

# 图像动态光散射法纳米颗粒粒度分布反演算法研究

张 杰 蔡小舒 周 骛

上海理工大学颗粒与两相流测量研究所上海市动力工程多相流动与传热重点实验室, 上海 200093

**摘要** 针对基于整体相关的图像动态光散射法(IDLS)测量颗粒粒径分布(PSD)问题,研究了全局搜索(GS)算法反演颗粒粒径分布,对峰值为 79 nm、多分布指数(PDI)为 10%的单峰颗粒系和峰值分别为 79 nm 与 352 nm、多分布指数均为 10%的双峰颗粒系进行了反演数值仿真,结果表明全局搜索算法能较好地反演出颗粒粒径分布情况。以此为基础,对峰值为 79 nm 的单峰分布颗粒系,峰值为 79 nm 和 352 nm、79 nm 和 482 nm 的两组双峰分布颗粒系进行了实验测量及算法对比研究,结果表明在单峰分布颗粒系下,相对于累积量法,全局搜索算法反演效果较好;在双峰分布颗粒系下,全局搜索算法与双指数法反演结果基本一致。由此可知,对于图像动态光散射颗粒粒径分布测量方法,全局搜索算法能够有效地反演出单峰分布和双峰分布颗粒系的颗粒粒径分布,是反演多分散颗粒系的一种有效方法。

**关键词** 散射; 图像法; 反演算法; 分散搜索; 全局搜索

**中图分类号** O436 **文献标识码** A

**doi:** 10.3788/AOS201636.0929001

## Nanoparticle Size Distribution Inversion Algorithm in Image Dynamic Light Scattering

Zhang Jie Cai Xiaoshu Zhou Wu

*Shanghai Key Laboratory of Multiphase Flow and Heat Transfer in Power Engineering,  
Institute of Particle and Two-Phase Flow Measurement, University of Shanghai for Science  
and Technology, Shanghai 200093, China*

**Abstract** An inversion algorithm based on the global search (GS) is proposed for the inversion of particle size distribution (PSD) from image dynamic light scattering (IDLS) data by image correlation. The inversion for unimodal particles and bimodal particles is simulated. The peak value and particle distribution index (PDI) of unimodal particles are 79 nm and 10%, respectively. The peak values of bimodal particles are 79 nm and 352 nm with PDI of 10%. It is shown that GS inverts PSD for IDLS data successfully. Based on the simulation, the experimental inversion of unimodal particles with peak value of 79 nm and bimodal particles with peak values of 79 nm and 352 nm, 79 nm and 482 nm is performed. Compared with the cumulants method for unimodal particles and the double exponential method for bimodal particles, GS algorithm can invert PSDs of unimodal and bimodal particles successfully, which indicates that GS is an effective inversion algorithm.

**Key words** scattering; image method; inversion algorithm; scatter search; global search

**OCIS codes** 290.5850; 290.5820; 100.2960

## 1 引 言

动态光散射(DLS)技术是测量亚微米与纳米颗粒粒径分布(PSD)的一种有效技术<sup>[1-2]</sup>,该技术测量结果准确,且测量过程为非介入式。但为了得到足够准确的结果,需要获得足够多的数据,这通常需要消耗几十甚至上百秒时间。随着相机技术的发展,利用 CCD 或 CMOS 作为面阵探测器的图像动态光散射法

**收稿日期:** 2016-03-25; **收到修改稿日期:** 2016-04-25

**基金项目:** 国家自然科学基金(51573093)

**作者简介:** 张 杰(1990—),男,硕士研究生,主要从事动态光散射方面的研究。E-mail: usst\_zhangjie@163.com

**导师简介:** 蔡小舒(1955—),男,博士,教授,主要从事两相流和颗粒测量方面的研究。

E-mail: usst\_caixs@163.com(通信联系人)

(IDLS)<sup>[3-8]</sup>大大缩减了测量时间,但是该方法数据处理主要还是采用传统的自相关算法。对此,刘丽丽等<sup>[9]</sup>从自相关算法的本质出发,提出了通过计算两幅不同时刻动态光散射信号图像的二维相关度来得到自相关函数(ACF),从而得到粒径信息的数据处理方法。该方法利用了图像统计相关这一特性,提高了自相关函数的稳定性,同时大大减少了需要处理的图像量和计算量。但这种方法只能得到纳米颗粒的平均粒度,不能得到粒度分布。

在此基础上,本文进行了图像动态光散射法中全局搜索(GS)算法反演颗粒粒径分布的研究,分别对单峰和双峰分布颗粒的图像自相关函数进行数值仿真反演,并开展实验验证及算法对比研究。

## 2 图像动态光散射法测量基本原理

动态光散射法通过测量处在布朗运动状态的颗粒散射光强随时间涨落的原理而获得颗粒粒径信息。随机散射光信号涨落的快慢与扩散系数有关,可以用多分散系的归一化光强自相关函数  $g^{(2)}(\tau)$  和电场自相关函数  $g^{(1)}(\tau)$  表示:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} = \int_0^\infty G(\Gamma) [1 + \exp(-2\Gamma\tau)] d\Gamma = 1 + \beta |g^{(1)}(\tau)|^2, \quad (1)$$

$$g^{(1)}(\tau) = \int_0^\infty G(\Gamma) \exp(-\Gamma\tau) d\Gamma, \quad (2)$$

式中  $I(t)$  和  $I(t+\tau)$  分别为  $t$  和  $t+\tau$  时刻的散射光强,  $\langle \rangle$  为时间平均,  $\tau$  为延迟时间,  $\Gamma$  为衰减线宽,  $\beta$  为仪器常数,  $G(\Gamma)$  为归一化的衰减线宽分布函数,即  $\int_0^\infty G(\Gamma) d\Gamma = 1$ 。衰减线宽与颗粒粒径的关系为

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

式中  $D_T$  为颗粒的平移扩散系数,  $q$  为散射矢量的模,  $\lambda_0$  为入射激光在真空中的波长,  $n$  为分散介质的折射率,  $\theta$  为散射角,  $k_B$  为玻尔兹曼常数,  $T$  为绝对温度,  $\eta$  为分散介质的动力黏度,  $D$  为颗粒的水力学直径。

(2)式离散化可得

$$g^{(1)}(\tau) = \sum_{i=1}^N G(\Gamma_i) \exp(-\Gamma_i\tau), \quad (4)$$

式中  $\sum_{i=1}^N G(\Gamma_i) = 1$ 。

求解(4)式得到  $G(\Gamma_i)$  和  $\Gamma_i$ , 即得到颗粒粒径分布情况。

对(2)式的反演属于对第一类 Fredholm 积分方程的求解,由于该方程是一个病态方程,自相关函数的稳定性对获得准确稳定的结果极其重要。图像动态光散射法数据处理算法是基于二维图像的相关度分析得到图像整体的自相关曲线,从而得到颗粒粒径信息。对于两幅时间间隔为  $\tau_a$  的图像,两者的相关系数由下式决定:

$$g(\tau_a) = \frac{\sum_m \sum_n (A_{m,n} - \bar{A})(B_{m,n} - \bar{B})}{\sqrt{\left[ \sum_m \sum_n (A_{m,n} - \bar{A})^2 \right] \left[ \sum_m \sum_n (B_{m,n} - \bar{B})^2 \right]}}, \quad (5)$$

式中  $A_{m,n}$  和  $B_{m,n}$  分别为第一幅和第二幅图像的第  $m$  行、第  $n$  列处像素的灰度值,  $\bar{A}$  和  $\bar{B}$  分别为第一幅和第二幅图像所有像素灰度值的平均值。由于图像相关是根据两幅图像数以万计的像素灰度值计算得到的,所以图像相关具有统计的稳定性,因此能获得比较稳定的自相关函数,有利于对颗粒粒径的准确反演。图 1 为通过图像相关度分析计算得到自相关函数的过程。不同衰减时刻的实际相关系数由第一幅和第二幅,第一幅和第三幅,……,第一幅和第  $n$  幅图像的相关计算得到,最终根据这些相关系数得到图像的自相关曲线,图 2 所示为实际双峰分布颗粒系计算得到的自相关曲线。对于(4)式,其最小二乘解可表示为

$$\min(f) = \min \left\{ \sum_{i=1}^M \left[ \sum_{i=1}^N G(\Gamma_i) \exp(-\Gamma_i\tau_i) - g^{(1)}(\tau_i) - B \right]^2 \right\}, \quad (6)$$

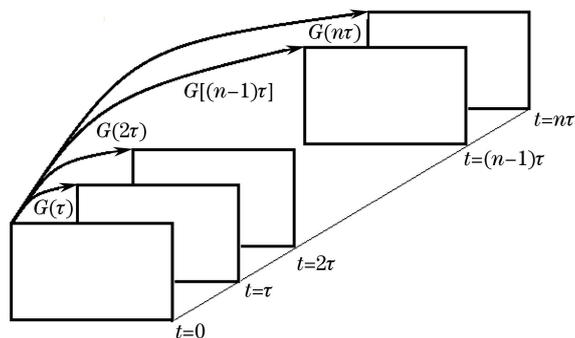


图 1 利用图像相关分析计算自相关函数过程

Fig. 1 Calculation process for ACF based on image correlation

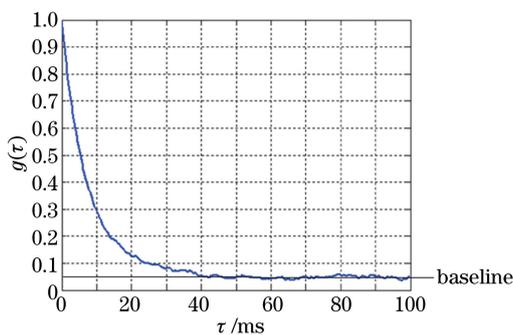


图 2 图像整体相关所得的自相关曲线

Fig. 2 ACF based on image correlation

约束条件为  $\sum_{i=1}^N G(\Gamma_i) = 1, G(\Gamma_i) \geq 0$ 。(6)式中  $B$  为整体相关获得的自相关曲线的基线,主要由相机的暗电流决定,如图 2 所示。

### 3 算法原理

#### 3.1 全局搜索算法

分散搜索算法等启发式搜索算法的优点是能找到一个全局优化点,但其精确度不够。局部搜索算法精确度很高,但只能收敛到局部优化点。Ugray 等<sup>[10]</sup>于 2007 年提出一种结合分散搜索算法和局部求解器的多起点全局优化算法,即全局搜索算法。

全局搜索算法基本流程如图 3 所示。

1) 在初始点  $x_0$  处运行局部优化算法。如果求解能得到一个极小值,以极小值点为圆心,初始点和极小值点之间的距离初步估计为吸引盆地的半径。同时记录目标函数的值  $f(x_0)$ ,将该点目标函数值加上惩罚因子与限制条件越界程度的乘积,即可得到此时的评价函数的值。因此可行点处(惩罚因子为零)评价函数的值等于其目标函数的值,评分函数值越小表示该点越优。

2) 通过分散搜索法生成一个实验点参考集  $R(m)$  个。

3) 第一阶段,从  $R$  中选取部分实验点( $n$  个)评估对应的评价函数,选取评价价值最好的点作为开始点  $x_1$ ,并运行局部优化算法求解对应的极小值。比较  $f(x_0)$  和  $f(x_1)$  的大小,选取两者中最小值作为初始局部阈值,并将已经计算过的点从实验点参考集中删除。第二阶段,重复检查剩余实验点(除了第一阶段中的部分实验点),判断是否需要运行局部优化算法。当实验点  $x$  满足以下所有条件时运行局部优化算法:

- A. 点  $x$  不落于任何现有吸引盆地内;
- B. 点  $x$  的评价函数比当前阈值小;
- C. 点  $x$  在可行域内。

利用局部优化算法进行局部优化,有两种可能结果:

A. 与现有局部解比较,如果点  $x$  的位置距离现有局部解点  $x_p$  较远或者点  $x$  的目标函数值  $f(x)$  与局部解相差较大,将点  $x$  到  $x_p$  的半球区域作为一个新的吸引盆地;

B. 与现有局部解比较,如果存在一个局部解点  $x_q$ ,其目标函数值  $f(x_q)$  与点  $x_p$  的目标函数值相近,则算法认为  $x_q$  与  $x_p$  相同,将  $x$  到  $x_q$  之间的距离作为此时的吸引盆地半径。

如此反复直至检查完所有实验点,吸引盆地之间叠加,再无实验点可选为止。

4) 最后选取所有极小值中的最小值作为全局最小值,算法运行结束。

### 3.2 分散搜索法

分散搜索法对于全局搜索算法至关重要。分散搜索法是基于种群的元启发式算法,是进化算法的一种,迭代过程中不停地保留和更新种群元素。分散搜索算法与其他基于种群的元启发式进化算法(比如遗传算法)的不同在于分散搜索算法主要通过种群(一般用参考集表示种群)的组合来产生新个体。分散搜索算法在结构上一般包括 5 个部分,即多样性解生成法、参考集更新法、子集生成法、解合并法和解改进法<sup>[11]</sup>。其基本流程如图 4 所示,分成 5 个步骤:

1) 初始化:设定参考集的大小  $m$ ,初始值  $x_0$ ,解的取值范围,创建初始集合  $R_0$ ,包括解的取值范围中的最大值、最小值、中间值和初始值  $x_0$  这 4 个点;

2) 结合  $R_0$ ,利用多样性解生成法产生参考集大小为  $m$  的多样性初始参考集  $R$ ;

3) 评估  $R$  中每一点的目标函数值,并按目标函数值从小到大排序,设定最大值为  $f(x_b)$ ;

4) 利用子集产生法从参考集  $R$  中构建一系列子集,对这些子集的解利用解合并法生成新的解,然后利用解改进法对该新解进行改进,如果新解不在  $R$  中并且其目标函数值小于  $f(x_b)$ ,则更新参考集,用新解代替  $x_b$ ;

5) 判断是否有新解产生,如果有新解产生,返回步骤 3),如果没有新解产生,算法终止。

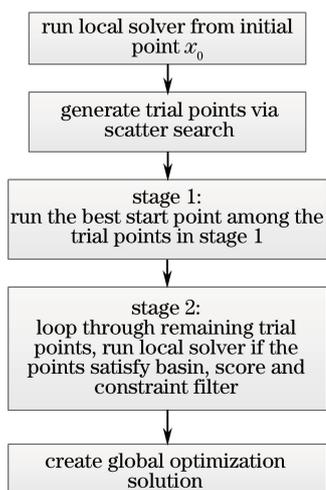


图 3 全局搜索算法基本流程

Fig. 3 Flow chart of global search algorithm

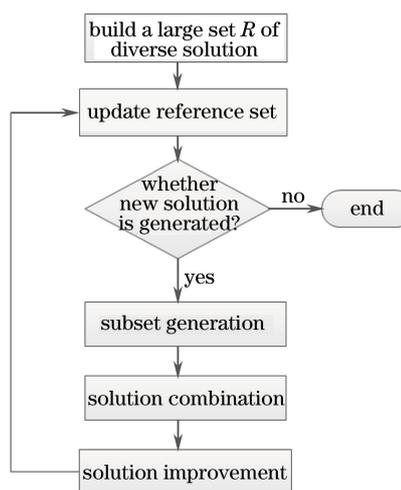


图 4 分散搜索算法基本流程

Fig. 4 Flow chart of scatter search algorithm

## 4 模拟数据分析

为了验证全局搜索算法的反演效果,分别对单分散颗粒系和双分散颗粒系的模拟数据进行反演。数值模拟的条件如下:入射波长为 532 nm,散射角为 45°,温度为 22 °C,此时分散介质(水)的动力黏度为  $9.627 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ,分散介质的折射率为 1.333。模拟颗粒的粒径分布如图 5 所示,对于单分散颗粒系,峰值为 79 nm,多分散系数(PDI)为 10.0%;对于双分散颗粒系,峰值为 352 nm 和 79 nm,峰位比为 1:1,多分散系数均为 10.0%。反演中,初始值均设定为 100 nm(即对于单峰分布颗粒系的反演  $x_0 = [100]$ ;对于双峰分布颗粒系的反演  $x_0 = [100, 100]$ ),实验点集合的大小  $m = 1000$ ,第一阶段选取的部分实验点大小  $n = 200$ 。反演范围为  $[1, 1000]$ (单位为 nm),随机噪声水平分别为 0.001, 0.005, 0.010 条件下,分别对单峰和双峰分布

颗粒系进行反演,结果如图 6 和图 7 所示,相应的模拟实验数据如表 1 和表 2 所示。

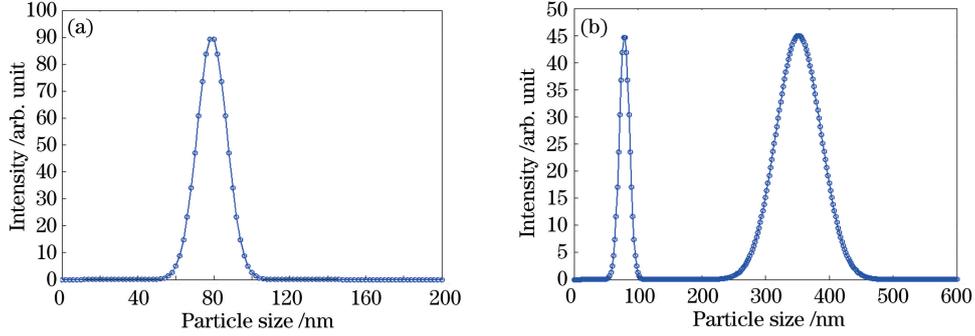


图 5 模拟信号。(a) 单分散颗粒系; (b) 双分散颗粒系

Fig. 5 Simulated results of PSD. (a) Unimodal particles; (b) bimodal particles

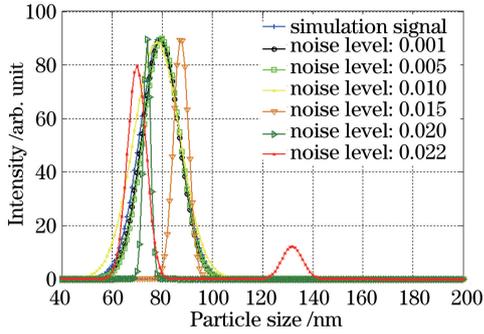


图 6 单分散颗粒系的反演结果

Fig. 6 Inversion results of unimodal particles

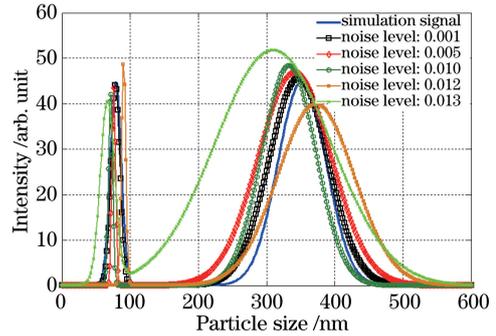


图 7 双分散颗粒系的反演结果

Fig. 7 Inversion results of bimodal particles

表 1 不同噪声水平下单峰分布颗粒系反演数据

Table 1 Inversion data of unimodal particles at different noise levels

Noise level	Peak value /nm	Peak value error /%	PDI /%
0.001	79.42	0.53	11.83
0.005	79.78	0.99	9.10
0.010	77.92	1.37	9.27
0.015	87.48	10.73	3.40
0.020	73.90	6.46	2.00
0.022	69.91	11.51	5.41
	131.85	66.90	3.03

表 2 不同噪声水平下双峰分布颗粒系反演数据

Table 2 Inversion data of bimodal particles at different noise levels

Noise level	Peak value /nm	Peak value error /%	PDI /%	Peak position ratio
0.001	347.18	1.37	12.43	1.03:1
	78.52	1.36	8.46	
0.005	341.34	3.03	15.67	1.07:1
	75.84	4.00	3.57	
0.010	333.08	5.38	11.88	1.11:1
	71.18	9.90	4.35	
0.012	372.74	5.89	15.03	1.23:1
	90.49	14.54	3.61	
0.013	309.58	12.05	27.48	0.77:1
	66.63	15.66	15.59	

从图 6、7 以及表 1、2 可以看出,对于单峰分布颗粒系,当噪声水平从 0.001 增大到 0.020 时,峰值和多分布指数波动不大,因此全局搜索算法可以很好地反演出单峰分布的颗粒粒径。对于双峰分布颗粒系,随着噪声水平增大,全局搜索算法能准确地反演出颗粒粒径分布情况。值得指出的是,噪声水平为 0.022 时的单分散颗粒系反演结果为双峰,与真实值相差较大;噪声水平为 0.013 时的双分散颗粒系反演结果偏离真实值较多。但是实际测量过程中,图像动态光散射法的图像自相关函数拟合误差小于随机噪声水平为 0.010 时的拟合误差,如图 8 所示。因此全局搜索算法适用于图像动态光散射法单峰和双峰分布颗粒系的反演。

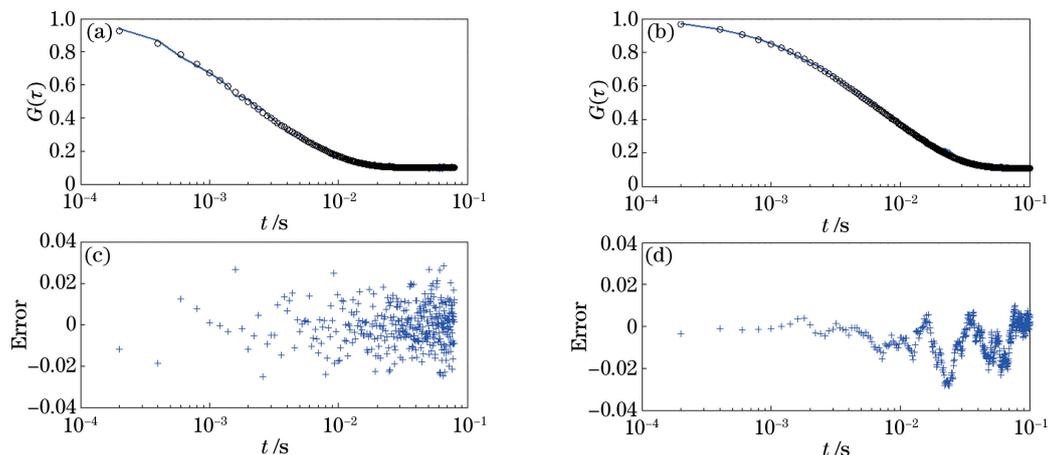


图 8 噪声水平为 0.010 时双峰分布自相关函数的拟合结果和拟合误差。

(a) 模拟信号; (b) 实际测量信号; (c) 模拟信号拟合误差; (d) 实际测量信号拟合误差

Fig. 8 Fitting result and error of autocorrelation function for bimodal distribution at a noise level of 0.010.

(a) Simulated signal; (b) measured signal; (c) fitting error of simulated signal; (d) fitting error of measured signal

## 5 实验数据分析

图像动态光散射法实验装置主要包括激光器、高速相机、透镜、光阑等,如图 9 所示。所用激光器是波长为 532 nm 的半导体激光器,功率为 50 mW。激光器输出的激光通过透镜聚集到样品池上,高速相机在一侧接收样品池中颗粒的散射光,并传输到计算机进行数据处理。该装置所用高速相机的型号是 Motion ProX3,帧率设定为 5000 frame/s,在散射角为 45°处接收散射光信号。实验样品为聚苯乙烯标准颗粒,其粒径标准值和总不确定度分别为  $(79 \pm 2)$  nm,  $(352 \pm 13)$  nm 和  $(482 \pm 24)$  nm,粒径分布标准偏差分别为 7, 11, 21 nm。分散介质为蒸馏水,其折射率为 1.333,实验温度为 22 °C,此温度下水的动力黏度  $\eta = 9.627 \times 10^{-4}$  Pa · s。

为了验证全局搜索算法反演真实颗粒的准确性,对单峰分布颗粒系采用累积量法<sup>[12]</sup>和全局搜索法、对双峰分布颗粒系采用双指数法<sup>[13]</sup>和全局搜索法分别进行对比反演运算,结果分别如图 10 和表 3、图 11 和表 4 所示。由图 10 和表 3 可以看出,相比累积量法,全局搜索法反演得到的峰值误差小,峰宽窄。由图 11 和

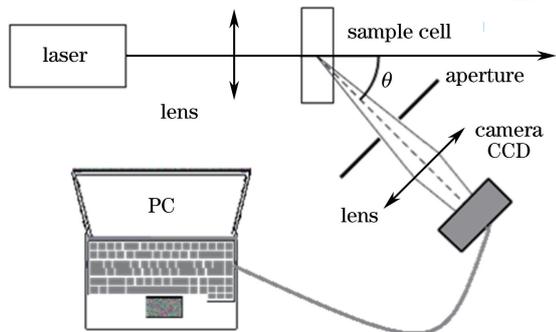


图 9 图像动态光散射法装置示意图

Fig. 9 Schematic diagram of IDLS setup

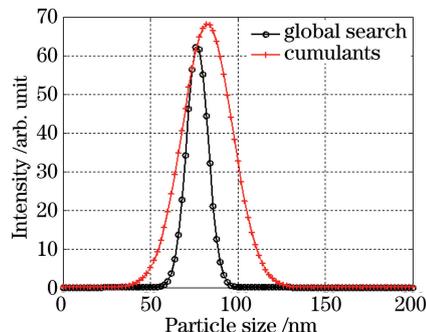


图 10 单分散颗粒系反演结果(79 nm)

Fig. 10 Inversion results of unimodal particles (79 nm)

表 4 可以看出,全局搜索法与双指数法的结果基本一致,较为精确地反映了颗粒的原始分布,但是全局搜索算法对双峰分布颗粒系的小颗粒粒径(79 nm)反演比双指数法更精确。综上所述,全局搜索法可以很好地得到单峰和双峰颗粒系的分布,说明全局搜索法是一种有效的反演算法。

模拟中使用的是中央处理器(CPU)为 Inter(R)Core(TM) i5-3337U、内存大小为 8 G 的笔记本电脑,处理 1000 幅 79 nm 和 352 nm 混合颗粒的散射图像相关系数和全局寻优计算的平均用时为 22.33 s,测量时间仅 200 ms。如果提高计算机性能,处理时间会更短。

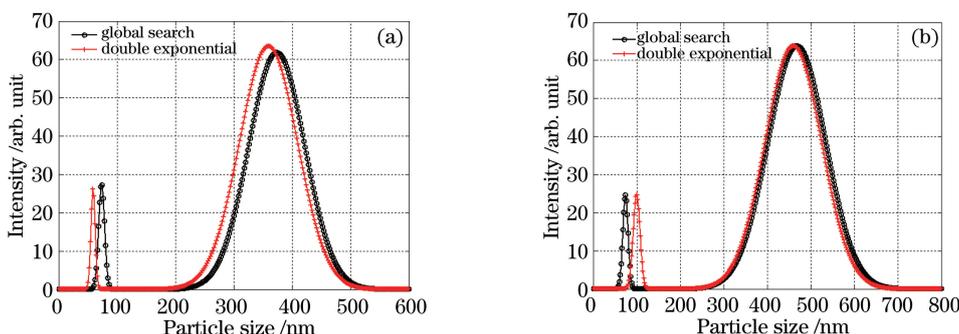


图 11 双分散颗粒系反演结果。(a) 79 nm 和 352 nm; (b) 79 nm 和 482 nm

Fig. 11 Inversion results of bimodal particles. (a) 79 nm and 352 nm; (b) 79 nm and 482 nm

表 3 实测单峰分布颗粒系反演数据(79 nm)

Table 3 Measured inversion data of unimodal particles (79 nm)

Method	Peak value /nm	Peak value error /%	PDI /%
Cumulants	82.63	4.59	17.32
Global search	76.84	2.73	8.08

表 4 实测双峰分布颗粒系反演数据

Table 4 Measured inversion data of bimodal particles

Method	79 nm and 352 nm				79 nm and 482 nm			
	Peak value /nm	Peak value error /%	PDI /%	Peak position ratio	Peak value /nm	Peak value error /%	PDI /%	Peak position ratio
Double exponential	359.39	2.10	13.84	2.40:1	459.98	4.57	14.08	2.59:1
	58.54	25.90	6.30		99.51	25.96	7.96	
Global search	373.53	6.11	12.86	2.25:1	467.83	2.94	14.18	3.15:1
	73.21	7.33	7.01		73.84	6.53	8.22	

## 6 结 论

基于仿真模拟结果可知,采用全局搜索算法的图像动态光散射颗粒粒径分布反演算法能够准确反演得到峰值为 79 nm、多分散系数为 10% 的单峰分布和峰值为 79 nm 和 352 nm、多分散系数均为 10% 的双峰分布颗粒系的粒径分布情况。对 79 nm 单峰分布颗粒系,79 nm 和 352 nm、79 nm 和 482 nm 两组双峰分布颗粒系进行实验测量及算法对比研究,结果表明采用全局搜索算法的图像动态光散射颗粒粒径分布反演算法能够有效地反演出单峰分布和双峰分布颗粒系的颗粒粒径分布。

## 参 考 文 献

- 1 Wang Naining. Measurement techniques for optical particle sizing and its applications[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 2000.  
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.
- 2 Berne R J, Pecora R. Dynamic light scattering with applications to chemistry, biology and physics[M]. New York: John

- Wiley & Sons, 1976.
- 3 Wong A P Y, Wiltzius P. Dynamic light scattering with a CCD camera[J]. *Review of Scientific Instruments*, 1993, 64(9): 2547-2549.
  - 4 Kirsch S, Frenz V, Schärftl W, *et al.* Multispeckle autocorrelation spectroscopy and its application to the investigation of ultraslow dynamical processes[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1996, 104(4): 1758-1761.
  - 5 Ferri F. Use of a charge coupled device camera for low-angle elastic light scattering[J]. *Review of Scientific Instruments*, 1997, 68(6): 2265-2274.
  - 6 Zakharov P, Bhat S, Schurtenberger P, *et al.* Multiple-scattering suppression in dynamic light scattering based on a digital camera detection scheme[J]. *Applied Optics*, 2006, 45(8): 1756-1764.
  - 7 Scheffold F, Cerbino R. New trends in light scattering[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2007, 12(1): 50-57.
  - 8 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.
  - 9 Liu Lili, Cai Xiaoshu, Zhang Jie, *et al.* Research on a novel fast imaging dynamic light scattering method for nanoparticle size measurement[J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(5): 0529001.  
刘丽丽, 蔡小舒, 张 杰, 等. 一种纳米颗粒粒度测量的快速图像动态光散射法研究[J]. *光学学报*, 2015, 35(5): 0529001.
  - 10 Ugray Z, Lasdon L S, Plummer J C, *et al.* Scatter search and local NLP solvers: A multistart framework for global optimization[J]. *Inform Journal on Computing*, 2007, 19(3): 328-340.
  - 11 Glover F. A template for scatter search and path relinking[C]. 3<sup>rd</sup> European Conference on Artificial Evolution, 2005, 1363: 1-51.
  - 12 Koppel D E. Analysis of macromolecular polydispersity in intensity correlation spectroscopy: The method of cumulants [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1972, 57(11): 4814-4820.
  - 13 Dahneke B E. Measurement of suspended particles by quasi-elastic light scattering[M]. New York: Wiley Interscience, 1983.