathbf{x} - \mathbf{b}\|_2^2 + \lambda^2 \|\mathbf{L}(\mathbf{x})\|_2^2\right\}. \quad (6)$$

(6)式中, λ 称为正则化参数,它控制着残差的范数 $\|\mathbf{A}\mathbf{x} - \mathbf{b}\|_2^2$ 与附加约束项 $\|\mathbf{L}(\mathbf{x})\|_2^2$ 之间的权重。(6)式的解等价于如下的最小二乘问题:

$$\min\left\{\left\|\begin{bmatrix} \mathbf{A} \\ \lambda\mathbf{L} \end{bmatrix} \mathbf{x} - \begin{bmatrix} \mathbf{b} \\ \mathbf{0} \end{bmatrix}\right\|_2^2\right\}, \quad (7)$$

式中,正则参数 λ 可采用广义交叉检验准则(GCV)确定^[16]:

$$\frac{\|Ax_{\text{reg}} - b\|_2^2}{[\text{trace}(I - AA')]^2} = \min, \quad (8)$$

式中,符号 trace 表示矩阵的迹, A' 是将方程 $Ax = b$ 右端项 b 映射成正则解 x_{reg} 的矩阵,即 $A'b = x_{\text{reg}}$ 。在(7)式中,为了简化, L 一般取单位阵 I_n , 记为 L_1 。然而,正则化矩阵选择单位阵不一定是最优的,通常还可以选择一阶差分矩阵 L_2 和二阶差分矩阵 L_3 ^[17]:

$$L_2 = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & -1 \end{bmatrix}, \quad (9)$$

$$L_3 = \begin{bmatrix} 1 & -2 & 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -2 & 1 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & -2 & 1 \end{bmatrix}. \quad (10)$$

为了更好地求解双峰分布颗粒系问题,应根据具体问题的特点,合理地选择正则化矩阵。

4 不同正则矩阵的颗粒粒度模拟及反演分析

4.1 模拟反演的实验参数及条件

为了研究不同正则矩阵对双峰分布颗粒系反演的影响,首先模拟产生双峰分布颗粒系的相关函数数据,然后在相关函数中分别加入不同噪声方差水平的白噪声,最后通过对无噪声及噪声相关函数的反演进行研究。在模拟实验中,模拟粒径初始分布选取文献^[18]中介绍的 Johnson's SB 函数,该函数的表达式为:

$$f(x) = \frac{\sigma}{\sqrt{2\pi}(x_{\text{max}} - x_{\text{min}})} [t(1-t)]^{-1} \exp\left\{-0.5\left[u + \sigma \ln\left(\frac{t}{1-t}\right)\right]^2\right\}, \quad (11)$$

式中 $t = (x - x_{\text{min}})/(x_{\text{max}} - x_{\text{min}})$ 是归一化尺寸, x_{min} 和 x_{max} 分别是分布粒子中最小和最大粒径, u 和 σ 是分布参数,通过改变分布参数,能够模拟出不同形式的粒径分布。模拟实验中采用的模拟实验参数分别为:分散介质(水)折射率为 1.331,入射光波长为 632.8 nm,测量温度为 25 °C,散射角为 90°,水的黏度系数为 $0.89 \times 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$,波尔兹曼常数为 $1.3807 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ 。模拟实验中分别采用大、小两种双峰分布颗粒进行分析,其中,双峰分布颗粒系分别由两种如(11)式所示的单峰分布颗粒系按不同光强比进行混合构成,混合比例分别为 1:1 及 8:2。在反演算法中,正则参数由 GCV 准则确定。为了比较三种正则矩阵的反演结果,分别引入以下指标作为衡量依据:

峰值相对误差(PVE),描述反演峰值粒径与真实峰值粒径的相对误差大小

$$P_{\text{VE}} = \frac{|d_{\text{ps}} - d'_{\text{ps}}|}{d'_{\text{ps}}} \times 100\%. \quad (12)$$

分布相对误差(DRE),描述反演分布与真实分布误差的大小:

$$E_{\text{DR}} = \frac{\|x - x'\|_2}{\|x'\|_2} \times 100\%. \quad (13)$$

峰值幅度比(PVAR),描述反演分布峰值幅度相对于真实分布峰值幅度的大小:

$$P_{\text{VAR}} = \frac{x_{\text{pa}}}{x'_{\text{pa}}}. \quad (14)$$

峰值粒径比(PVSR),描述双峰分布颗粒系两峰相距的远近:

$$P_{\text{VSR}} = \frac{d_{\text{ps}2}}{d_{\text{ps}1}}, \quad (15)$$

其中 $x, d_{\text{ps}}, x_{\text{pa}}$ 分别为反演分布、反演峰值、反演峰值幅度; $x', d'_{\text{ps}}, x'_{\text{pa}}$ 分别为模拟颗粒的粒径分布、峰值、峰

值幅度,称之为真实粒径分布、真实峰值、真实峰值幅度。 d_{ps1} 、 d_{ps2} 分别为双峰分布颗粒系的两峰值粒径。

4.2 模拟反演分析

4.2.1 对不同分布及光强比的双峰颗粒系的反演

在反演中,大颗粒相应的参数分别为 $u_1 = -4$; $\sigma_1 = 2.8$; $u_2 = 4$; $\sigma_2 = 2.8$; $\alpha_{\max} = 800$ nm; $\alpha_{\min} = 50$ nm, 颗粒主要分布在 100~725 nm 之间;小颗粒相应的参数分别为 $u_1 = -4$; $\sigma_1 = 2.6$; $u_2 = 4$; $\sigma_2 = 2.6$; $\alpha_{\max} = 100$ nm; $\alpha_{\min} = 10$ nm, 颗粒主要分布在 15~85 nm 之间;两种颗粒的反演范围分别为 1~120 和 10~1000。在噪声水平分别为 0、0.001、0.005、0.01、0.02、0.03 等情况下,分别采用 L_1 、 L_2 、 L_3 对两种双峰分布颗粒系进行反演,反演结果如图 1~图 4 所示,相应的实验数据如表 1~表 4 所示。

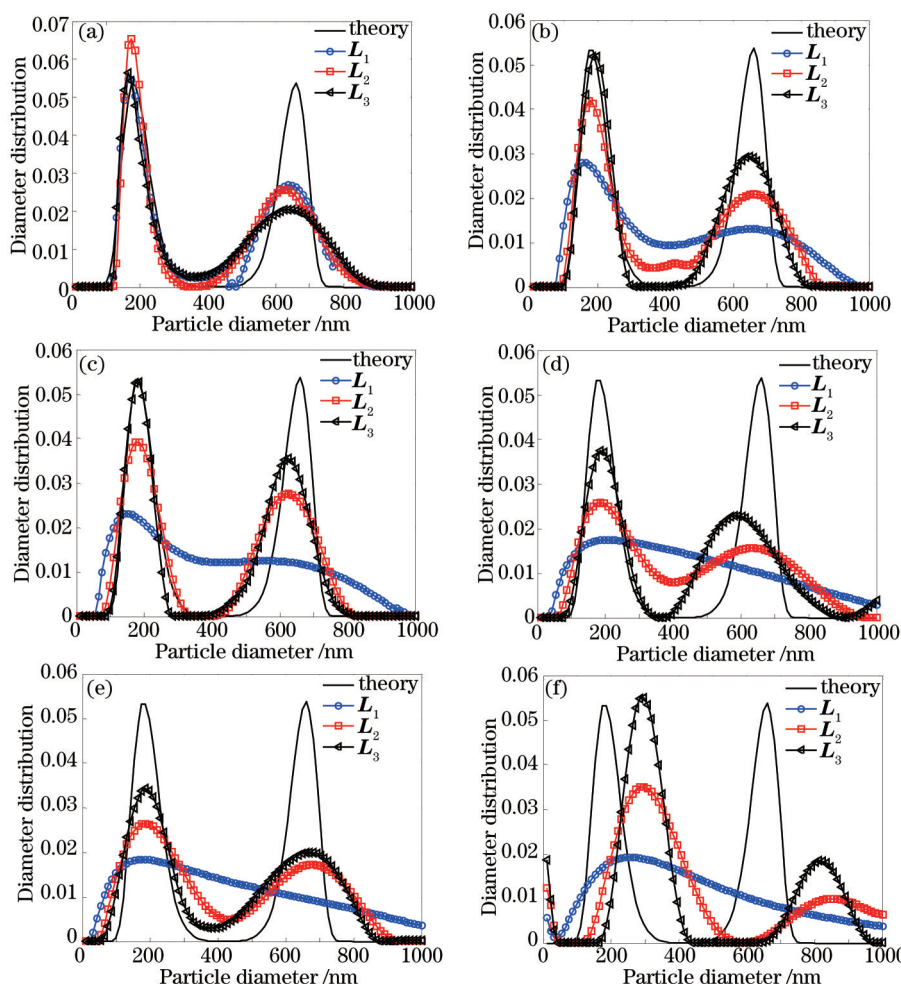


图 1 光强比为 1:1 的 50~800 nm 双峰分布颗粒系在不同正则矩阵下的反演结果。
噪声水平为 (a) 0; (b) 0.001; (c) 0.005; (d) 0.01; (e) 0.02; (f) 0.03

Fig.1 Inverse results of bimodal distribution particles with particle size in range of 50~800 nm and intensity ratio of 1:1 at different regularization matrixes. Noise level (a) 0; (b) 0.001; (c) 0.005; (d) 0.01; (e) 0.02; (f) 0.03

从双峰分辨力的角度来看:采用 $L_1 \sim L_3$ 对双峰分布颗粒进行反演,双峰分辨力受噪声干扰影响。对于 50~800 nm(主要分布于 100~725 nm 间,大颗粒)、10~100 nm(主要分布于 15~85 nm 间,小颗粒)的两种颗粒分布, L_1 只有在噪声水平小于 0.001 及以下时,才具有双峰分辨力,而在大于等于 0.001 时,则不具有双峰分辨力,因此, L_1 抗干扰性能差。对于 L_2 、 L_3 ,当颗粒较大,光强比为 1:1 时, L_2 、 L_3 矩阵在较高的噪声水平 0.03 时,还能够分辨出双峰。当光强比为相差较大的 8:2 时,此时小峰值对应的真实分布只有 0.021,但 L_2 在噪声水平为 0.01 时,还能分辨出小光强比的低峰。相对 L_2 而言, L_3 则具有更强的分辨力,在噪声水平为 0.02 时,仍能分辨出低峰。与颗粒光强比为 1:1 时相比, L_2 、 L_3 的抗噪水平均有所下降。而相对于大颗粒,小颗粒 L_2 、 L_3 的双峰分辨力减弱,当光强比分别为 1:1 和 8:2 时, L_2 、 L_3 的抗噪能力分别降为 0.01、0.02 和 0.005、0.01。当三

表 1 光强比为 1:1 的 50~800 nm 双峰分布颗粒的反演数据

Table 1 Inverse data of bimodal distribution particles with particle size in range of 50~800 nm and intensity ratio of 1:1

Noise level	L_1				L_2				L_3			
	Peak value /nm	PVE /%	DRE	PVAR	Peak value /nm	PVE /%	DRE	PVAR	Peak value /nm	PVE /%	DRE	PVAR
0	164	6.28		1.03	175	0	0.4285	1.22	164	6.28		1.05
	637	3.34	0.3656	0.5	626	5.01	0.48	0.48	637	3.34	0.4716	0.38
0.001	164	6.28		0.52	175	0	0.4589	0.78	186	6.28		0.97
	648	1.67	0.6583	0.2	659	0	0.39	0.39	648	1.67	0.3312	0.55
0.005	153	—	0.7222	—	175	0	0.4124	0.73	186	6.28		0.99
					626	5.01	0.51	0.51	626	5.01	0.3351	0.66
0.01	175	—	0.7887	—	186	6.28	0.6105	0.48	186	6.28		0.64
					681	3.34	0.32	0.32	681	3.34	0.5141	0.37
0.02	208	—	0.7887	—	186	6.28	0.6278	0.49	186	6.28		0.70
					637	3.33	0.29	0.29	582	11.68	0.5184	0.43

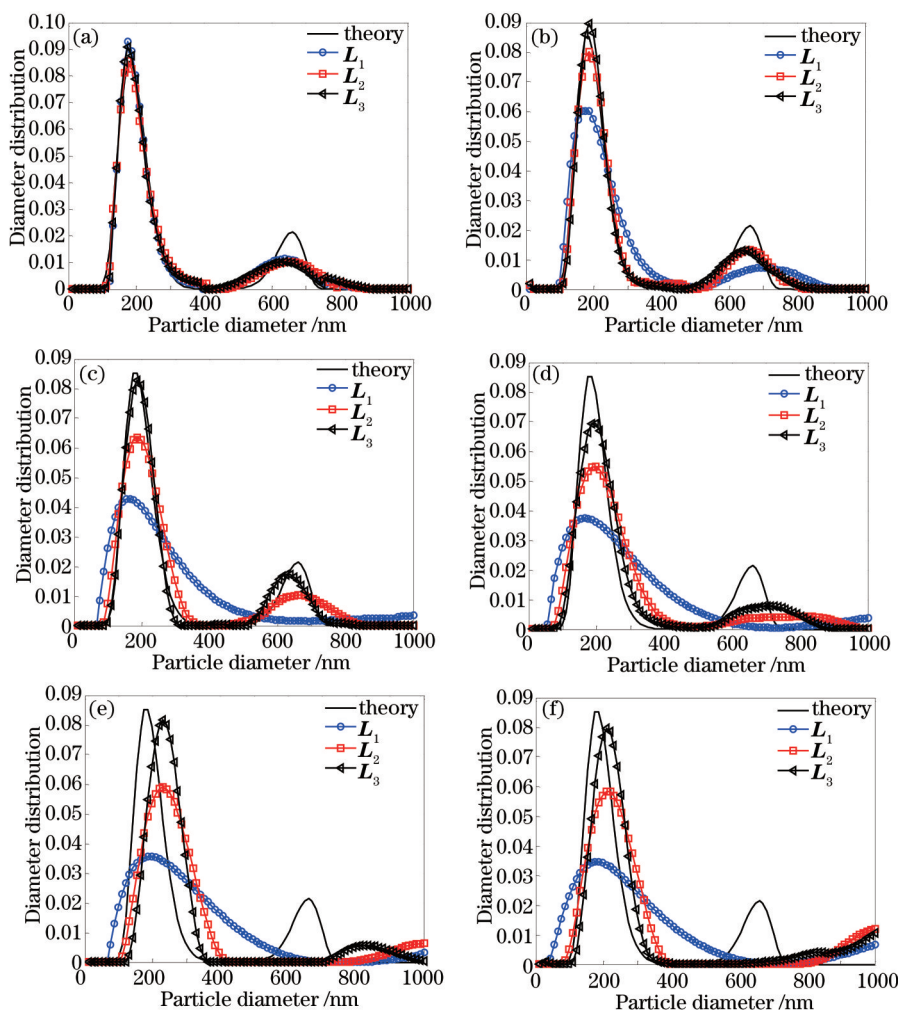


图 2 光强比为 8:2 的 50~800 nm 双峰分布颗粒在不同正则矩阵下的反演结果。

噪声水平 (a) 0; (b) 0.001; (c) 0.005; (d) 0.01; (e) 0.02; (f) 0.03

Fig.2 Inverse results of bimodal distribution particles with particle size in range of 50~800 nm and intensity ratio of 8:2 at different regularization matrixes. Noise level (a) 0; (b) 0.001; (c) 0.005; (d) 0.01; (e) 0.02; (f) 0.03

表2 光强比为8:2的50~800 nm双峰分布颗粒的反演数据

Table 2 Inverse data of bimodal distribution particles with particle size in range of 50~800 nm and intensity ratio of 8:2

Noise level	L_1				L_2				L_3			
	Peak value /nm	PVE /%	DRE	PVAR	Peak value /nm	PVE /%	DRE	PVAR	Peak value /nm	PVE /%	DRE	PVAR
0	175	0	0.1475	1.09	175	0	0.1447	1.0	175	0	0.1591	1.06
	637	3.34		0.53	648	1.67		0.48	637	3.34		0.48
0.001	175	0	0.3302	0.71	186	6.28	0.1182	0.94	186	6.28	0.1302	1.05
	703	6.68		0.34	659	0		0.61	637	3.34		0.60
0.005	164	—	0.5716	—	186	6.28	0.2721	0.75	186	6.28	0.1185	0.97
					659	0		0.48	626	5.00		0.80
0.01	164	—	0.6380	—	197	12.57	0.4259	0.64	197	12.57	0.2691	0.81
					725	10.01		0.19	714	8.35		0.36
0.02	197	—	0.6549	—	230	—	0.6418	—	230	31.42	0.7160	0.96
									824	25.03		0.26

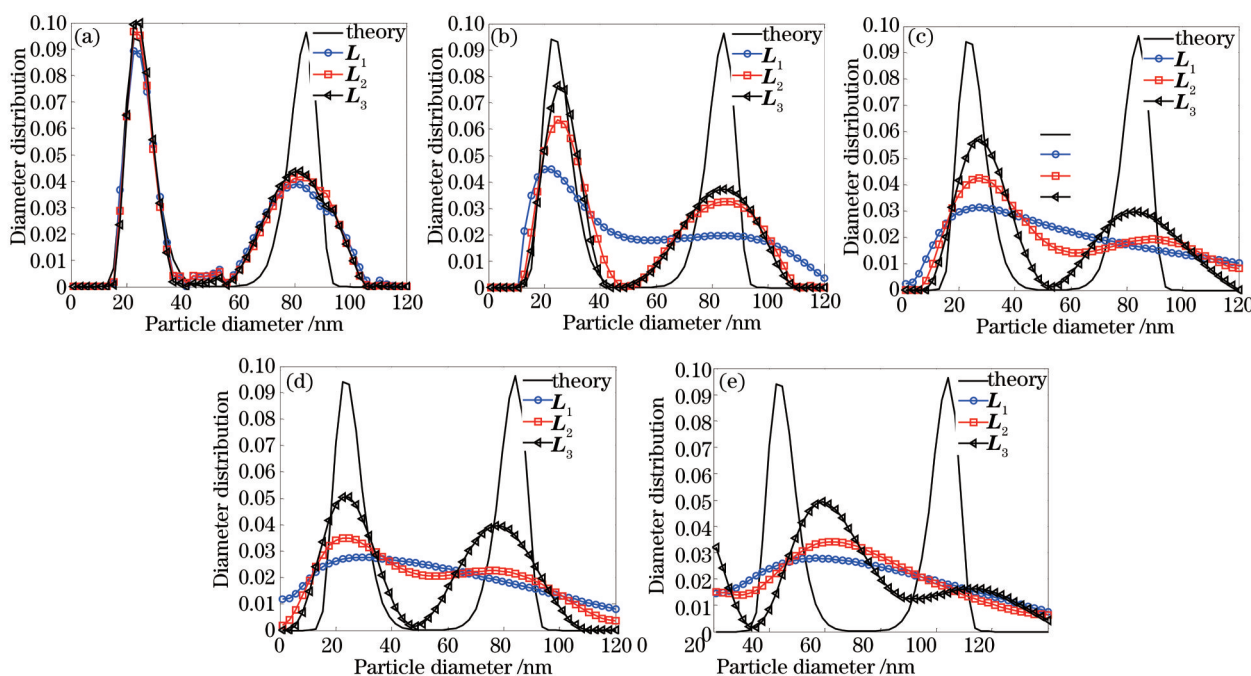


图3 光强比为1:1的10~100 nm双峰分布颗粒在不同正则矩阵下的反演结果。
噪声水平 (a) 0; (b) 0.001; (c) 0.005; (d) 0.01; (e) 0.02

Fig.3 Inverse results of bimodal distribution particles with particle size in range of 10~100 nm and intensity ratio of 1:1 at different regularization matrixes. Noise level (a) 0; (b) 0.001; (c) 0.005; (d) 0.01; (e) 0.02

种矩阵同时具有双峰分辨力时,峰值幅度比可以对每种矩阵双峰分辨力的强弱进行很好地描述。当两个峰值幅度比越接近真实峰值幅度比(1:1)时,双峰分辨力越强。综合图1~图4,表1~表4的数据可以看出,在同等噪声水平下, L_3 矩阵的双峰分辨力明显优于 L_2 ,而 L_2 优于 L_1 。但在无噪声情况下, L_1 、 L_2 、 L_3 的双峰分辨能力不一致,如大颗粒在光强比为1:1时, L_3 的两峰幅度值比为1.05:0.38,真实峰值幅度比为1:1,第二个峰值幅度比与真实的偏差明显高于 L_1 (1.03:0.5)及 L_2 (1.22:0.48)。综合上述分析可以得出:双峰分辨力受噪声干扰影响, L_1 抗干扰性最差, L_3 抗干扰性最强,随着噪声水平的增加,双峰分辨力下降,双峰光强比越接近、颗粒越大,矩阵的抗干扰能力越强,反之抗干扰能力越弱,在同等噪声情况下, L_3 矩阵的双峰分辨力最强、 L_1 最差,但在无噪声情况下, L_1 、 L_2 、 L_3 三种矩阵双峰分辨力不一致。

从反演误差看:当无噪声情况下, L_1 、 L_2 、 L_3 的反演误差的大小有不一致性。在有噪声时,同等噪声水平情况下,表1~表4的数据表现出,在 L_3 的抗噪范围内(除去表中阴影部分),且大多数情况下, L_3 的反演误差最小, L_1 的反演误差最大。相对于 L_1 、 L_2 最多能够改善粒径反演误差0.3098, L_3 改善的更多,为0.4531;而相对于 L_2 、 L_3 最多也可改善0.1755。

表3 光强比为1:1的10~100 nm双峰分布颗粒的反演数据

Table 3 Inverse data of bimodal distribution particles with particle size in range of 10~100 nm and intensity ratio of 1:1

Noise level	L_1				L_2				L_3			
	Peak value /nm	PVE /%	DRE	PVAR	Peak value /nm	PVE /%	DRE	PVAR	Peak value /nm	PVE /%	DRE	PVAR
0	22.42	0		0.95	22.42	0		1.03	22.42	0		1.01
	79.54	5.65	0.4425	0.40	81.92	2.82	0.4121	0.43	81.92	2.82	0.4105	0.45
0.001	22.42	0		0.48	24.8	10.61		0.68	24.8	10.61		0.83
	84.30	0	0.7053	0.21	84.30	0	0.5321	0.34	84.30	0	0.4709	0.36
0.005	27.18	—	0.7955	—	27.18	21.23		0.45	27.18	21.23		0.61
					89.06	5.64	0.7252	0.20	89.06	5.64	0.5877	0.31
0.01	29.560	—	0.809	—	24.80	10.61		0.37	22.42	0		0.54
					74.78	11.29	0.7352	0.23	77.16	8.45	0.5597	0.41
0.02	36.70	—	0.8204	—	43.84	—	0.8627	—	39.08	74.30	0.9413	0.52
									93.82	11.29		0.17

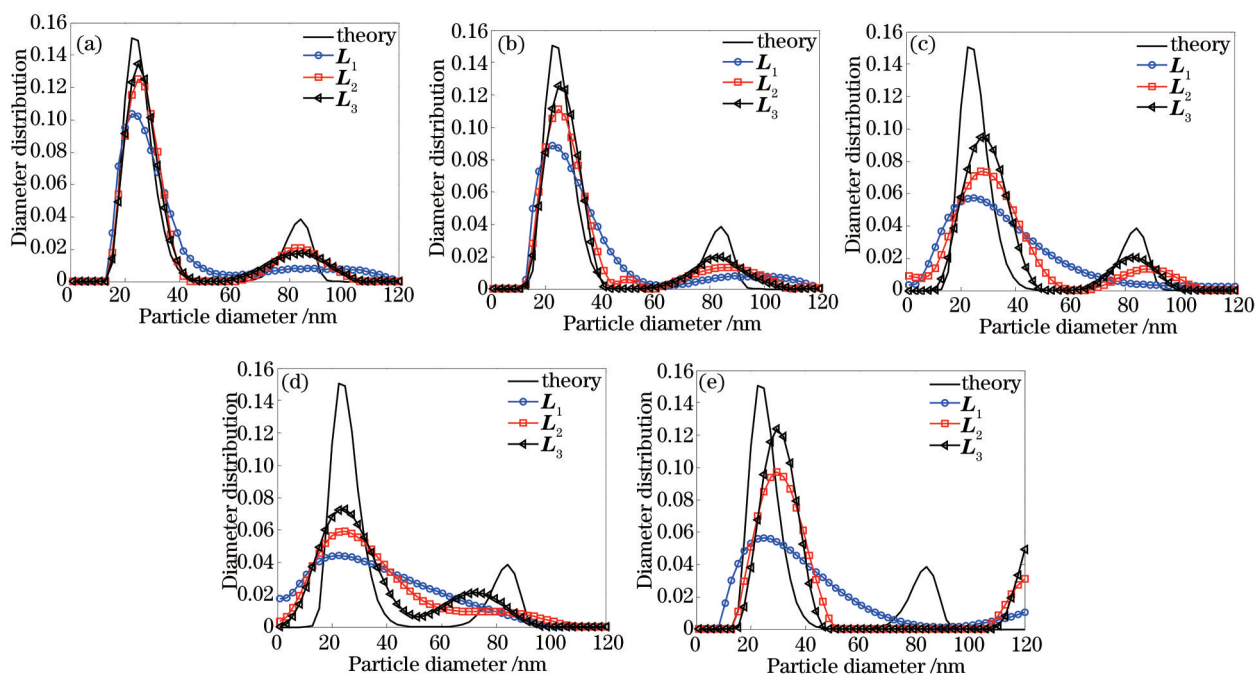


图4 光强比为8:2的10~100 nm双峰分布颗粒在不同正则矩阵下的反演结果。

噪声水平 (a) 0; (b) 0.001; (c) 0.005; (d) 0.01; (e) 0.02

Fig.4 Inverse results of bimodal distribution particles with particle size in range of 10~100 nm and intensity ratio of 8:2 at different regularization matrixes. Noise level (a) 0; (b) 0.001; (c) 0.005; (d) 0.01; (e) 0.02

表4 光强比为8:2的10~100 nm双峰分布颗粒的反演数据

Table 4 Inverse data of bimodal distribution particles with particle size in range of 10~100 nm and intensity ratio of 8:2

Noise level	L_1				L_2				L_3			
	Peak value/nm	PVE /%	DRE	PVAR	Peak value/nm	PVE /%	DRE	PVAR	Peak value/nm	PVE /%	DRE	PVAR
0	22.42	0		0.69	24.80	10.61		0.83	24.80	10.61		0.89
	98.58	16.94	0.3621	0.20	84.30	0	0.2380	0.54	84.30	0	0.2068	0.46
0.001	22.42	0		0.59	24.80	10.61		0.74	24.80	10.61		0.83
	98.58	16.94	0.4659	0.21	86.68	2.82	0.3139	0.34	84.30	0	0.2611	0.51
0.005	24.8	—	0.6702	—	27.180	21.23		0.49	27.18	21.23		0.63
					89.06	5.65	0.5836	0.35	84.30	0	0.4784	0.52
0.01	22.42	—	0.7516	—	24.80	10.61		0.39	24.80	10.61		0.48
					77.16	8.47	0.6367	0.24	72.40	14.11	0.5322	0.48
0.02	24.80	—	0.6756	—	29.56	—	0.6388	—	29.56	—	0.6899	—

从峰值误差可以看出:表1~表4的峰值误差数据表明,采用三种矩阵时,不论在噪声与非噪声情况下, L_1 峰值误差受噪声影响较小,由于噪声水平的变化,大颗粒最多引起峰值变化为3.34%,小颗粒为5.64%。 L_2 、 L_3 峰值误差受噪声影响较大,大颗粒最多引起峰值变化为6.28%,小颗粒最多变化可达到21.2%。因此, L_1 矩阵峰值稳定性好,相对而言, L_2 、 L_3 的峰值稳定性更差,大颗粒的峰值稳定性优于小颗粒。

4.2.2 对不同峰值粒径比的双峰颗粒系的反演

通过改变(11)式定义的模拟粒径分布参数,可以调整双峰分布颗粒的两峰值粒径比。以双峰光强比为1:1的10~100 nm颗粒系为例,调整颗粒参数模拟出1.9:1、2.6:1、3.7:1三种峰值粒径比的真实分布,具体参数见表5,在反演范围1~120内,分别采用 L_1 、 L_2 、 L_3 在噪声水平为0.001、0.005、0.01时,对三种颗粒系的相关函数进行反演,反演结果及其真实分布如图5、图6所示,其对应的数据如表6所示。其中,峰值粒径比3.7:1的反演即为前述4.2中图3及表3的反演,具体结果参见图3。

表5 不同峰值粒径比的10~100 nm双峰颗粒的模拟参数

Table 5 Simulation parameters of bimodal distribution particles with particle size in range of 10~100 nm and different PVSR

u_1	σ_1	u_2	σ_2	PVSR
-4	4.8	4	4.8	1.9:1
-4	3.4	4	3.4	2.6:1
-4	2.6	4	2.6	3.7:1

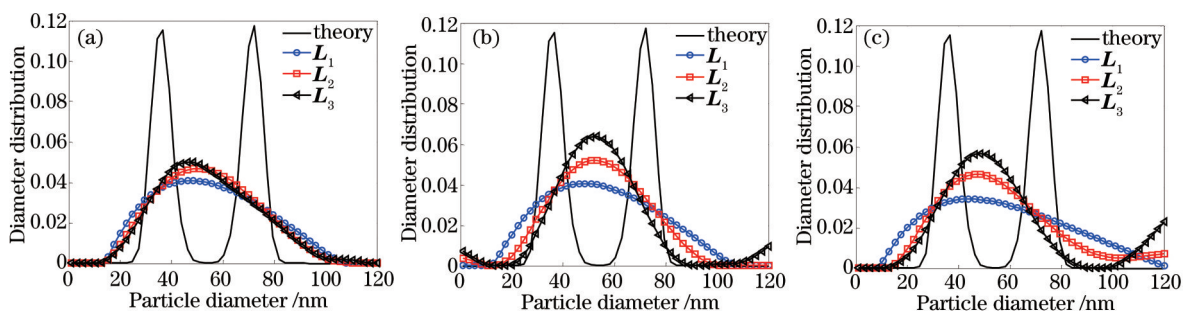


图5 峰值粒径比为1.9:1的10~100 nm双峰分布颗粒在不同正则矩阵下的反演结果。
噪声水平 (a) 0.001; (b) 0.005; (c) 0.01

Fig.5 Inverse results of bimodal distribution particles with particle size in range of 10~100 nm and PVSR of 1.9:1 at different regularization matrixes. Noise level (a) 0.001; (b) 0.005; (c) 0.01

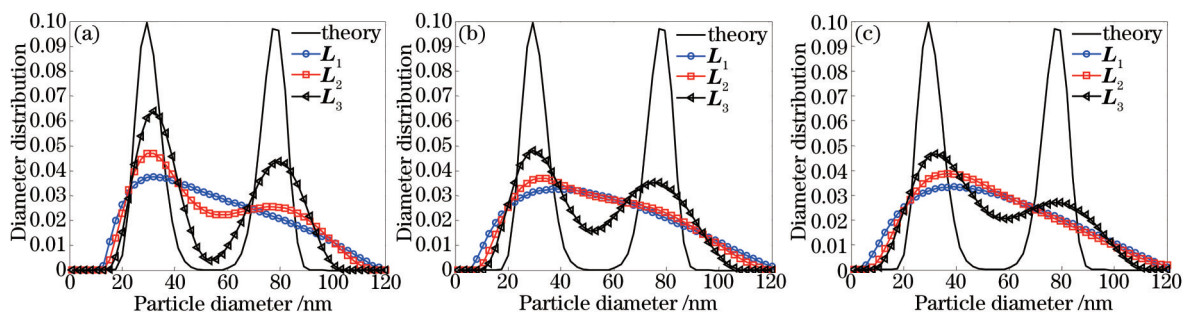


图6 峰值粒径比为2.6:1的10~100 nm双峰分布颗粒在不同正则矩阵下的反演结果。
噪声水平 (a) 0.001; (b) 0.005; (c) 0.01

Fig.6 Inverse results of bimodal distribution particles with particle size in range of 10~100 nm and PVSR of 2.6:1 at different regularization matrixes. Noise level (a) 0.001; (b) 0.005; (c) 0.01

通过图3、图5、图6以及表6可以看出, L_1 、 L_2 、 L_3 的双峰分辨力与颗粒的峰值粒径比有关。当峰值粒径比为较小的1.9:1时,即两峰相距比较近时,三种正则化矩阵都不能分辨出双峰,反演结果为单峰分布。而随着两峰值距离的增加,即当峰值粒径比增加时,三个正则化矩阵的双峰分辨力均有不同程度地增加, L_3 双峰分辨力最强,在峰值粒径比为2.6:1(居中)及3.7:1(较大)时,三种噪声情况下均能分辨出双峰。 L_2 双峰分辨力次之,当峰值粒径比为2.6:1时,仅能在噪声水平较低的0.001时识别出双峰。 L_1 双峰分辨力最差,只有在

较大的峰值粒径比 3.7:1 和较小的噪声水平 0.001 时,才能识别出双峰。在同等的噪声水平下,峰值粒径比越大,双峰分辨力越强,粒径反演误差越小、峰值幅度比越大,表明与真实分布越接近。在噪声水平为 0.001 时,对于 L_2 ,峰值粒径比为 3.7:1 时,反演相对误差为 0.5321,峰值幅度比为 0.68:0.34,而当峰值粒径比为 2.6:1 时,反演相对误差为 0.6729,峰值幅度比为 0.47:0.26,3.7:1 的反演结果明显优于 2.6:1 的反演结果。对于对于 L_3 ,在三种噪声水平下,3.7:1 的粒径反演误差、峰值幅度比都明显优于 2.6:1 的相应值。

表 6 不同峰值粒径比的 10~100 nm 双峰颗粒的反演数据

Table 6 Inverse data of bimodal distribution particles with particle size in range of 10~100 nm and different PVSR

PVSR	Noise level	L_1				L_2				L_3			
		Peak value /nm	PVE /%	DRE	PVAR	Peak value /nm	PVE /%	DRE	PVAR	Peak value /nm	PVE /%	DRE	PVAR
1.9:1	0.001	46.22	—	0.7624	—	48.6	—	0.7731	—	46.22	—	0.7775	—
	0.005	46.22	—	0.7683	—	50.98	—	0.7942	—	53.36	—	0.8819	—
	0.01	43.84	—	0.7816	—	46.22	—	0.7833	—	48.6	—	0.8816	—
2.6:1	0.001	31.94	—	0.7566	—	31.94	8.05	0.6729	0.47	31.94	8.05	0.4910	0.64
						77.16	0		0.26	79.54	3.08		0.45
	0.005	39.08	—	0.7813	—	31.94	—	0.7432	—	29.56	0	0.5957	0.48
3.7:1	0.001	22.42	0	0.7053	0.48	24.8	10.61	0.5321	0.68	24.8	10.61	0.4709	0.83
		84.30	0		0.21	84.30	0		0.34	84.30	0		0.36
	0.005	27.18	—	0.7955	—	27.18	21.23	0.7252	0.45	27.18	21.23	0.5877	0.61
0.01						89.06	5.64		0.20	89.06	5.64		0.31
						24.80	10.61		0.37	22.42	0		0.54
		29.560	—	0.809	—	74.78	11.29	0.7352	0.23	77.16	8.45	0.5597	0.41

综合以上分析可以看出, L_1 、 L_2 、 L_3 的双峰分辨力与颗粒的峰值粒径比有关。 L_3 双峰分辨力最强,能够分辨出的峰值粒径比最低, L_2 次之, L_1 能够分辨出的峰值粒径比最大。同等噪声水平下,峰值粒径比越大,双峰分辨力越强,粒径反演误差越小、峰值幅度比越大。

4.3 实验数据的反演分析

使用布鲁克海文的实验仪 BI-200SM 获得 DLS 实验相关函数数据,激光器为 632.8 nm 的 HeNe 激光器、散射角为 90 度、被测样品温度为 25 °C、分散介质为 1 mM NaCl。双峰分布的混合样品为 198 nm 与 502 nm 的 Duke 公司聚苯乙烯颗粒,两种颗粒的数量比 10:1。分别采用 L_1 、 L_2 、 L_3 对实验仪获得相关函数数据进行反演,反演结果如图 7 所示, L_1 、 L_2 、 L_3 反演峰值分别为(175.83, 455.83)、(199.17, 479.17)、(199.17, 479.17)。从图 7 的反演结果可以看出:尽管 L_2 、 L_3 的峰值粒径相同,但是 L_3 双峰分辨力明显优于 L_2 , L_1 的峰值误差较大,且

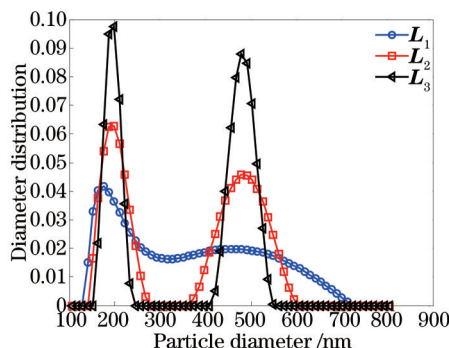


图 7 198 nm 和 502 nm 双峰分布实验颗粒的反演结果

Fig.7 Inverse results of bimodal distribution experimental particles with particle size of 198 nm and 502 nm

分辨出双峰不明显。因此,通过实验数据反演结果可以验证模拟数据的结论。

5 结 论

采用正则化方法对双峰分布动态光散射数据进行反演时,正则化矩阵的选择对反演粒径分布有着不同的影响,从而影响到粒径分布的准确性。采用 L_1 、 L_2 、 L_3 三种矩阵,在不同的噪声水平及光强比条件下、对大小不同的两种模拟双峰分布颗粒系进行了正则化反演分析,通过分析可以得出以下结论:

1) 正则化矩阵的双峰分辨力受噪声干扰及光强比影响,随着噪声水平的增加,双峰分辨力下降, L_1 抗干扰能力最差, L_3 最强;双峰光强比越接近、颗粒越大,双峰分辨力越强;矩阵 L_3 的双峰分辨力最好、反演误差最小, L_1 双峰分辨力最差、反演误差最大;

2) 正则化矩阵的双峰分辨力与颗粒的峰值粒径比有关。 L_3 能够分辨出的峰值粒径比最低, L_1 最大。同等噪声水平下,峰值粒径比越大,双峰分辨力越强,粒径反演误差越小、峰值幅度比越大。

3) 由于 L_1 的干扰能力差,所以在噪声水平低于0.001时,为了计算简单及峰值稳定性,可以考虑用 L_1 矩阵。但在有噪声时,为保证反演结果的准确性,可以选择 L_2 、 L_3 正则矩阵进行反演,但优先选择 L_3 矩阵。

参 考 文 献

- Liu Wei, Wang Yajing, Shen Jin. Optimal fitting cumulants method for dynamic light scattering[J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(12): 1229001.
刘 伟,王雅静,申 晋. 动态光散射最优拟合累积分析法[J]. 光学学报, 2013, 33(12): 1229001.
- Dou Zhenhai, Wang Yajing, Shen Jin, *et al.*. A hybrid non-negative constraint inversion of dynamic light scattering based on truncated singular value decomposition[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(6): 0608001.
窦震海,王雅静,申 晋,等. 动态光散射混合非负截断奇异值反演[J]. 中国激光, 2013, 40(6): 0608001.
- Wang Zhiyong, Cai Xiaoshu, Xu Chengze, *et al.*. Nanoparticle sizing by image processing with dynamic light scattering[J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(1): 0129002.
王志永,蔡小舒,徐呈泽,等. 动态光散射图像法测量纳米颗粒粒度研究[J]. 光学学报, 2014, 34(1): 0129002.
- Provencher S W. CONTIN: A general purpose constrained regularization program for inverting noisy linear algebraic and integral equations[J]. Comput Phy Commun, 1982, 27(3): 229-242.
- McWhirter J G, Pike E R. On the numerical inversion of the Laplace transform and similar Fredholm integral equations of the first kind[J]. Phys A: Math Gen, 1978, 11(9): 1729-1745.
- Dahneke B E. Measurement of Suspended Particles by Quasi-Elastic Light Scattering[M]. New York: Wiley Interscience, 1983.
- Sun Y F, Walker J G. Maximum likelihood data inversion for photon correlation spectroscopy[J]. Meas Sci Technol, 2008, 19(11): 115302.
- Morrison I D, Grabowski E F, Herb C A. Improved techniques for particle size determination by quasi-elastic light scattering[J]. Langmuir, 1985, 1(4): 496-501
- Han Qiuyan, Shen Jin, Sun Xianming, *et al.*. A posterior choice strategies of the tikhonov regularization parameter in the inverse algorithm of the photon correlation spectroscopy particle sizing techniques[J]. Acta Photonica Sinica, 2009, 38(11): 2917-2926.
韩秋燕,申 晋,孙贤明,等. 基于Tikhonov正则参数后验选择策略的PCS颗粒粒度反演方法[J]. 光子学报, 2009, 38(11): 917-2926.
- Zhu X J, Shen J, Liu W, *et al.*. Nonnegative least-squares truncated singular value decomposition to particle size distribution inversion from dynamic light scattering data[J]. Appl Opt, 2010, 49(34): 6591-6596.
- Tikhonov A N, Arsenin V Y. Solution of Ill-Posed Problems[M]. Washington: Winston, 1977.
- Zhu Xinjun, Shen Jin, Thomas J C. Analysis of noisy dynamic light scattering data using constrained regularization techniques[J]. Appl Opt, 2012, 51(31): 7537-75488.
- Cullum Jane. The effective choice of the smoothing norm in regularization[J]. Mathematics of computation, 1979, 33: 149-170.
- Xiao Yingying, Shen Jin, Wang Yajing, *et al.*. Influence of initial model on regularized inversion of noisy dynamic light scattering data[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2014, 26(12): 129003.
肖莹莹,申 晋,王雅静,等. 初始模型对含噪动态光散射数据正则化反演结果的影响[J]. 强激光与粒子束, 2014, 26(12): 129003.
- Li Longxiang, Deng Weijie, Zhang Binzhi, *et al.*. Dwell time algorithm for large aperture optical element in magnetorheological finishing[J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(5): 0522001.
李龙响,邓伟杰,张斌智,等. 大口径光学元件磁流变加工驻留时间求解算法[J]. 光学学报, 2014, 34(5): 0522001.
- Golue G H, Heath M, Wahba G. Generalized cross-validation as a method for choosing a good ridge parameter[J]. Technometrics, 1979, 21(2): 215-223.
- Hansen P C. Regularization tools: A matlab package for analysis and solution of discrete ill-posed problems[J]. Numerical Algorithms, 1994, 6(1): 1-35.
- Yu A B, Standish N. A study of particle size distributions[J]. Powder Technol, 1990, 62(2): 101-118.