

文章编号: 0253-2239(2008)supplement2-0091-04

基于自回归模型的超细颗粒动态光散射模拟

王雅静^{1,2} 郑刚¹ 申晋² 谭博学² 成艳亭²

(¹ 上海理工大学光学与电子信息工程学院, 上海 200093; ² 山东理工大学电气与电子工程学院, 山东 淄博 255049)

摘要 为了获取超细颗粒动态散射光模拟信号,在分析超细颗粒动态散射光信号特性的基础上,通过建立动态光散射随机过程的自回归(AR)模型,利用 Levison-Durbin 递推算法确定模型参数,并给出了单峰、双峰分布颗粒信号模拟的模型阶数确定方法,从而提出了一种基于 AR 模型的态光散射信号模拟方法。分别对 50 nm, 300 nm, 1000 nm, 50 nm 与 1000 nm, 100 nm 与 500 nm, 300 nm 与 1000 nm 的单峰、双峰分布颗粒在模型阶数分别为 1, 1, 1, 57, 28, 40 时进行了模拟,得到的模拟信号的光强自相关函数与理论值吻合,用累积法对单峰分布颗粒反演和双指数法对双峰分布颗粒反演,相对误差分别小于 0.58% 和 3.7%,因此,单峰分布颗粒信号模拟需一阶模型,双峰分布颗粒信号模拟粒径不同所需阶数不同。

关键词 动态光散射; 信号模拟; 自回归模型; 超细颗粒; 随机信号

中图分类号 TN24 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS200828s2.0091

Simulation of Superfine Particles Dynamic Light Scattering Based on Auto-Regressive Module

Wang Yajing^{1,2} Zheng Gang¹ Shen Jin² Tan Boxue² Cheng Yanting²

¹ College of Optics and Electronic Information Engineering,
Shanghai University of Science and Technology, Shanghai 200093, China

² College of Electrical and Electronic Engineering, Shandong University of Technology, Zibo, Shandong 255049, China

Abstract In order to simulate the dynamic light scattering signal of superfine particles, an auto-regressive (AR) model of the random process is made by analysing the character of dynamic light scattering signal. The module parameter is identified by Levison-Durbin algorithm and the method of selecting module order is given when scattering signal of unimodal and bimodal distribution particles is simulated. Thus a simulative method of dynamic light scattering signal based on AR module is put forward. By this method, the scattered signal of 50 nm, 300 nm, 1000 nm and scattered signal of 50 nm and 1000 nm, 100 nm and 500 nm, 300 nm and 1000 nm were respectively simulated when the module order was 1, 1, 1, 57, 28, 40. Their simulative autocorrelation function of light intensity accords with their theoretical autocorrelation function. The unimodal distribution's relative error of inverting particles size by cumulants and the bimodal distribution's relative error of inverting particles size by double exponential were respectively less than 0.58%, 3.7%. The results show that the signal simulation of unimodal distribution particles need one order module, and the signal simulation of bimodal distribution particles with differernt sizes need differernt order module.

Key words dynamic light scattering; signal simulation; auto-regressive module; superfine particles; random signal

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^[1~3],它采用光子相关技术,通过测量空间某一位置颗粒散射光强随时间的涨落来获得颗粒粒径信息^[4]。但获取无噪声的动态光散射信号需比较昂贵的实验设备和苛刻的实验环境,计算机模拟是

获取这种信号的理想方法。叶子等曾根据动态光散射信号的功率谱模拟出动态光散射信号^[5,6]但不能给出超细颗粒动态光散射模拟系统的数学模型。本文建立了一种用于动态光散射信号模拟的自回归(AR)模型,分别对单峰和双峰分布的超细颗粒散射光信号进行了模拟。

基金项目:国家自然科学基金(60877050)资助项目。

作者简介:王雅静(1971—),女,讲师,博士研究生,主要从事光学测量应用技术的研究。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

2 动态光散射信号的信号特征分析

设满足高斯分布的光场散射光强度信号为 $I_s(t)$, 表示在时间轴上围绕均值 $\langle I_s(t) \rangle$ 上下波动的随机过程。设散射光强相对于均值 $\langle I_s(t) \rangle$ 的涨落信号为 $I(t)$, $I(t) = \frac{I_s(t) - \langle I_s(t) \rangle}{\langle I_s(t) \rangle}$, 显然 $I(t)$ 是一个均值为零的随机信号, 该信号涨落快慢包含了颗粒粒径的信息。 $I(t)$ 的自相关函数是时间差的函数, 所以 $I(t)$ 是一平稳随机过程。平稳随机过程可用 ARMR 模型来描述, 即用白噪声作为一组线性差分方程的激励项来产生这一平稳随机过程。理论上, 任意 ARMA 过程均可用 AR 过程表示^[7]。在用 AR 模型模拟随机信号的实际应用中, 用有限阶的 AR 模型模拟随机信号, 这时 AR 系统相当于一组数字滤波器, 它将白噪声变成近似具有目标相关函数的离散随机过程。对于动态光散射信号的模拟, 可以将散射光强信号看成是一个具有理论相关函数的自回归随机过程, 而某一粒径的超细颗粒的相关函数是可求的。因此, 用 AR 模型模拟超细颗粒动态光散射信号是可行性的。

3 动态光散射信号模拟

3.1 动态光散射信号的自相关函数

对于单分散体系的粒子, $I(t)$ 归一化光强自相关函数是一个指数衰减函数为

$$G(\tau) = \langle I(t)I(t+\tau) \rangle = \exp(-2\Gamma\tau), \quad (1)$$

式中 Γ 为衰减线宽。

多分散颗粒系的归一化光强自相关函数则为单指数加权之和, 为

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

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

3.2 动态光散射信号的 AR 模型

动态光散射的 AR 过程可看成是 AR 模型在均值为零、方差为 δ_ω^2 的白噪声激励下的输出, 为

$$I(n) = - \sum_{k=1}^p a_k I(n-k) + \omega(n), \quad (3)$$

式中 a_k ($k=1, 2, \dots, p$) 为自回归系数, p 为模型阶数。 p 阶自回归模型表示为 AR(p)。由(3)式定义的 AR(p) 过程 $\{I(n)\}$ 可以看作是白噪声序列 $\{\omega(n)\}$ 通过一个传递函数为 $H(z) = 1/(1 - \sum_{k=1}^p a_k z^{-k})$ 的全

极点滤波器产生的。

因此, 只要设计一个全极点滤波器 $H(z)$, 使它满足(3)式, 再用白噪声序列通过该滤波器, 输出的随机序列 $\{I(n)\}$ 就具备特定的功率谱特性, 功率谱和自相关函数是一对傅里叶变换对, 则随机序列 $\{I(n)\}$ 具备特定的自相关函数。由(3)式知, 若确定了方差 δ_ω^2 和系数 a_k ($k=1, 2, \dots, p$), 就可确定 AR 模型。这样, 散射光强信号的模拟问题就转换为对给定相关函数求解其 AR 模型参数的问题。

3.3 模型参数

光强涨落随机序列 $I(n)$ 的自相关函数为

$$G(m) = E[I(n)I(n+m)], \quad (4)$$

将(3)式代入(4)式得

$$G(m) = - \sum_{k=1}^p a_k G(m-k) + E[I(n)\omega(n+m)], \quad (5)$$

因为 $I(n)$ 仅与 $\omega(n)$ 有关, 而与 n 以后时刻的白噪声序列无关, 则(5)式中

$$E[I(n)\omega(n+m)] = \begin{cases} 0 & m > 0 \\ \delta_\omega^2 & m = 0 \end{cases},$$

那么(5)式化为

$$G(m) = \begin{cases} - \sum_{k=1}^p a_k G(m-k) & m > 0 \\ - \sum_{k=1}^p a_k G(-k) + \delta_\omega^2 & m = 0 \end{cases}, \quad (6)$$

将 $m=1, 2, \dots, p$ 代入(6)式, 并考虑相关函数的偶对称性($I(n)$ 是实信号)得

$$\begin{bmatrix} G(0) & G(1) & \cdots & G(p) \\ G(1) & G(0) & \cdots & G(p-1) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ G(p) & G(p-1) & \cdots & G(0) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ a_1 \\ \vdots \\ a_p \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \delta_\omega^2 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix}, \quad (7)$$

(7)式就是 p 阶 Yule-Walker 方程。只要已知输出信号 $I(n)$ 的前 $p+1$ 个自相关函数 $G(0), G(1), \dots, G(p)$ 就可以解此方程。Yule-Walker 方程求解可由 Levison-Durbin 递推算法^[8]求得。

当模型阶数 $p=1$ 时, 系数

$$a_1 = -G(1)/G(0), \quad \delta_1^2 = G(0) + a_1 G(1); \quad (8)$$

当模型阶数 $p=2, 3, \dots, m$ 各阶时, 递推关系式为

$$k_m = - \left[\sum_{k=1}^{m-1} a_{m-1}(k) G(m-k) + G(m) \right] / \rho_{m-1}, \quad (9)$$

$$a_m(k) = a_{m-1}(k) + k_m a_{m-1}(m-k), \quad (k=1, 2, \dots, m-1), \quad (10)$$

$$\rho_m = \rho_{m-1}(1 - k_m^2), \quad (11)$$

其中 k_m 称为反射系数, $a_m(k)$ 为第 m 阶时的第 k 个系数, ρ_m 为 m 阶时前向预测最小功率误差 ($\rho_m = \delta_m^2$), δ_m^2 为第 m 阶时白噪声序列的方差。按着(9)~(11)式递推得到各阶模型的参数 a_1, a_2, \dots, a_k 和 δ_w^2 。

3.4 模型阶数选择

在具体选择 AR 模型阶数时,一般以保证具有较好的模拟效果为原则。通常认为,模型阶数选得越高,模拟效果越好,但当阶数达到一定数值后,则阶数的增大仅在原有 AR 模型中引入一些系数接近为零的高阶项,对模拟的精度影响不大。因此 AR 模型阶数的选取应综合考虑运算量、模拟精度两个因素来确定。

单峰分布颗粒各阶模型系数除 a_1 外,其他系数趋近于 0(数量级 10^{-15} 以上),模型阶数的增加,对模拟精度基本没影响,选择一阶模型模拟信号。而双峰分布的颗粒各模型系数除 a_1 最大外其他系数也较大,用低阶数模型模拟信号时,略去很多系数不为 0 的项,必然影响模拟精度,选择较高阶数模型模拟时,增加了很多系数几乎近为零的高阶项,对模拟精度影响不大。其模拟阶数确定方法能够根据 Levison-Durbin 递推算法的性质得出,在正确模型阶数时前向预测均方误差首先达到它的收敛值,即 $m \geq p$ 时, $\rho_m = \rho_p$ 不变。但这时的模拟信号不是很理想,考虑任意 p 阶模型系数 a_p 总大于其临近系数一个数量级以上,对系统影响较大,因此,对 Levison-Durbin 递推算法进行适当的修正,当模型阶数达到收敛阶数 p 时,判断 $a_p < \beta$ (β 为和模拟精度有关的趋近于 0 的常数,一般数量级在 10^{-5} 以

上),否则继续增加到 m 阶,直到满足条件为止,则模型阶数为 m 。

3.5 动态光散射信号模拟的算法

1) 确定序列的自相关函数。对于给定超细颗粒的自相关函数 $G(t)$ 采样得到自相关函数序列, $G(n) = G(t) |_{t=nT} (n=0, 1, 2, \dots, N, N$ 为任意模拟序列的长度), T 为采样周期。

2) 按 Levison-Durbin 递推算法计算各阶模型参数及 δ_w^2 , 并确定模拟阶数 p 。

3) 在一定阶数 p 下,产生均值为零,方差为 $\delta_w^2 = \delta_p^2$ 的高斯白噪声序列 $\{\omega(n)\}$ 。

4) 利用 AR(p) 阶模型递推求得近似理论相关函数的动态光散射序列,其长度为 N 。

4 模拟结果分析

设采样时间为 t , 采样频率为 f , 模拟数据长度为 N , 按(1),(2)式定义的相关函数,利用上述模拟算法,对各超细颗粒动态光散射信号模拟,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° , 测量温度 25°C , 玻尔兹曼常数 $1.3807 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, 水的黏度系数 $0.89 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{S} \cdot \text{K}^{-1}$ 。在不同模型阶数 p , $t = 0.02$, $f = 10 \text{ kHz}$, $N = 10^6$ 时,分别对 50 nm, 300 nm, 1000 nm 单峰分布颗粒和 50 nm 与 1000 nm, 100 nm 与 500 nm, 300 nm 与 1000 nm 双峰分布颗粒(各自贡献光强比例为 1:1)的动态光散射信号进行模拟,模拟时间为 0.05 s 时的信号如图 1 所示。在模拟数据长度 $N = 10^6$ 时,六种模拟信号相关函数的理论值与模拟值如图 2 所示。从图 1, 图 2

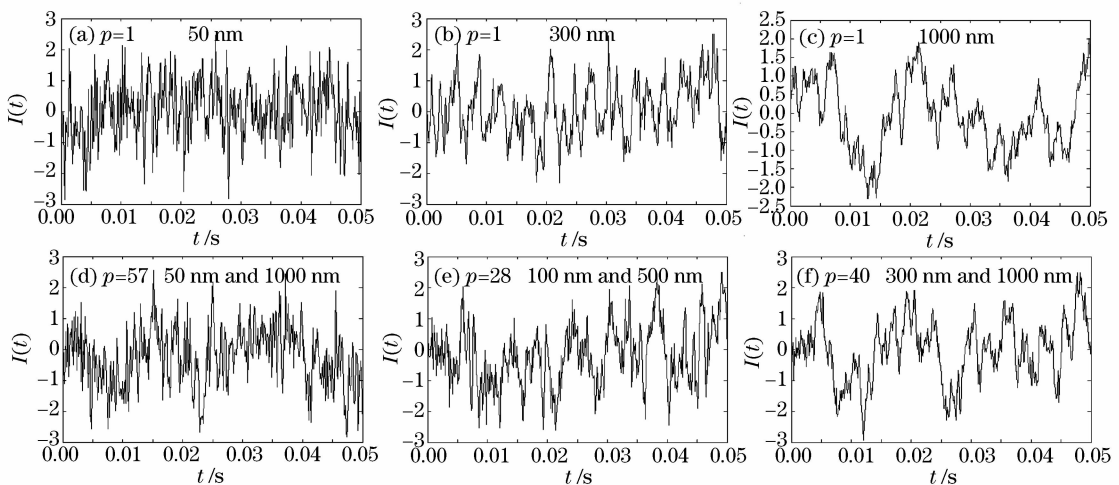


图 1 模拟信号

Fig. 1 Simulation signals

可见,单峰分布与双峰分布颗粒散射光模拟信号的光强自相关函数与理论值吻合,不同的单峰分布颗粒系在模型阶数均为1时,相关函数能够吻合很好,而不同粒径的双峰分布颗粒系需要模型阶数不同,

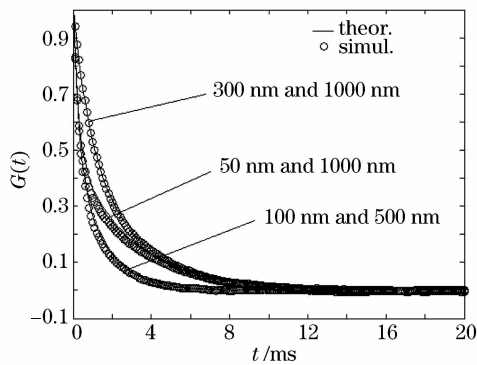
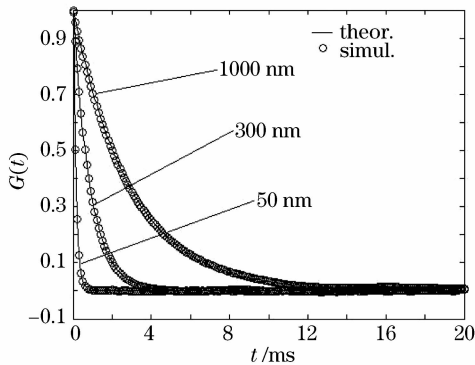


图2 理论相关函数与模拟相关函数

Fig. 2 Theoretical autocorrelation function and simulative autocorrelation function

表1 单峰分布颗粒模拟信号反演的结果

Table 1 Inverted size of simulative signal of unimodal distribution particles

Normal particle size /nm	Particle size /nm	Error /%
50	50.04	0.08
300	300.29	0.097
1000	1005.80	0.058

表2 双峰分布颗粒模拟信号反演的结果

Table 2 Inverted size of simulative signal of bimodal distribution particles

Normal particle size /nm	Particle size /nm	Error /%
50,1000	50.73,986.17	1.46,1.38
300,1000	302.56,973.25	0.85,2.50
100,500	97.79,481.11	2.21,3.70

从表1和表2可见,对各单峰分布颗粒散射光信号的模拟,颗粒粒径反演的相对误差小于0.58%,对各双峰分布的颗粒散射光信号的模拟,颗粒粒径反演的相对误差小于3.7%。

5 结 论

利用建立的超细颗粒动态光散射随机过程的自回归模型,分别在不同的模拟阶数下,对50 nm, 300 nm, 1000 nm, 50 nm与1000 nm, 100 nm与500 nm, 300 nm与1000 nm的单峰、双峰分布颗粒的动态光散射信号进行模拟,得到的模拟信号自相关函数能很好地吻合理论相关函数,对单峰、双峰分布颗粒的粒径进行反演,相对误差分别小于0.58%和3.7%。因此,自回归模型能够用于动态光散射信号的模拟,单峰分布颗粒在一阶模型下很好地模拟信

分别为57, 28, 40时相关函数能够吻合很好。分别采用累积分析法^[9]和双指数法^[10]对单峰与双峰分布的颗粒散射光模拟信号进行了反演,颗粒粒径反演结果和相对误差分别如表1和表2所示。

号,双峰分布颗粒粒径不同需要的模型阶数也不同。

参 考 文 献

- 1 R. Foord, E. Jakeman, C. Oliver *et al.*. Determination of diffusion coefficients of haemocyanin at low concentration by intensity fluctuation spectroscopy of scattered laser light [J]. *Nature*, 1970, **227**:242~245
- 2 S. P. Lee, W. Tscharnuter, B. Chu. Calibration of an optical self-beating spectrometer by polystyrene latex spheres and confirmation of the Stokes-Einstein formula [J]. *J. Polym. Sci. Phys.*, 1972, **10**:2453~2459
- 3 Ding Qiang, Shen Jin, Li Tianze *et al.*. Extraction of the fractal characteristic of dynamic light scattering and the influence of temperature [J]. *Opto-Electronic Engineering*, 1996, **34**(7):22~25
- 丁强,申晋,李田泽等. 颗粒动态散射光分形特征的提取及温度影响[J]. *光电工程*, 1996, **34**(7):22~25
- 4 T. Provder. Challenges in particle size distribution measurement past, present and for the 21st century [J]. *Progress in Organic Coatings*, 1997, **32**(1):143~153
- 5 Ye Zi, Lu Zukang. Computer simulation and analysis of small particles dynamic light scattering [J]. *Acta Optica Sinica*, 1996, **16**(6):755~758
- 叶子,陆祖康. 小粒子动态光散射信号的计算机模拟及分析[J]. *光学学报*, 1996, **16**(6):755~758
- 6 Shen Jin, Zheng Gang, Sun Guoqiang *et al.*. Computer simulation of nanometer particle dynamic light scattering by LabVIEW [J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2002, **29**(12):44~45
- 申晋,郑刚,孙国强等. 基于LabVIEW的纳米颗粒动态散射光模拟[J]. *光电工程*, 2002, **29**(12):44~45
- 7 Zhang Xianda. *Modern Signal Processing* [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2002. 74~81
- 张贤达. *现代信号处理*[M]. 北京:清华大学出版社, 2002. 74~81
- 8 Wang Yuanyuan. *Modern Signal Processing Theory and Methods* [M]. Shanghai: Fudan University Press, 2003. 81~83
- 汪源源. *现代信号处理理论和方法*[M]. 上海:复旦大学出版社, 2003. 81~83
- 9 D. E. Koppel. Analysis of macromolecular polydispersity in intensity correlation spectroscopy: the method of cumulants [J]. *J. Chem. Phys.*, 1972, **57**(11):4815~4820
- 10 I. D. Morrison, E. F. Grabowski, C. A. Herb. Improved techniques for particle size determination by quasi-elastic light scattering [J]. *Langmuir*, 1985, (1):496~501