

基于无约束非线性优化算法的光强自相关函数拟合

刘 伟 申 晋 陈文钢 谭博学

(山东理工大学电气与电子工程学院, 山东 淄博 255049)

摘要 在光子相关光谱(PCS)颗粒测量技术中非线性累积反演方法是一种重要的算法。采用无约束非线性优化算法对反演过程中相关曲线的拟合问题进行了分析和研究,实现了从任意初始值开始获取最优非线性拟合解,并给出了算法的实现步骤。采用此方法对 50 nm, 100 nm, 200 nm 和 500 nm 的标准聚苯乙烯乳胶颗粒的实测光强自相关函数数据进行了拟合,并反演了颗粒粒径,与其他曲线拟合算法相比,本算法不但对初始值的依赖性小,而且得到的颗粒粒径更接近乳胶颗粒的标称直径,测量误差更小。

关键词 信号处理;无约束非线性优化算法;非线性曲线拟合;光子相关光谱

中图分类号 TN247 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS200828s2.0289

Fitting of Light Autocorrelation Function Based on Unconstrained Nonlinear Optimization Algorithm

Liu Wei Shen Jin Chen Wengang Tan Boxue

(School of Electric and Electronics Engineering, Shandong University of Technology, Zibo, Shandong 255049, China)

Abstract The nonlinear cumulants analysis is an important method in photon correlation spectroscopy (PCS) particle sizing technique. Using unconstrained nonlinear optimization algorithm, optimum fitting result is achieved in the nonlinear fitting process with random original value, and the implementation of the algorithm is presented. Autocorrelation functions of scattered light signal of normal polystyrene latex particles of 50 nm, 100 nm, 200 nm and 500 nm are fitted using this method, and particle sizes are inversed. Compared with other curve fitting algorithm, this method has little dependence on original value, and the inversed particle sizes are more close to the nominal value with less measurement error.

Key words signal processing; unconstrained nonlinear optimized algorithm; nonlinear curve fitting; photon correlation spectroscopy

1 引 言

光子相关光谱(PCS)技术是测量亚微米与纳米颗粒粒度及其分布的有效方法,由于布朗运动,在激光光源照射下,悬浮液中的颗粒在某一角度下的散射光强相对于某一平均值随机涨落^[1]。这种涨落的快慢与颗粒的粒径有关。PCS 技术就是通过这种涨落变化的快慢,得到影响这种变化的颗粒粒径信息^[2]。从光强自相关函数反演颗粒粒度信息属于第一类 Fredholm 积分方程求解,而这一方程又是病态方程,所以粒度反演一直是 PCS 方法的难点。尽管已经提出了多种反演方法,但绝大多数算法不能给出令人满意的稳定粒度分布^[3~7]。1972 年,

Koppel 提出了累积分析法,是迄今为止唯一被国际标准认可的方法^[8]。其基本原理是把电场自相关函数的对数表示成关于延迟时间 τ 的多项式,利用线性最小二乘法拟合相关函数。缺点是当采集不同数量的数据点时,拟合出来的参数不一致。2001 年 Frisken 提出直接对自相关函数进行非线性拟合^[9]。本文就是要解决自相关函数非线性拟合的问题。

2 累积分析法及改进

由 Koppel 的推导可知,归一化电场自相关函数 $g^{(1)}(\tau)$ 的对数恒等于累积母函数 $K(-\tau, \Gamma)$, 即

$$K(-\tau, \Gamma) = \ln[M(-\tau, \Gamma) \equiv \ln[g^{(1)}(\tau)]]。(1)$$

对累积母函数 $K(-\tau, \Gamma)$ 进行 m 阶求导得到 m 阶累积量

$$k_m(\Gamma) = \left. \frac{d^m K(-\tau, \Gamma)}{d(-\tau)^m} \right|_{-\tau=0} \quad (2)$$

展开后得到 $k_1 = \int_0^\infty \Gamma G(\Gamma) d\Gamma = \bar{\Gamma}$, $k_2 = \mu_2$, $k_3 = \mu_3$, 其中 $\mu_m \equiv \int_0^\infty G(\Gamma) (\Gamma - \bar{\Gamma})^m d\Gamma$ 。

第一阶累积量 $\bar{\Gamma}$ 为衰减线宽的平均值, 二阶累积量 μ_2 为衰减线宽的方差, 其相对值是衰减率分布宽度的度量: $\text{Poly} = \mu_2 / \bar{\Gamma}^2$, 称为多分散系数, 当所测量的颗粒是单分散时, $\text{Poly} = 0$, 随着颗粒粒径分布的宽度增大, 测得的多分散系数也随之增大, 由于累积分析法多用于单峰分布, 一般 $\text{Poly} \leq 0.3$ 时有效。三阶累积量 μ_3 的相对值, 用于表征衰减率分布的倾斜或非对称特征: $\text{Skew} = \mu_3 / (\mu_2)^{3/2}$ 称为偏度系数, 它可以给出分布是左偏或右偏。

对(1)式进行泰勒展开, 得到

$$\ln |g^{(1)}(\tau)| = -\bar{\Gamma}\tau + \frac{1}{2!}\mu_2\tau^2 - \frac{1}{3!}\mu_3\tau^3 + \frac{1}{4!}(\mu_4 - 3\mu_2^2)\tau^4 + \dots + k_m \frac{(-\tau)^m}{m!} \quad (3)$$

由归一化光强自相关函数 $g^{(2)}(\tau)$ 与 $g^{(1)}(\tau)$ 的关系 $g^{(2)}(\tau) = 1 + \beta[g^{(1)}(\tau)]^2$, 可得

$$\ln[g^{(2)}(\tau) - 1] = \ln\beta + 2[-\bar{\Gamma}\tau + \frac{1}{2!}\mu_2\tau^2 - \frac{1}{3!}\mu_3\tau^3 + \frac{1}{4!}(\mu_4 - 3\mu_2^2)\tau^4 + \dots] \quad (4)$$

累积分析法使用的条件是(4)式的高阶项的影响不显著。累积分析法由相关器测定出实验基线 B , 利用最小二乘法对(4)进行线性拟合, 得到需要的参数值。虽然许多性能优良的相关器可以测定实验基线, 但是当采集的数据中混有噪声时, 实验基线就会变得不稳定。为了避免这种情况, 2001年 Frisken 采用非线性拟合算法拟合参数, 对(3)式两边同时取自然对数, 得到

$$g^{(1)}(\tau) = \exp[-\bar{\Gamma}\tau + \frac{1}{2!}\mu_2\tau^2 - \frac{1}{3!}\mu_3\tau^3 + \frac{1}{4!}(\mu_4 - 3\mu_2^2)\tau^4 + \dots + k_m \frac{(-\tau)^m}{m!}] \quad (5)$$

从而有

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + \beta \left\{ \exp[-2\bar{\Gamma}\tau + \mu_2\tau^2 - \frac{2}{3!}\mu_3\tau^3 + \frac{2}{4!}(\mu_4 - 3\mu_2^2)\tau^4 + \dots + 2k_m \frac{(-\tau)^m}{m!}] \right\} \quad (6)$$

对上式直接进行非线性拟合, 得到所需参数值。

3 非线性拟合累积分析法的实现

非曲线拟合通常的求解方法具有局部收敛性, 需要给出合适的初值, 若初值选择不当, 就有可能致使迭代值不是逼近真值, 而是远离真值。计算实践表明, 迭代不收敛是常常遇到的。对(6)式在 2 次项处截断, 采用最小二乘法进行拟合, 初始解向量取 $[1, 1]$ 时拟合结果为 $[1, 1]$ 。当初始解向量取为 $[1, 0.1]$ 时拟合结果为 $[0.64621, 0.0034334]$ 。比较两次拟合结果不难发现初始值的不同会引起拟合结果的很大差异。因此, 在对自相关函数进行非线性拟合时, 在预先无法对所求参数初始量进行估计的情况下, 为得到最接近真值的解, 需要寻求一种有效的寻优求解方法。

自从 1965 年单体法(NM)提出以来, 作为无约束非线性的最优化方法, 得到广泛应用。使用该方法进行非线性曲线的拟合, 拟合结果不依赖于设定的初始值, 拟合误差非常小, 反演结果准确^[10]。

NM 算法是一个用来求实值函数 $f(x)$, $x \in R^n$, 最小值的算法。为定义一个完整的 NM 算法, 必须给定四个标量参数, 它们是反射系数 ρ , 延展系数 χ , 伸缩系数 γ , 及收缩系数 σ 。

在第 $k(k \geq 0)$ 层迭代的开始, 以 R^n 空间中的 $n+1$ 个点为顶点, 形成一个非退化的单纯形 Δ_k 。然后对这 $n+1$ 个点排序, 记作 $x_1^{(k)}, x_2^{(k)}, \dots, x_{n+1}^{(k)}$, 使得 $f_1^{(k)} \leq f_2^{(k)} \leq \dots \leq f_{n+1}^{(k)}$ 。通过第 k 次循环后得到 $n+1$ 个顶点构成的新单纯形作为下一次迭代的开始, 即 $\Delta_{k+1} \neq \Delta_k$ 。因为本文的目的是求函数 $f(x)$ 的最小值, 记 $x_1^{(k)}$ 为最好的顶点, $x_{n+1}^{(k)}$ 为最差的顶点, $x_n^{(k)}$ 为次差的顶点。同理, $f_1^{(k)}$ 为最好的函数值, 依此类推。

NM 算法的每次迭代法则如下:

1. 对 $n+1$ 个顶点排序, 使得 $f(x_1) \leq f(x_2) \leq \dots \leq f(x_{n+1})$, 然后遵循下面算法。

2. 求出反射点 x_r , 如果 $f_1 \leq f_r \leq f_n$, 接受 x_r , 中止这层迭代。

3. 如果 $f_r < f_1$, 求出延展点 x_e , 并计算函数值 $f_e = f(x_e)$ 。如果 $f_e < f_r$, 接受 x_e , 中止这层迭代。否则接受 x_r , 中止这层迭代。

4. 如果 $f_r \geq f_n$, 取 x_{n+1} 与 x_r 两者中的优者, 再和 \bar{x} 之间作一次伸缩。向外伸缩, 如果 $f_n \leq f_r \leq f_{n+1}$, 进行向外伸缩。求出向外伸缩点 x_c , 并计算函数值 $f_c = f(x_c)$, 如果 $f_c \leq f_r$, 接受 x_c , 中止这层迭代。否则跳到第 5 步。向内伸缩, 如果 $f_r \geq f_{n+1}$, 进行向内伸缩。求出向内伸缩点 x_{cc} , 并计算

函数值 $f_{cc} = f(x_{cc})$ ，如果 $f_{cc} < f_{n+1}$ ，接受 x_{cc} ，中止这层迭代。否则跳到第 5 步。

5. 计算 f 在 $v_i = x_1 + \sigma(x_i - x_1)$, $i = 2, \dots, n + 1$ ，这 n 个点处的函数值，则下一层的单纯形由 x_1, v_2, \dots, v_{n+1} 这 $n + 1$ 个点构成。

对(6)式在 3 次项处截断，利于上述算法，采用如下 Matlab 程序，对式中的参数进行拟合得：

```
A=load('d50.txt'); %载入数据文件;
x=A(:,1); %相关通道;
y=A(:,2); %归一化相关函数值;
plot(x,y,'ro');hold on; %相关函数原始数据;
a0=[1 1]; %被估参数的初试猜测;
a=fminsearch(@exps,a0,options,x,y); %
利用上述原理进行参数估计;
Y=a(1)*exp(-a(2)*x); plot(x,Y,'b'); %
拟合数值;
ye=Y-y; plot(x,ye,'k'); %拟合误差
```

4 实验分析

为了检验非线性拟合累积分析法的反演效果，在相同的实验条件下分别对粒径为 50 nm, 100 nm, 200 nm 和 500 nm 的标准聚苯乙烯乳胶颗粒进行测量，并用上述方法对实验数据进行了反演。入射光

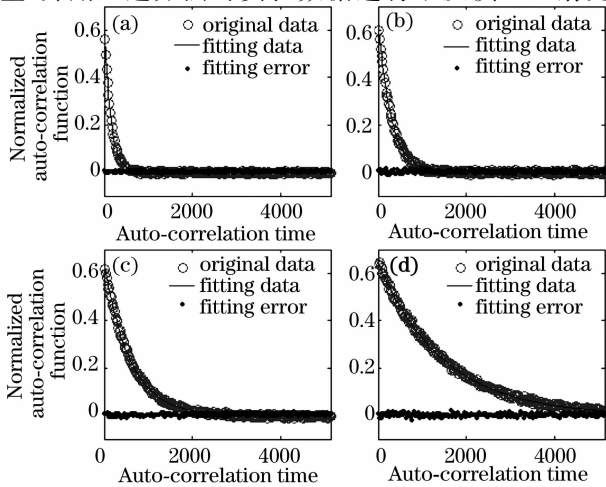


图 1 对标准聚苯乙烯乳胶颗粒进行测量。(a) 粒径为 50 nm, 拟合结果为 50.1 nm; (b) 粒径为 100 nm, 拟合结果为 99.8 nm; (c) 粒径为 200 nm, 拟合结果为 198.2 nm; (d) 粒径为 500 nm, 拟合结果为 500 nm

Fig. 1 Measurement of normal polystyrene latex particle.

- (a) 50 nm particle, inverse result is 50.1 nm;
- (b) 100 nm particle, inverse result is 99.8 nm;
- (c) 200 nm particle, inverse result is 198.2 nm;
- (d) 500 nm particle, inverse result is 500 nm

在真空中的波长为 632.8 nm, 分散介质(水)折射率 1.333, 散射角 90° , 测量温度 25°C , 玻尔兹曼常数 $\text{KB} = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, 水的黏度系数 $1.307 \times 10^{-6} \text{ N} \cdot \text{S} \cdot \text{K}^{-1}$, 反演结果如图 1 所示。

可以看出, 对于 50 nm, 100 nm, 200 nm 和 500 nm 标准聚苯乙烯乳胶颗粒, 采用 NM 算法的非线性累积分析法均给出了稳定的实验基线, 利用该方法可以获得准确的颗粒粒径。

5 结 论

分析了传统累积分析法和非线性累积分析法, 在非线性累积分析法的基础上, 采用无约束非线性优化算法解决了非线性拟合中难以确定初值的问题, 实现了从任意初始值开始获取最优非线性拟合解。应用此算法反演了 50 nm, 100 nm, 200 nm 和 500 nm 标准聚苯乙烯乳胶颗粒的粒径。实验结果证明, 采用非线性累积分析法不但可以给出稳定的实验基线, 而且反演出的颗粒粒径更加稳定, 计算误差更小。

参 考 文 献

- 1 Robert Pecora. Dynamic Light Scattering [M]. New York: Plenum Press, 1985
- 2 B. Chu. Laser Light Scattering [M]. New York: Academic Press, 1974
- 3 S. W. Provencher. Inverse problem in polymer characterization: Direct analysis of polydispersity with photon correlation spectroscopy[J]. *Makromol. Chem.*, 1979, **180**: 201~209
- 4 S. W. Provencher. A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral equation[J]. *Comput. Phys. Commun.*, 1982, **27**: 213~227
- 5 N. Ostrowsky, D. Sornette. Exponential sampling method for light scattering polydispersity analysis[J]. *Optica Acta*, 1981, **28**: 1050~1070
- 6 J. G. McWhirter, E. R. Pike. On the numerical inversion of the Laplace transform and similar Fredholm integral equations of the first kind[J]. *Phys. A: Math. Gen.*, 1978, **11**: 1729~1745
- 7 H. S. Dhadwal. Regularized inversion of the Laplace integral equation- polydispersity analysis in photon correlation spectroscopy[J]. *Part. Part. Syst. Charact.*, 1989, **6**: 28~33
- 8 D. E. Koppel. Analysis of macromolecular polydispersity in intensity correlation spectroscopy: The method of cumulants [J]. *The Journal of Chemical. Physics.*, 1972, **57**(11): 4814~4820
- 9 Barbara J. Frisken. Revisiting the method of cumulants for the analysis of dynamic light scattering data[J]. *Appl. Opt.*, 2001, **40**(24): 4087~4089
- 10 J. A. Nelder, R. Mead. A simplex method for function minimization[J], *Computer Journal*, 1965, **7**: 308~313