

多角度动态光散射粒度分布递归非负 Phillips-Twomey 算法

李蕾 杨克成 王万研 夏珉 李微*

华中科技大学光学与电子信息学院, 湖北 武汉 430074

摘要 多角度动态光散射(MDLS)技术具有响应速度快、非接触式测量等优势,相较于单一散射角度测量技术,MDLS能获取更多的反映颗粒特征的散射光信息,可提供更准确的颗粒粒度分布(PSD),而合适的颗粒粒度反演算法能进一步提高MDLS方法的测量准确性。在Phillips-Twomey(PT)算法基础上,提出采用MR-L曲线法确定正则化参数,递归算法求取权重系数并添加非负约束的递归非负Phillips-Twomey(RNNPT)算法,通过准确确定权重系数改善MDLS颗粒粒度分布反演算法的准确性。采用RNNPT算法,在光强相关函数测量噪声为0.01%~1%,对两种单峰模拟分布以及一种双峰模拟分布颗粒体系进行了粒度反演,可知在噪声水平低于0.1%的情况下反演结果均较为理想。将RNNPT算法与递归Phillips-Twomey(RPT)算法和现有的递归Tikhonov(RT)算法进行比较,计算结果表明,RNNPT算法获得的权重系数比误差最小,反演获得的粒度分布与理论值最为接近。

关键词 散射; 动态光散射; 反演算法; 颗粒测量; 粒度分布; 权重系数

中图分类号 O436.2; O439

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP52.032901

Particle Size Distribution Measurement by Recursion Nonnegative Phillips-Twomey Analytical Method with Multiangle Dynamic Light Scattering

Li Lei Yang Kecheng Wang Wanyan Xia Min Li Wei

*School of Optical and Electronic Information, Huazhong University of Science and Technology,
Wuhan, Hubei 430074, China*

Abstract Besides the advantages such as the fast response speed, non-contact measurement and so on, the multiangle dynamic light scattering (MDLS) can give better particle-size distribution (PSD) because it can get more information about scattering light compared to single-angle light scattering technology, which can reflect the characteristic parameters of particles, and the improvement of the accuracy of MDLS depends largely on appropriate PSD inversion methods. Based on Phillips-Twomey (PT) algorithm, the Recursion Nonnegative Phillips-Twomey (RNNPT) algorithm is proposed, which uses the MR-L-curve to estimate the regularization parameter, recursion algorithm to obtain the weighting coefficients and the addition of the nonnegative constraint. Through the exact determination of the weighting coefficients, RNNPT algorithm can improve the accuracy of MDLS PSD inversion algorithm. When the light intensity autocorrelation function noise range is from 0.01% to 1%, the results show that the inverted PSDs of the two unimodal distribution and the bimodal distribution are comparatively desired with the noise level under 0.1%. In contrast to recursion Phillips-Twomey (RPT) and the existing recursion Tikhonov (RT) algorithm, the calculation results show that the weighting coefficient ratio obtained from RNNPT algorithm is minimum and the inverted PSD is closest to the theoretical one.

收稿日期: 2014-09-20; 收到修改稿日期: 2014-10-22; 网络出版日期: 2015-02-10

基金项目: 国家自然科学基金(41006019,41276042)

作者简介: 李蕾(1990—),女,硕士研究生,主要从事动态光散射测量技术方面的研究。E-mail: lilei_ivy@163.com

导师简介: 夏珉(1979—),男,副教授,硕士生导师,主要从事光电子技术和激光技术等方面的研究。

E-mail: harden@gmail.com

* 通信联系人。E-mail: weili@hust.edu.cn

Key words scattering; dynamic light scattering; inversion algorithm; particle measurement; particle-size distribution; weighting coefficients
OCIS codes 290.3200; 290.5820; 290.5850

1 引言

多角度动态光散射^[1](MDLS)是根据不同粒度颗粒在不同的散射角度具有不同的散射特性^[2],从多个不同的散射角度测量光强自相关函数并通过适当的权重系数将其结合到一个数据分析中获取颗粒粒度分布的一种技术。它可以获得更多的颗粒散射光信息,提高颗粒粒度分布的准确性,较单一角度动态光散射^[3-6]具有更强的稳健性和准确性。多角度动态光散射颗粒粒度反演实质是求解第一类 Fredholm 积分方程问题,其高度病态性决定了任何微小的数据扰动都可能导致所求解与真实解的巨大偏离。因此,寻求接近理论粒度分布的反演方法一直是多角度动态光散射颗粒粒度反演技术中的难点。目前在 MDLS 技术中应用较广泛的反演算法有:非负最小二乘法^[7]、奇异值分解算法^[8]、正则化方法^[9]、神经网络法^[10]、贝叶斯算法^[11]等。在颗粒粒度分布反演运算中,各个散射角的权重系数会严重影响颗粒粒度分布的准确性,在上述反演算法中通常由散射角度获取的散射光强均值或光强相关函数基线值求取权重系数,但是,上述方法均依赖于实验测量,实验测量噪声较大,严重影响权重系数求取的准确性,并且含有噪声的权重系数会严重影响颗粒粒度分布的准确性,因此如何得到更为准确的权重系数是 MDLS 反演方法亟待解决的问题。

Vega 等^[12-13]提出一种将最小二乘反演算法应用于递归算法中的递归最小二乘算法用于颗粒粒径分布测量的数据处理中,递归算法可得到较为准确的权重系数,但是由于最小二乘反演算法的准确性较差,反演粒度分布与理论颗粒粒度分布相比较偏差仍然较大。考虑 Phillips-Twomey 算法^[14]在最小二乘法的基础上添加了正则化参数和光顺矩阵,可得到更为理想的平滑的最小二乘解。本文提出采用 MR-L 曲线法^[15]确定正则化参数的递归非负 Phillips-Twomey(RNNPT)算法,将递归算法与非负 Phillips-Twomey 算法相结合,充分利用递归算法对权重系数求取的准确性和非负 Phillips-Twomey 算法对病态方程解求取的有效性和稳定性。对两种单峰分布以及一种双峰分布进行模拟测量,应用 RNNPT 算法与未添加非负约束的递归 Phillips-Twomey(RPT)算法和现有的递归 Tikhonov(RT)算法^[16]进行反演计算,对不同算法反演得到的颗粒粒度分布进行了比较分析。在不同光强相关函数测量噪声情况下应用 RNNPT 算法进行反演计算,分析了 RNNPT 算法的抗噪性能。

2 实验原理

在多角度动态光散射实验中,对给定的散射角度 θ_r , 数字相关器可以在不同延迟时间 τ_j 测量二阶光强自相关函数 $G_{\theta_r}^{(2)}(\tau_j)$, $G_{\theta_r}^{(2)}(\tau_j)$ 与归一化的电场自相关函数 $g_{\theta_r}^{(0)}(\tau_j)$ 有如下关系^[12]:

$$G_{\theta_r}^{(2)}(\tau_j) = G_{\infty, \theta_r}^{(2)} \left[1 + \beta \left| g_{\theta_r}^{(0)}(\tau_j) \right|^2 \right] \quad (r = 1, 2, \dots, R \text{ and } j = 1, 2, \dots, M), \quad (1)$$

式中 $G_{\infty, \theta_r}^{(2)}$ 是光强自相关函数 $G^{(2)}(\tau)$ 的基线, β 是仪器常数, R 为散射角个数, τ_j 为延迟时间, M 为相关通道数。对于在固定散射角度 θ_r 处的离散电场自相关函数 $g_{\theta_r}^{(0)}(\tau_j)$ 为

$$g_{\theta_r}^{(0)}(\tau_j) = k_{\theta_r} \sum_{i=1}^N \exp(-\Gamma_0 \tau_j / D_i) C_{l, \theta_r}(D_i) f(D_i) \quad (r = 1, 2, \dots, R \text{ and } j = 1, 2, \dots, M), \quad (2)$$

式中 $\Gamma_0 = \frac{16\pi n^2 K_B T}{3\eta\lambda^2} \sin^2\left(\frac{\theta_r}{2}\right)$, λ (nm) 是真空中波长, n 为非吸收介质的折射率, K_B (1.38×10^{-23} J/K) 为玻尔兹曼常数, T 为胶体的热力学温度, η (g/nm·s) 为分散介质的动力黏度, $C_{l, \theta_r}(D_i)$ 表示粒度为 D_i 的颗粒在散射角 θ_r 处的散射光强分数, I 为散射光强, 可以通过 Mie 理论计算得到, $f(D_i)$ ($i = 1, 2, \dots, N$) 为颗粒粒径分布, k_{θ_r} 是散射角 θ_r 处的权重系数, N 是在反演粒径范围内所取的颗粒数。(2)式为固定散射角 θ_r 处, 延迟时间为 τ_j 时的电场自相关函数方程, 由不同散射角在不同延迟时间的电场自相关函数方程组成的矩阵方程如下:

$$\mathbf{g} = \mathbf{A} \mathbf{f}, \quad (3)$$

式中 $\mathbf{g} = [g_{\theta_1}^{(0)}, g_{\theta_2}^{(0)}, \dots, g_{\theta_R}^{(0)}]^T$, $\mathbf{g}_{\theta_r}^{(0)}$ 是元素为 $g_{\theta_r}^{(0)}(\tau_j)$ 的向量, $\mathbf{A} = k_{\theta_1} \mathbf{G}_R$, $\mathbf{G}_R = (k_{\theta_1}^* \mathbf{F}_{\theta_1}, k_{\theta_2}^* \mathbf{F}_{\theta_2}, \dots, k_{\theta_R}^* \mathbf{F}_{\theta_R})^T$, \mathbf{F}_{θ_r} 是元素为

$\exp[-\Gamma_0(\theta_j)\tau_j/D_i] \cdot C_{i,\theta_j}(D_i)$ 的矩阵 \mathbf{f} 表示维数为 $N \times 1$ 元素为 $f(D_i)$ 的向量。权重系数比 $k_{\theta_r}^*$ 为

$$k_{\theta_r}^* = \frac{k_{\theta_r}}{k_{\theta_1}} = \left(\frac{N_{p,\theta_r}}{N_{p,\theta_1}} \right) \left[\frac{G_{\infty,\theta_r}^{(2)}}{G_{\infty,\theta_1}^{(2)}} \right]^{1/2} = \left(\frac{N_{p,\theta_r}}{N_{p,\theta_1}} \right) \left\langle \frac{I_{\theta_r}}{I_{\theta_1}} \right\rangle \quad (r = 1, 2, \dots, R). \quad (4)$$

(3)式中仅权重系数 k_{θ_r} 未知,由(4)式可知,可将其转换为求取权重系数比 $k_{\theta_r}^*$, N_{p,θ_r} 为在散射角 θ_r 处的粒子数浓度, $\langle I_{\theta_r} \rangle$ 为散射角 θ_r 处的平均光强。因此求解病态矩阵方程(3)式的关键转化为求解权重系数比 $k_{\theta_r}^*$ 。(4)式介绍了求取权重系数比 $k_{\theta_r}^*$ 的两种方法:由散射角度获取的散射光强均值或光强相关函数基线值求得。本文采用递归算法求取每一个散射角度处的权重系数比。考虑到实际粒径分布反演计算中,粒径总是非负的,因而在 Phillips-Twomey 算法的基础上,添加非负约束条件来减轻反演问题的病态程度^[17-18]。非负约束的实现有不同方法,比如 trust region reflective Newton^[19]、active set^[20]、interior-point^[21]等。将光滑方法和非负最小二乘法结合起来,得到平滑的非负最小二乘解,称之为非负 PT 算法(NNPT)^[22],并结合 active-set 方法求解此非负最小二乘问题。将 NNPT 方法应用于递归算法的每一递归步中,即为递归非负 Phillips-Twomey (RNNPT)算法。并且在每一个递归步应用 MR-L 曲线法重新确定正则化参数,减小正则化参数误差对颗粒粒度分布的影响。

正则化参数的选取与测量误差、预期的粒度分布等因素有关。许多学者为此做了细致的工作,并有了进展:如 L 曲线法^[23]、MR-L 曲线法^[15]、GCV 方法^[24]等。MR-L 曲线法此前仅被应用于 Tikhonov 正则化算法中,考虑到 RNNPT 算法本质上是对 Tikhonov 正则化算法进行光滑化处理,两者具有相似性,本文选取 MR-L 曲线法应用于 RNNPT 算法中,曲线的拐点位置是过度正则化与正则化不足之间的变换点,该拐点位置对应的 γ 值就是最佳正则化参数值。以(3)式为例,L 曲线法如图 1(a)所示,MR-L 曲线法如图 1(b)所示,图 1 中 $\|\cdot\|_2$ 表示取欧几里德范数,矩阵 \mathbf{B} 是由计算者设计的用以减少矩阵 \mathbf{A} 病态行为的矩阵,对矩阵 \mathbf{f} 产生平滑的效果。 $\|\mathbf{Bf}\|_2$ 的大小可以衡量粒径分布的光滑程度,其值越小越光滑。 γ 是平滑因子,是一个可调节的正则化参数或者拉格朗日乘数,且为正数。由图 1 可知,MR-L 曲线法较 L 曲线法所形成的 L 曲线更规则,易寻找到更准确的拐点,并且计算速度更快,对于具有非常光滑的解的问题的求取效果会更好。对于 600 nm 单峰

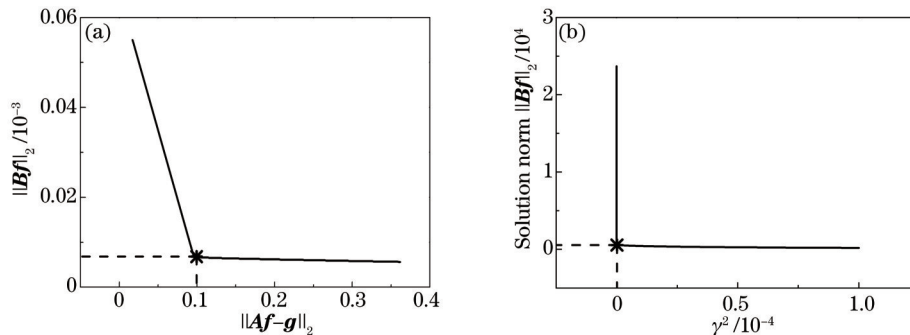


图1 两种正则化参数选取方法。(a) L曲线法;(b) MR-L曲线法

Fig.1 Two methods for the choice of the regularization parameter. (a) L-curve method; (b) MR-L-curve method

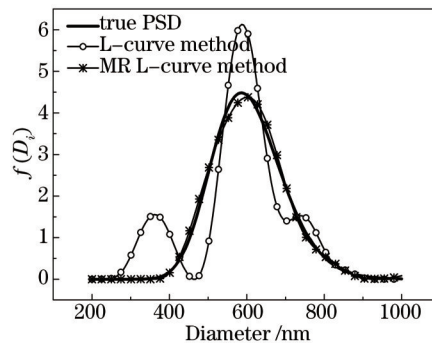


图2 两种正则化参数选取方法反演结果

Fig.2 Inversion results of the two methods for the choice of the regularization parameter

模拟分布,标准偏差 $\sigma = 0.15$,颗粒粒度分布反演范围为[200 nm, 1000 nm],采样点数为160点,在RNNPT算法中分别应用L曲线法和MR-L曲线法确定正则化参数反演所得粒径分布如图2所示,所得性能参数值 V 分别为0.4118和0.0536,由MR-L曲线法得到的性能参数值明显小于由L曲线法得到的性能参数值,即与L曲线法相比,在RNNPT算法中应用MR-L曲线法反演得到的粒径分布与理论粒径分布更接近。

3 数值模拟与分析

3.1 设定计算条件和定义性能参数 V

基于第2节的实验原理设计RNNPT算法,分别选用两种不同粒度的单峰分布和一个双峰分布模拟测量,测量角度为 30° 、 50° 、 70° 、 90° 、 110° 和 130° 的6个散射角,基于Mie散射理论计算模拟的光强相关函数值。模拟的多角度动态光散射实验假设颗粒折射率 $n_p = 1.5728$,分散介质折射率 $n_m = 1.3316$,入射光在真空中的波长 $\lambda = 632.8$ nm,入射光偏振方向与散射截面平行,绝对温度 $T = 298.15$ K, $\beta = 0.5$,介质黏度系数 $\eta = 0.89 \times 10^{-9}$ g/nm·s,延迟时间 τ_j 为210~21000 μ s,通道数取100。

采用对数正态分布模拟单峰颗粒粒度分布,表达式为

$$f(D_i) = \frac{1}{D_i \sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{[\ln(D_i/D_g)]^2}{2\sigma^2}\right\}, \quad (5)$$

采用两个对数正态分布模拟双峰颗粒粒度分布,表达式为

$$f(D_i) = 0.8 \frac{1}{D_i \sigma_1 \sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{[\ln(D_i/D_{g,1})]^2}{2\sigma_1^2}\right\} + 0.2 \frac{1}{D_i \sigma_2 \sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{[\ln(D_i/D_{g,2})]^2}{2\sigma_2^2}\right\}, \quad (6)$$

式中 D_i 为离散的颗粒粒度, D_g 、 $D_{g,1}$ 和 $D_{g,2}$ 为颗粒标称直径, σ 、 σ_1 和 σ_2 为标准偏差。

基线值为

$$G_{\alpha, \theta}^{(2)} = c \left[\sum_{i=1}^N C_{i, \theta}(D_i) f(D_i) \right]^2 \quad (r = 1, 2, \dots, R \text{ and } c = 10^{-6}). \quad (7)$$

真实的权重系数比根据(7)式求出的基线值由(4)式的第二个等式求出。

为评价和比较反演颗粒粒度分布的准确性,引入下列性能参数值 V :

$$V = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^N [f(D_i) - \hat{f}(D_i)]^2}{\sum_{i=1}^N [f(D_i)]^2} \right\}^{1/2}, \quad (8)$$

式中 $f(D_i)$ 为理论的颗粒粒度分布, $\hat{f}(D_i)$ 为反演获取的颗粒粒度分布, N 为在反演粒径范围内所取的颗粒数, V 值越小,说明反演得到的颗粒粒度分布与理论的颗粒粒度分布越接近,颗粒粒度分布准确性越高。

在第一种单峰模拟分布中, $D_g = 600$ nm、 $\sigma = 0.15$,颗粒粒度分布反演范围为[200 nm, 1000 nm],采样点数为160点;在第二种单峰模拟分布中, $D_g = 780$ nm、 $\sigma = 0.07$,颗粒粒度分布反演范围为[400 nm, 1200 nm],采样点数为160点。在双峰模拟分布中, $D_{g,1} = 500$ nm、 $D_{g,2} = 800$ nm、 $\sigma_1 = 0.13$ 、 $\sigma_2 = 0.045$,颗粒粒度分布反演范围为[300 nm, 1000 nm],采样点数为140点。

3.2 反演算法性能比较

将RNNPT算法与未添加非负约束的递归Phillips-Twomey(RPT)算法和现有的递归Tikhonov(RT)算法进行比较。

以上所有模拟分布均基于Mie散射理论由颗粒粒度分布函数计算相应的光强相关函数值,并将其作为不含噪声的测量值进行反演计算。RT算法和RPT算法的正则化参数由L曲线法确定,RNNPT算法的正则化参数由MR-L曲线法确定。

不同反演方法对600 nm单峰模拟分布、780 nm单峰模拟分布和500 nm与800 nm双峰模拟分布反演结果如图3所示。不同反演方法求取的600 nm单峰分布的权重系数比和权重系数比误差如表1所示。三种模拟分布的理论粒度值,反演粒度值,两者之间的相对误差和性能参数值如表2所示。图3中,“True PSD”表示颗粒粒径理论分布函数,“RT”、“RPT”和“RNNPT”分别表示利用RT算法、RPT算法和RNNPT算法反

演得到的颗粒粒径分布函数。表1中,“ r ”为散射角编号,“ θ_r ”为散射角度,“True”表示理论的值,“RT”、“RPT”和“RNNPT”分别表示RT算法、RPT算法和RNNPT算法反演得到的颗粒粒径分布的参数值,“ $k_{\theta_r, \text{true}}^*$ ”表示理论的权重系数比,“ $k_{\theta_r, \text{RT}}^*$ ”、“ $k_{\theta_r, \text{RPT}}^*$ ”和“ $k_{\theta_r, \text{RNNPT}}^*$ ”分别表示由RT算法、RPT算法和RNNPT算法反演得到的权重系数比,“ $E_{\theta_r, \text{RT}}$ ”、“ $E_{\theta_r, \text{RPT}}$ ”和“ $E_{\theta_r, \text{RNNPT}}$ ”分别表示由RT算法、RPT算法和RNNPT算法反演得到的权重系数比误差, $E_{\theta_r, \text{RT}} = |(E_{\theta_r, \text{RT}} - k_{\theta_r, \text{true}}^*)/k_{\theta_r, \text{true}}^*|$, $E_{\theta_r, \text{RPT}} = |(E_{\theta_r, \text{RPT}} - k_{\theta_r, \text{true}}^*)/k_{\theta_r, \text{true}}^*|$, $E_{\theta_r, \text{RNNPT}} = |(E_{\theta_r, \text{RNNPT}} - k_{\theta_r, \text{true}}^*)/k_{\theta_r, \text{true}}^*|$ 。表2中,“True PSD”表示理论的粒度值,“RT”、“RPT”和“RNNPT”分别表示RT算法、RPT算法和RNNPT算法反演得到的颗粒粒径分布的参数值,“Diameter”表示峰值颗粒粒度,“Relative error”表示峰值颗粒粒度误差,“Performance V ”表示性能参数值 V ,表中相对误差为 $|D_p - D_{pi}|/D_p$ ($i=1,2,3$)。

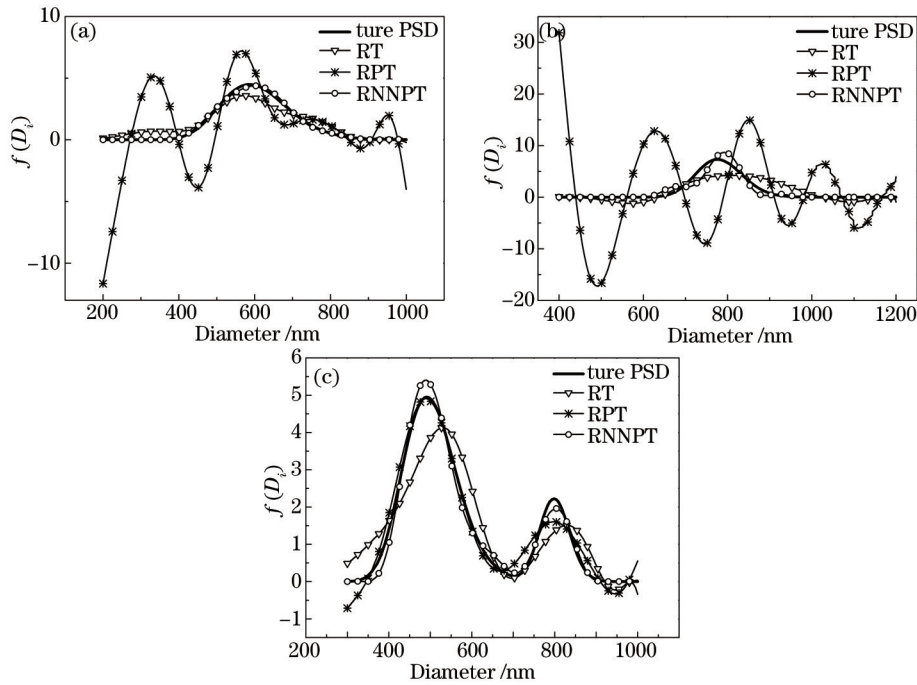


图3 不同粒径分布的反演结果。(a) 600 nm单峰分布;(b) 780 nm单峰分布;(c) 500 nm与800 nm双峰分布

Fig.3 Inversion results of different particle size distributions. (a) 600 nm unimodal distribution; (b) 780 nm unimodal distribution; (c) 500 nm and 800 nm bimodal distribution

表1 三种不同反演方法求取的600 nm单峰分布的权重系数比和权重系数比误差

Table 1 Weighting coefficient ratios and weighting coefficient ratio errors of 600 nm unimodal distribution obtained from three different inversion methods

| r | θ_r | Weighting coefficient ratio $k_{\theta_r}^*$ | | | | | | | |
|-----|------------|--|-----------------------------|---------------------------|------------------------------|----------------------------|--------------------------------|------------------------------|--|
| | | True | | RT | | RPT | | RNNPT | |
| | | $k_{\theta_r, \text{true}}^*$ | $k_{\theta_r, \text{RT}}^*$ | $E_{\theta_r, \text{RT}}$ | $k_{\theta_r, \text{RPT}}^*$ | $E_{\theta_r, \text{RPT}}$ | $k_{\theta_r, \text{RNNPT}}^*$ | $E_{\theta_r, \text{RNNPT}}$ | |
| 1 | 30 | 1.0000 | 1.0000 | 0 | 1 | 0 | 1.0000 | 0 | |
| 2 | 50 | 0.4828 | 0.5128 | 0.0622 | 0.5067 | 0.0496 | 0.4812 | 0.0034 | |
| 3 | 70 | 0.8374 | 0.9069 | 0.0830 | 0.8830 | 0.0544 | 0.8363 | 0.0013 | |
| 4 | 90 | 0.9489 | 1.0501 | 0.1066 | 0.9449 | 0.0043 | 0.9492 | 0.0003 | |
| 5 | 110 | 0.8809 | 0.9579 | 0.0874 | 0.6581 | 0.2529 | 0.8969 | 0.0181 | |
| 6 | 130 | 0.5104 | 0.5234 | 0.0255 | 0.4045 | 0.2075 | 0.5182 | 0.0152 | |

由表1可知,对于600 nm的单峰模拟分布,在6个不同的散射角度处通过RNNPT算法得到的权重系数比误差均最小,即与真实的权重系数比均最接近,最小权重系数比误差出现在散射角为90°时,仅为0.0003。通过RT算法得到的权重系数比误差较小,而通过RPT算法得到的权重系数比误差最大,最大权重系数比误差为0.2529。

表2 三种模拟分布的理论粒度值,反演粒度值,两者之间的相对误差和性能参数值

Table 2 True PSDs, inversive PSDs, relative errors and values of the performance index V of the three simulation particle size distribution

| | True PSD(D_p) | RT (D_{p1}) | RPT (D_{p2}) | RNNPT (D_{p3}) |
|-----------------|-------------------|-----------------|------------------|--------------------|
| Diameter /nm | 600 | 572 | 567 | 602 |
| Relative error | | 0.0467 | 0.0550 | 0.0033 |
| Performance V | | 0.2652 | 1.5429 | 0.0536 |
| Diameter /nm | 780 | 813 | 400 | 792 |
| Relative error | | 0.0423 | 0.4872 | 0.0154 |
| Performance V | | 0.5234 | 3.6737 | 0.2718 |
| Diameter /nm | 500/800 | 532/829 | 491/799 | 491/809 |
| Relative error | | 0.064/0.036 | 0.018/0.001 | 0.018/0.011 |
| Performance V | | 0.3184 | 0.1385 | 0.0981 |

结合图3(a)和表2可知,对于600 nm的单峰模拟分布,权重系数比误差最小的RNNPT算法可以得到与理论分布最接近的颗粒粒度分布,无论是性能参数值 V 还是峰值粒度误差均最小。峰值粒度误差仅为0.3%,且性能参数值仅为0.0536,获得的颗粒粒度分布与理论粒度分布几乎完全吻合,反演准确性非常高。而权重系数比误差较大的RT算法反演效果较差,反演获取的颗粒粒度分布与理论粒度分布相差较大,颗粒粒度峰值与真实峰值也存在较大误差。权重系数比误差最大的RPT算法得到的性能参数值 V 和峰值粒度误差均较大,且出现伪峰,反演效果很不理想。由此可知,权重系数的选取对颗粒粒度分布的准确性有非常大的影响,RNNPT算法可以得到较为准确的权重系数,进而反演得到较为理想的颗粒粒度分布。

结合图3(b)和表2可知,对于780 nm的单峰模拟分布,RNNPT算法可得到较为准确的颗粒粒度峰值,峰值粒度误差为1.54%,且性能参数值仅为0.2718,获得的颗粒粒度分布与理论粒度分布较为接近,反演准确性较高。RT算法反演效果较差,反演获取的颗粒粒度分布与理论粒度分布有较大偏差,颗粒粒度峰值与真实峰值相差较大。而RPT算法得到的颗粒粒度分布具有多个伪峰,且性能参数值 V 非常大,反演效果很不理想。

结合图3(c)和表2,对于粒度比为8:2的500 nm与800 nm双峰模拟分布,RT算法所得峰值偏离真实峰值较远,且反演所得颗粒粒度分布与理论粒度分布偏差较大。RPT算法得到的峰值粒度误差非常小,颗粒粒度峰值非常准确,但性能参数值 V 较大。RNNPT算法可以给出较为准确的颗粒粒度峰值,且获得的颗粒粒度分布最接近于理论分布。

综上所述,与RT算法和RPT算法相比,RNNPT算法对于这两种单峰分布和一种双峰分布反演得到的粒径分布与理论粒径分布的偏差和峰值粒径误差均最小,反演准确性和稳定性较高。

3.3 RNNPT的抗噪性能分析

在动态光散射颗粒测量中存在的噪声会对反演结果产生影响,考虑到平均光子计数率约为每秒几万到几十万光子计数,而噪声引起的平均光子计数率最大值可控制在每秒100个光子数以下,所以噪声水平在0.001左右甚至更低^[25]。因此在光强相关函数测量噪声为0.01%~1%范围内,设定噪声水平分别为0,0.01%,0.1%,0.5%,1%,对RNNPT反演算法获得的结果准确性进行分析。由模拟得到的颗粒粒度分布 f 乘以系数矩阵 A ,如(3)式所示,求取真实相关函数值 g ,并对真实相关函数加入不同噪声作为测量相关函数值,并将其用于颗粒粒度分布反演中。含噪的光强自相关函数 $\tilde{G}_{\theta}^{(2)}(\tau_j)$ 为

$$\tilde{G}_{\theta}^{(2)}(\tau_j) = G_{\theta}^{(2)}(\tau_j) + \delta G_{\infty, \theta}^{(2)} \varepsilon \quad (r=1,2,\dots,R \text{ and } j=1,2,\dots,M), \quad (9)$$

式中 $G_{\theta}^{(2)}(\tau_j)$ 是不含噪声的二阶光强自相关函数, ε 是均值为0,方差为1的高斯随机序列, δ 是衡量噪声水平的噪声系数, R 为散射角个数, M 为相关通道数。

RNNPT算法对600 nm单峰模拟分布、780 nm单峰模拟分布和500 nm与800 nm双峰模拟分布在不同水平相关函数噪声情况下的反演结果如图4所示。不同噪声水平下三种模拟分布的理论粒度值,反演粒度值,两者之间的相对误差和性能参数值如表3所示。图4中,“True PSD”表示颗粒粒径理论分布函数,

“noise free”表示将不含噪声的光强相关函数作为测量相关函数值时的反演结果,“noise 0.01%”、“noise 0.1%”,“noise 0.5%”分别表示将含噪0.01%、0.1%、0.5%的光强相关函数作为测量相关函数值时的反演结果。表3中,“True PSD”表示理论的粒度值,“Free”、“0.01%”、“0.1%”、“0.5%”和“1%”分别表示噪声水平为0、0.01%、0.1%、0.5%和1%反演得到的颗粒粒径分布的参数值,“Diameter”表示峰值颗粒粒度,“Relative error”表示峰值颗粒粒度误差,“Performance V”表示性能参数值V,“-”表示出现伪峰且无法判断峰值粒度,相对误差为 $|D_p - D_{pi}|/D_p (i = 1, 2, 3, 4, 5)$ 。

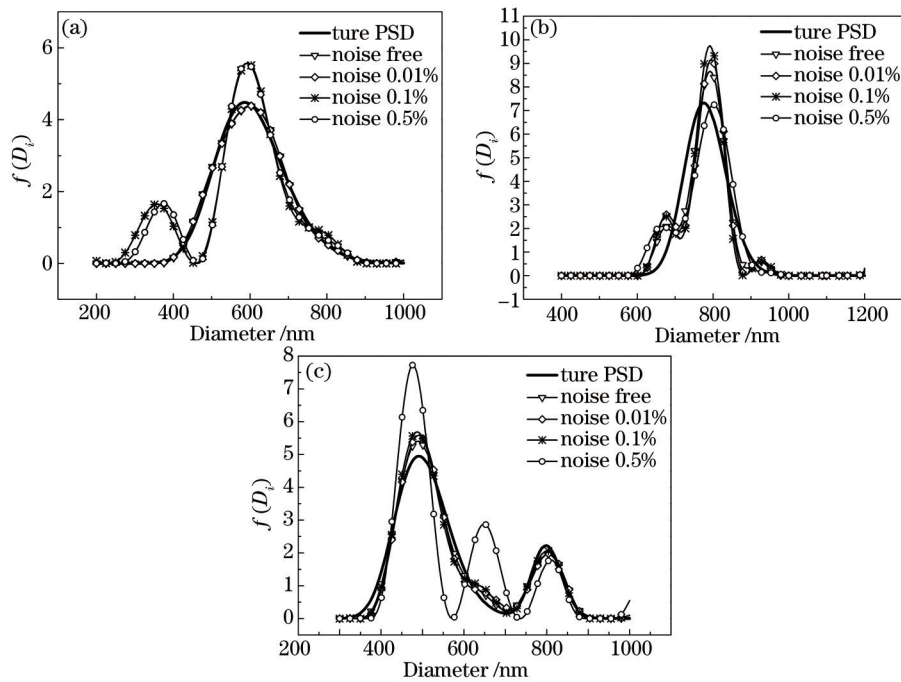


图4 不同粒径分布在不同噪声水平下的反演结果。(a) 600 nm单峰分布;(b) 780 nm单峰分布;(c) 500 nm和800 nm双峰分布
Fig.4 Inversion results of different particle size distributions with different noise levels. (a) 600 nm unimodal distribution;

(b) 780 nm unimodal distribution; (c) 500 nm and 800 nm bimodal distribution

表3 不同噪声水平下三种模拟分布的理论粒度值,反演粒度值,两者之间的相对误差和性能参数值

Table 3 True PSDs, inversive PSDs, relative errors and values of the performance index V of the three simulation particle size distributions with different noise levels

| | True PSD | Noise free | Noise 0.01% | Noise 0.1% | Noise 0.5% | Noise 1% |
|-----------------|----------|-------------|-------------|------------|------------|------------|
| | (D_p) | (D_{p1}) | (D_{p2}) | (D_{p3}) | (D_{p4}) | (D_{p5}) |
| Diameter /nm | 600 | 602 | 602 | 592 | 592 | - |
| Relative error | | 0.0033 | 0.0033 | 0.0133 | 0.0133 | - |
| Performance V | | 0.0536 | 0.0514 | 0.3735 | 0.3588 | 1.9169 |
| Diameter /nm | 780 | 792 | 797 | 792 | 803 | - |
| Relative error | | 0.0154 | 0.0218 | 0.0154 | 0.0295 | - |
| Performance V | | 0.2718 | 0.3601 | 0.3833 | 0.3182 | 1.6246 |
| Diameter /nm | 500/800 | 491/809 | 491/794 | 486/792 | - | - |
| Relative error | | 0.018/0.011 | 0.018/0.008 | 0.028/0.01 | - | - |
| Performance V | | 0.0981 | 0.1338 | 0.1433 | 0.5969 | 0.5053 |

由图4(a)和表3可知,对于600 nm的单峰模拟分布,RNNPT算法在测量相关函数值噪声水平为0.01%时反演所得粒径分布与无噪声情况下的反演粒径分布非常吻合,即噪声水平低于0.01%时,噪声对600 nm单峰分布反演结果的影响可忽略。当噪声水平增大到0.1%和0.5%时反演结果基本一致,所得的峰值粒径误差和性能参数值与无噪声情况下相比有明显增大,且出现伪峰,即相关函数噪声对600 nm单峰模拟分布反演的影响较大,但由于伪峰峰值较小故仍可以辨别出峰值粒径,反演所得颗粒粒径分布仍然较为准确。由表3可知,当噪声水平增大到1%时,反演粒径分布无法辨别峰值粒径,性能参数值 V 也迅速增大,反演结果较

差。故可知 RNNPT 算法对 600 nm 单峰模拟分布的反演可接受的相关函数噪声水平为 0.5%, 当噪声水平超过 0.5% 时, 反演粒径分布与理论分布相差较大。

由图 4(b) 和表 3 可知, 对于 780 nm 的单峰模拟分布, RNNPT 算法在测量相关函数值噪声水平低于 0.5% 时反演结果与无噪声情况下的反演结果非常接近, 所得的峰值粒径误差和性能参数值变化也较小, 即相关函数噪声对 780 nm 单峰模拟分布反演的影响较小。但由表 3 可知, 与 600 nm 单峰模拟分布反演情况相似, 当噪声水平增大到 1% 时, 反演粒径分布无法辨别峰值粒径, 性能参数值 V 也迅速增大, 反演结果较差。故可知 RNNPT 算法对 780 nm 单峰模拟分布的反演可接受的相关函数噪声水平为 0.5%, 当噪声水平超过 0.5% 时, 反演粒径分布与理论分布相差较大。

由图 4(c) 和表 3 可知, 对于 500 nm 和 800 nm 双峰模拟分布, RNNPT 算法在测量相关函数噪声水平低于 0.1% 时所得的峰值粒径和性能参数值与无噪情况下相差不大, 所得粒径分布与理论分布较接近。当噪声水平达到 0.5% 时, 性能参数值明显增大且出现伪峰, 伪峰峰值较大导致无法分辨峰值粒径, 反演效果不佳。故可知 RNNPT 算法对 500 nm 和 800 nm 双峰模拟分布反演可接受的相关函数噪声水平为 0.1%, 当噪声水平超过 0.1% 时, 反演效果较差。

RNNPT 算法对于这两种单峰分布和一种双峰分布的反演均表现出较好的抗噪性能, 其中对于单峰分布反演的抗噪水平达到 0.5%, 对于双峰分布反演的抗噪水平达到 0.1%, 即 RNNPT 算法对于单峰分布反演的抗噪性能优于双峰分布。

4 结 论

多角度动态光散射颗粒粒径反演技术中反演算法和权重系数的选取是研究的重点和难点。提出基于 Phillips-Twomey 算法的递归非负 Phillips-Twomey 算法应用于多角度动态光散射测量中, 有效改善了颗粒粒度反演的准确性和稳定性。模拟实验研究得到如下结论:

1) 在 RNNPT 算法中可采用 MR-L 曲线法确定正则化参数, 并通过模拟实验验证了其可行性, 与传统 L 曲线法相比, 所形成的 L 曲线更规则, 易寻找到更准确的拐点, 大幅提升了反演准确度, 改善了反演算法性能并且计算速度更快。

2) RNNPT 算法中采用递归算法求取权重系数, 并在每一递归步采用添加非负约束并将光滑方法和最小二乘法相结合的 NNPT 算法反演颗粒粒径分布, 得到的权重系数与真实权重系数更接近, 避免了负数解的出现且对反演所得粒径分布产生平滑的效果。通过对两种单峰模拟分布和一种双峰模拟分布的数值模拟实验可知, RNNPT 算法与 RT 算法和 RPT 算法相比, 反演粒度分布的准确性有了较大改善。

3) RNNPT 算法具有较好的抗噪性能。通过对两种单峰模拟分布和一种双峰模拟分布在不同相关函数噪声情况下的数值模拟实验可知, 在噪声水平低于 0.1% 的情况下不同粒径分布反演结果均较为理想。特别是对于单峰模拟分布, RNNPT 算法可接受的噪声水平可达到 0.5%。

RNNPT 算法对于单峰分布和双峰分布均具有较高的准确性、稳定性和分辨率, 并且具有较好的抗噪性能, 可以获得可靠的颗粒粒径分布。因此 RNNPT 算法应用于多角度动态光散射颗粒粒度分布测量技术中能显著改善颗粒粒度反演性能。

参 考 文 献

- 1 G Bryant, J C Thomas. Improved particle size distribution measurements using multiangle dynamic light scattering[J]. *Langmuir*, 1995, 11(7): 2480-2485.
- 2 Liu Xiaoyan, Shen Jin, Zhu Xinjun, *et al.*. Angular dependence of dynamic light scattering[J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(6): 0629002.
刘晓艳, 申 晋, 朱新军, 等. 动态光散射技术的角度依赖性[J]. *光学学报*, 2012, 32(6): 0629002.
- 3 Dou Zhenhai, Wang Yajing, Shen Jin, *et al.*. A hybrid non-negative 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.
- 4 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.
- 5 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.
- 6 Yang Jianwen, Li Feng, Tian Weijian, *et al.*. Sub-micrometer particle sizing by method of segmental autocorrelation dynamic light scattering[J]. Acta Optica Sinica, 1998, 18(5): 91-95.
- 杨建文, 李 峰, 田维坚, 等. 分段自相关动态光散射法测量亚微米粒度[J]. 光学学报, 1998, 18(5): 91-95.
- 7 P Cummins, E Staples. Particle size distributions determined by a “multiangle” analysis of photon correlation spectroscopy data[J]. Langmuir, 1987, 3(6): 1109-1113.
- 8 R Finsy, P De Groen, L Deriemaeker, *et al.*. Data analysis of multi-angle photon correlation measurements without and with prior knowledge[J]. Part Part Syst Char, 1992, 9(1-4): 237-251.
- 9 R Buttgerit, T Roths, J Honerkamp, *et al.*. Simultaneous regularization method for the determination of radius distributions from experimental multiangle correlation functions[J]. Phys Rev E, 2001, 64(4): 041404.
- 10 L M Gugliotta, G S Stegmayer, L A Clementi, *et al.*. A neural network model for estimating the particle size distribution of dilute latex from multiangle dynamic light scattering measurements[J]. Part Part Syst Char, 2009, 26(1-2): 41-52.
- 11 L A Clementi, J R Vega, L M Gugliotta, *et al.*. A bayesian inversion method for estimating the particle size distribution of latexes from multiangle dynamic light scattering measurements[J]. Chemom Intell Lab Syst, 2011, 107(1): 165-173.
- 12 J R Vega, L M Gugliotta, V D Gonzalez, *et al.*. Latex particle size distribution by dynamic light scattering: novel data processing for multiangle measurements[J]. J Colloid Interface Sci, 2003, 261(1): 74-81.
- 13 L M Gugliotta, J R Vega, G R Meira. Latex particle size distribution by dynamic light scattering: computer evaluation of two alternative calculation paths[J]. J Colloid Interface Sci, 2000, 228(1): 14-17.
- 14 S Twomey. On the numerical solution of Fredholm integral equations of the first kind by the inversion of the linear system produced by quadrature[J]. Journal of the ACM, 1963, 10(1): 97-101.
- 15 M Rezghi, S M Hosseini. A new variant of L-curve for Tikhonov regularization[J]. J Comput Appl Math, 2009, 231(2): 914-924.
- 16 X Liu, J Shen, J C Thomas, *et al.*. Multiangle dynamic light scattering analysis using angular intensity weighting determined by iterative recursion[J]. Appl Opt, 2012, 51(7): 846-854.
- 17 J Vargas-Ubera, J F Aguilar, D M Gale. Reconstruction of particle-size distributions from light-scattering patterns using three inversion methods[J]. Appl Opt, 2007, 46(1): 124-132.
- 18 Su Mingxu, Cai Xiaoshu, Xu Feng. Discussion of Philip-Twomey-NNLS algorithms for particle sizing[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2002, 2: 11-15.
- 苏明旭, 蔡小舒, 徐 峰. 颗粒尺寸测量中 Philip-Twomey-NNLS 算法若干问题的讨论[J]. 过程工程学报, 2002, 2: 11-15.
- 19 T F Coleman, Y Li. An interior trust region approach for nonlinear minimization subject to bounds[J]. SIAM Journal on Optimization, 1996, 6(2): 418-445.
- 20 Gill P E, Murray W, Wright M H. Numerical Linear Algebra and Optimization[M]. Redwood City: Addison Wesley, 1991. 79-84.
- 21 L F Portugal, J J Judice, L N Vicente. A comparison of block pivoting and interior-point algorithms for linear least squares problems with nonnegative variables[J]. Mathematics of Computation, 1994, 63(208): 625-643.
- 22 Y Liu, W P Arnott, J Hallett. Particle size distribution retrieval from multispectral optical depth: influences of particle nonsphericity and refractive index[J]. J Geophys Res, 1999, 104(D24): 31753-31762.
- 23 P C Hansen, D P O’Leary. The use of the L-curve in the regularization of discrete ill-posed problems[J]. SIAM J Sci Comput, 1993, 14(6): 1487-1503.
- 24 G H Golub, M Heath, G Wahba. Generalized cross-validation as a method for choosing a good ridge parameter[J]. Technometrics, 1979, 21(2): 215-223.
- 25 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.