

基于自相关函数重构的动态光散射偏差加权反演

徐亚南, 申晋*, 徐敏, 吴繁言, 毛帅, 王雅静, 刘伟, 孙贤明

山东理工大学电气与电子工程学院, 山东 淄博 255049

摘要 为充分利用自相关函数(ACF)衰减延迟时段的有效粒度分布信息,提出基于光强 ACF 重构的信息反馈式偏差加权方法,通过逐次利用偏差加权反演减小下一次偏差,直到信息偏差达到限定的最小值,即反演所得分布重构的 ACF 与光子相关器得到的 ACF 达到所要求的吻合程度。对不同噪声水平下的宽分布和近双峰分布颗粒体系模拟数据进行反演,结果表明:与常规加权反演方法相比,所提方法可以获得更准确的宽分布和近双峰分布反演结果,并具有更好的抗噪声性能。采用标准聚苯乙烯乳胶颗粒实测数据的反演结果验证了这一结论。

关键词 散射; 反演; 粒度分布信息; 自相关函数重构; 信息偏差

中图分类号 O436

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201838.1229002

Deviation-Weighted Inversion of Dynamic Light Scattering Based on Autocorrelation Function Reconstruction

Xu Yanan, Shen Jin*, Xu Min, Wu Fanyan, Mao Shuai, Wang Yajing,

Liu Wei, Sun Xianming

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

Abstract An information feedback deviation-weighted method based on light intensity autocorrelation function (ACF) reconstruction is proposed to make full use of the effective particle size distribution (PSD) information in the decay section of ACF. The deviation-weighted inversion is carried out successively and the next deviation is reduced until the defined minimum information deviation is reached, that is, the distribution-reconstructed ACF obtained by inversion tends to be consistent with that obtained from the photon correlator. The inversion of the simulated data of the broad distribution and closely spaced bimodal distribution granular system at different noise levels is conducted. The results show that, compared with the routine weighting inversion methods, the proposed method can be used to obtain more accurate inversion results for the broad distribution and the closely spaced bimodal distribution and a better anti-noise performance is demonstrated, which are verified by the inversion results of the actual measurement data of standard polystyrene latex particles.

Key words scattering; inversion; particle size distribution information; autocorrelation function reconstruction; information deviation

OCIS codes 290.3200; 120.5820; 300.6500; 290.5850

1 引 言

动态光散射(DLS)技术是测量亚微米/纳米颗粒粒度及其分布的有效方法,已广泛应用于科学研究和工业生产中^[1-3],该技术通过测量随机涨落的散射光信号,得到散射光强的自相关函数(ACF),再由光强的 ACF 反演获得颗粒的粒度分布(PSD)。颗粒粒度反演需要求解第一类 Fredholm 积分方程,该方程是一个典型的病态方程。为了获得准确

的 PSD,多种颗粒粒度反演算法被相继提出,包括累积分析法^[4-5]、非负约束最小二乘(NNLS)法^[6-8]、CONTIN 算法^[9]以及指数采样法^[10]等,上述算法各具特点,其中累积分析法仅适用于单分散及窄分布颗粒体系,不能用于宽分布和多峰分布颗粒体系的测量,CONTIN 算法对双峰的辨别能力较弱^[11],指数采样法和 NNLS 法虽能用于双峰体系的测量,但易受噪声影响^[12]。长期以来,复杂分布颗粒体系(包括宽分布和双峰分布,特别是近双峰分布)的测

收稿日期: 2018-06-14; 修回日期: 2018-08-02; 录用日期: 2018-08-13

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2018MF032, ZR2018PF014, ZR2017MF009, ZR2017LF026, ZR2016EL16)

* E-mail: shenjin@sdut.edu.cn

量问题一直未能得到很好地解决。

2016年,张杰等^[13]提出基于全局搜索算法的图像DLS颗粒粒度反演算法,解决了局部最优和全局最优时精度不高的问题,得到峰值位置比为4.5:1的双峰分布。同年,Zhu等^[14]将信号加权的思想引入DLS颗粒粒度反演,提出利用ACF作为权重对残差进行加权的正则化反演,有效减少了ACF中长延迟时段的噪声影响,反演出峰值比为1.7:1的双峰PSD。2018年,徐敏等^[15-16]在分析ACF中粒度信息分布(PSID)的基础上,提出了信息加权约束正则化(IWCR)方法和信息特征加权约束正则化(CW-CR)方法,其中IWCR方法采用以测量数据为底数、PSID为指数构造的权重系数对ACF进行加权,CW-CR方法则利用PSID构建权重对ACF进行加权,这两种算法在减小长延迟时段噪声影响的同时,提高了ACF中的粒度信息利用率,与IWCR方法相比,CW-CR方法的粒度信息利用效果更好,后者在 3×10^{-2} 噪声水平下反演得到了峰值位置比为1.5:1的双峰分布。文献[14]提出的加权反演主要是抑制ACF中大延迟时段的信号噪声,文献[15-16]则在此基础上提高了对ACF中的粒度信息利用率,由于算法本身不能在反演过程中动态检验信息利用效果,因此,不能保证反演所得PSD是充分提取了ACF数据中有效粒度信息的结果。

反演过程中,信息加权的有效性是通过ACF中粒度信息的利用效果体现的,只有当加权反演得到的PSD对应的ACF与相关器得到的ACF能够达到理想吻合时,才能认为ACF中粒度信息得到了充分的利用。基于这样的思路,本文提出用加权反演得到的PSD重构ACF,将其与实测ACF进行比较,根据比较结果判断是否需要做进一步加权反演,通过逐次重构和重新进行信息偏差加权直到获得稳定的结果。由于宽分布及近双峰分布颗粒准确反演的主要影响因素是ACF数据中粒度信息能否得到有效利用,因此,最大限度地实现ACF数据中粒度信息的利用,使得对宽分布及近双峰分布的准确测量成为可能。

2 ACF 中的 PSID 与加权反演

在DLS技术中,光强ACF为^[17]

$$G(\tau_j) = \left[\lim_{M \rightarrow \infty} \sum_{k=1}^M i(\tau_k) i(\tau_{k+j}) \right] / M, \quad (1)$$

式中 $i(\tau_k)$ 为 τ_k 时刻的散射光强信号, τ_j 为延迟时间, M 为总光子数, j 表示光子相关器的第 j 通道

($1 \leq j \leq M$)。电场ACF与光强ACF具有Siegert关系^[18],即

$$G(\tau_j) = B(1 + \beta |g(\tau_j)|^2), \quad (2)$$

式中: B 为实验基线; β 为空间相干因子, $\beta \leq 1$; $g(\tau_j)$ 为归一化电场ACF。

散射角 θ 处的电场ACF为^[19]

$$g(\tau_j) = \sum_{i=1}^N \exp \left[-\frac{16\pi k_B T n_m^2 \sin^2(\theta/2) \tau_j}{3\eta d_i \lambda_0^2} \right] f(d_i), \quad (3)$$

式中 k_B 为Boltzmann常数, T 为样品溶液的绝对温度, n_m 为溶液的折射率, η 为溶液的粘度系数, d_i 为颗粒粒度, λ_0 入射光在真空中的波长, $f(d_i)$ 为离散的PSD, N 为离散点个数。(3)式可简化为

$$\mathbf{g} = \mathbf{A} \mathbf{f}, \quad (4)$$

式中: \mathbf{g} 为由归一化电场ACF数据组成的向量,其元素为 $g(\tau_j)$,维数为 $M \times 1$; \mathbf{f} 为由离散的PSD组成的向量,其元素为 $f(d_i)$,维数为 $N \times 1$; \mathbf{A} 为电场ACF数据对应的核矩阵,其维数为 $M \times N$,其元素为

$$A(j, i) = \exp \left[-\frac{16\pi k_B T n_m^2(\lambda_0) \sin^2(\theta/2) \tau_j}{3\eta d_i \lambda_0^2} \right]. \quad (5)$$

为了分析ACF中的PSID,以300 nm/500 nm混合颗粒为例计算了双峰颗粒体系的ACF[图1(a)]及其ACF中的PSID[图1(b)],PSID为双峰颗粒体系的ACF与由该体系平均粒度重构ACF的差值。从图1(b)可以看出,反映粒度特征的信息集中分布在II段,数据噪声主要集中在III段,文献[14]将ACF作为权重对残差进行加权,以抑制III段的数据噪声。图1(c)表明,ACF中的近双峰分布的粒度信息明显少于远双峰,这也是导致近双峰分布反演困难的根本原因。文献[16]采用与图1(b)中PSID一致的权重系数,在抑制III段数据噪声的同时,利用了II段的粒度信息。

3 ACF 重构与信息偏差加权

为评估文献[16]的加权效果,对300 nm/500 nm混合颗粒加权反演后的PSD进行ACF重构[图2(a)],通过与原ACF比较可以看出,两者并未实现理想吻合,即ACF中的粒度信息并未被充分利用。为进一步利用ACF中的粒度信息,以重构ACF与原ACF的差值为底数、加权调节参数为指数重新构造权重系数,修正上一次的信息权重,进行新一次的ACF加权反演。同样,为检验第二次的加

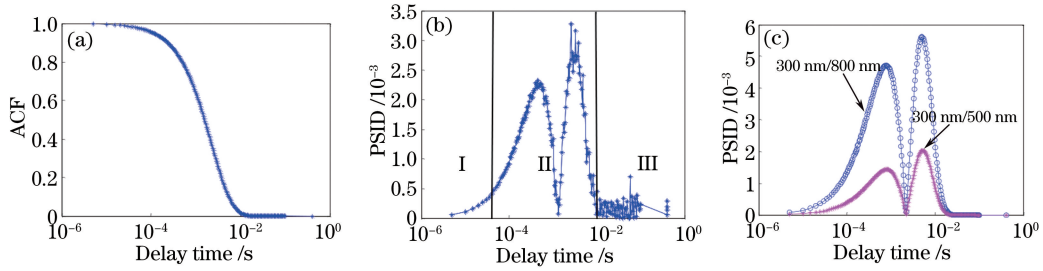


图 1 (a) 300 nm/500 nm 双峰颗粒的 ACF; (b) PSID; (c) 300 nm/500 nm 双峰分布颗粒与 300 nm/800 nm 双峰分布颗粒的 PSID 在对应 ACF 中的分布

Fig. 1 (a) ACF of 300 nm/500 nm bimodal particles; (b) PSID; (c) PSID of 300 nm/500 nm and 300 nm/800 nm bimodal particles in corresponding ACF

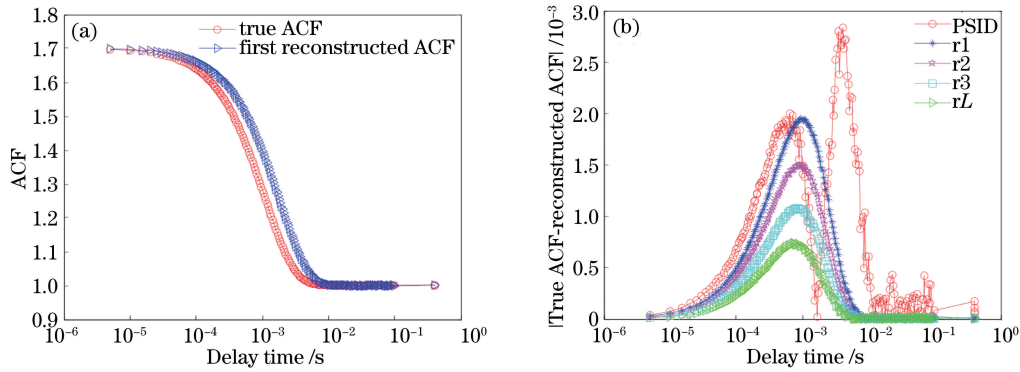


图 2 (a) 300 nm/500 nm 双峰颗粒的真实 ACF 与第一次重构的 ACF; (b) 真实 ACF 与重构 1 次、2 次、3 次以及 L 次的 ACF 的差值

Fig. 2 (a) True ACF and first reconstructed ACF of 300 nm/500 nm bimodal particles; (b) difference of true ACF from reconstructed ACF for once, twice, three times and L times

权反演效果,再将重构 ACF 与原 ACF 比较,如果两个 ACF 仍未吻合,重复第二次的加权反演过程,直到两个 ACF 差值达到限定的最小值。逐次重构的 ACF 与原 ACF 差值变化如图 2(b)所示,图中 r1、r2、r3 和 rL 分别表示第一次、第二次、第三次和第 L 次重构的 ACF 与原 ACF 的差值。可以看出,随着重构次数的增加,重构的 ACF 与原 ACF 的差值逐渐变小。

信息偏差加权可以表示为约束优化问题:

$$M^\alpha(f) = \left\| \left(\prod_{i=1}^n \mathbf{W}_i \right) \mathbf{W}_0 (\mathbf{A}f - \mathbf{g}) \right\|^2 + \alpha \|\mathbf{L}f\|^2 \quad \text{s.t. } f \geq 0, \quad (6)$$

式中 M 为稳定泛函, α 为正则参数, \mathbf{L} 为正则矩阵, $\|\cdot\|$ 为欧几里得范数, $\|\mathbf{L}f\|^2$ 为惩罚因子, \mathbf{W}_0 为未做偏差的加权矩阵, \mathbf{W}_i 为第 i 次所用的信息偏差加权矩阵。(6)式的极小解即为待求 PSD,其求解过程不需预先设定分布函数,属于约束条件下的正则化方法^[20], α 用来控制解的准确性和稳定性,可通过 L 曲线准则^[21-22]确定,同时选用单位矩阵作为正则矩阵。

加权过程(图 3)为:

1)采用累积量分析法^[5,23]求出平均粒径 D ,由平均粒径重构 ACF₀。

2)构造测量数据相对应的加权矩阵 $\mathbf{W}_{0,j}$,满足 $\mathbf{W}_{0,j} = \text{diag}[\omega_{0,j}]$,其中 $\omega_{0,j} = \text{PSID}_0(\tau_j)^{P_r/2}$, $\text{diag}[\cdot]$ 为主对角线矩阵, P_r 为加权调节参数, P_r 的选取至关重要,当 P_r 的值过大时,虽然可以抑制 III 段的噪声,但权重系数分布会偏离 PSID,导致粒度信息利用率低;若 P_r 的值偏小,III 段的权重系数会增大,抑制噪声的能力下降,所以将 ACF 残差范数最小值对应的 P_r 值作为参数 P_r 的最终取值。 $\text{PSID}_0(\tau_j) = |g_T(\tau_j) - g_{R0}(\tau_j)|^{P_r/2}$ 为测量数据对应的 PSID,其中 $g_T(\tau_j)$ 和 $g_{R0}(\tau_j)$ 分别为实测的 ACF 和重构的 ACF₀。

3)根据步骤 2)得到的 $\mathbf{W}_{0,j}$ 对 ACF 进行加权反演得到 PSD₀,求出 PSD₀ 所对应的 ACF₁。

4)判断实测 ACF 与重构 ACF₁ 的差值是否小于 10⁻⁴,若符合,输出 PSD;若不符合,重新构造新的信息偏差加权矩阵 $\mathbf{W}_{1,j}$, $\mathbf{W}_{1,j} = \text{diag}[\omega_{1,j}]$, $\omega_{1,j} = \text{IDA}_1(\tau_j)^{P_r/2}$,其中 $\text{IDA}_1(\tau_j) = |g_T(\tau_j) - g_{R1}(\tau_j)|$,

$g_{\text{RI}}(\tau_j)$ 为重构的 ACF_1 ,此时用 $W_{1,j}$ 修正上一次的 $W_{0,j}$,用 $W_{1,j}W_{0,j}$ 对 ACF 进行加权反演得到 PSD_1 ,求出 PSD_1 所对应的 ACF_2 。

5)重复步骤 4),依次求取信息偏差加权矩阵 $W_{2,j}, W_{3,j}, \dots, W_{i,j}$,直到两个 ACF 差值达到限定的最小值。

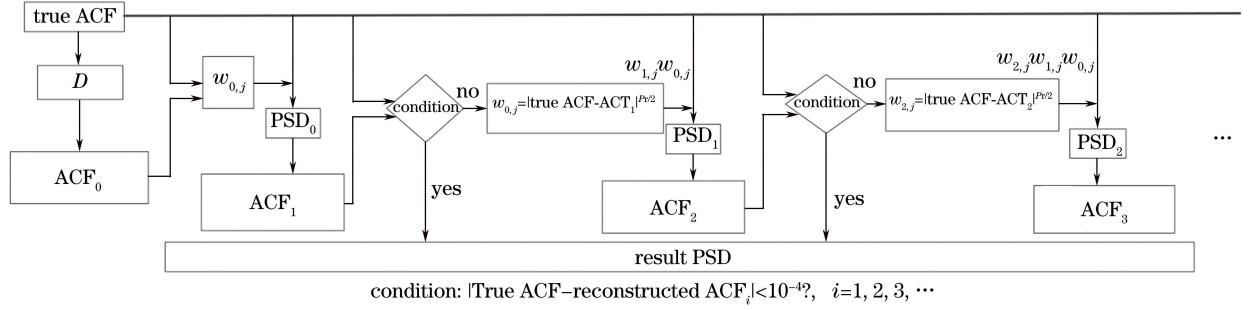


图 3 信息偏差加权方法基本过程

Fig. 3 Basic procedure of information deviation-weighted method

4 信息偏差加权的模拟数据反演

采用对数正态分布^[24]模拟不同模式的 PSD(单峰窄/宽分布、双峰分布),并与其在不同噪声水平 (3×10^{-4} 和 3×10^{-3}) 下进行了逐次信息偏差加权反演。对数正态分布的表达式为

$$f(d) = \frac{a}{d\sigma_1\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-0.5\left[\frac{\ln(d/d_1)}{\sigma_1}\right]^2\right\} + \frac{b}{d\sigma_2\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-0.5\left[\frac{\ln(d/d_2)}{\sigma_2}\right]^2\right\}, \quad (7)$$

式中: a 和 b 为颗粒 PSD 参数,且满足 $a + b = 1$; d 和 $f(d)$ 分别为颗粒粒度及其分布; d_1 和 d_2 为颗粒

的标称直径; σ_1 和 σ_2 为相应的标准偏差。为了模拟噪声影响,通过添加高斯噪声来获得含噪 ACF ,其表达式为

$$G_{\text{noise}}(\tau_j) = G(\tau_j) + \delta n(\tau_j), \quad (8)$$

式中 $G_{\text{noise}}(\tau_j)$ 为含有噪声的光强 ACF , $G(\tau_j)$ 为不含噪声的光强 ACF , δ 为噪声水平, $n(\tau_j)$ 为高斯噪声。

模拟实验条件为: $\lambda_0 = 632.8 \text{ nm}$, $T = 298.15 \text{ K}$, $n_m = 1.3316$, $k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J/K}$, $\eta = 0.89 \text{ MPa} \cdot \text{s}$, $\theta = 90^\circ$, $B = 1$, $\beta = 0.7$, $d_{\text{min}} = 100.01 \text{ nm}$, $d_{\text{max}} = 1100.01 \text{ nm}$,其中 d_{min} 和 d_{max} 分别为最小和最大的颗粒粒度,离散粒度共 100 点。

表 1 PSD 的参数和属性

Table 1 Parameters and properties of PSD

| Sample | P_p/nm | R_{Pp} | R_{PH} | d_1 | σ_1 | d_2 | σ_2 | a | b | δ | D |
|----------|-----------------|----------|----------|-------|------------|-------|------------|------|------|--------------------|-----|
| Unimodal | Narrow | 375 | — | — | — | 375 | 0.050 | — | 1.00 | 3×10^{-4} | 380 |
| | | | | | | | | | | 3×10^{-3} | 379 |
| | Broad | 400 | — | — | — | 400 | 0.130 | — | 1.00 | 3×10^{-4} | 434 |
| | | | | | | | | | | 3×10^{-3} | 436 |
| Bimodal | 400/800 | 2:1 | — | 400 | 0.090 | 800 | 0.060 | 0.35 | 0.65 | 3×10^{-4} | 780 |
| | | | | | | | | | | 3×10^{-3} | 777 |
| | 500/800 | 1.6:1 | — | 500 | 0.080 | 800 | 0.050 | 0.40 | 0.60 | 3×10^{-4} | 758 |
| | | | | | | | | | | 3×10^{-3} | 757 |
| | 500/750 | 1.5:1 | — | 500 | 0.080 | 750 | 0.050 | 0.40 | 0.60 | 3×10^{-4} | 712 |
| | | | | | | | | | | 3×10^{-3} | 711 |

表 1 为 PSD 的分布参数及其属性,其中 P_p 为双峰位置对应的波长, R_{Pp} 为峰值位置比。为表征 PSD 反演的准确性,引入了三个性能指标:双峰强度比 R_{PH} 、峰值位置相对误差 E_{Pp} 和分布误差 V ,分别可表示为

$$R_{PH} = H_{IP,1}/H_{IP,2}, \quad (9)$$

$$E_{Pp} = |(P_{P,true} - P_{P,meas})/P_{P,true}|, \quad (10)$$

$$V = \left\{ \left(\sum_1^K [f_{\text{true}}(d) - f_{\text{meas}}(d)]^2 \right) / K \right\}^{1/2}, \quad (11)$$

式中: $H_{IP,1}$ 、 $H_{IP,2}$ 为 PSD 的峰值,下标 true 和 meas 分别表示真实值和反演测量值。相应的模拟反演结果如图 4~6 所示,对应的性能指标如表 2~6 所示。图中 true 表示真实的 PSD, m0、m1、m2 和 mL 分别表示 CW-CR 以及信息偏差加权 1 次、2 次、L 次的

反演结果,图 4(a)、5(a)表示 3×10^{-4} 噪声水平下 DLS 的反演结果,图 4(b)、5(b)表示 3×10^{-3} 噪声水平下的反演结果,图 6(a1)~(a3)分别表示 400 nm/800 nm、500 nm/800 nm 和 500 nm/750 nm 双峰分布在 3×10^{-3} 噪声水平下的反演结果。

在 3×10^{-4} 噪声水平下的反演结果,图 6(b1)~(b3)分别表示 400 nm/800 nm、500 nm/800 nm 和 500 nm/750 nm 双峰分布在 3×10^{-3} 噪声水平下的反演结果。

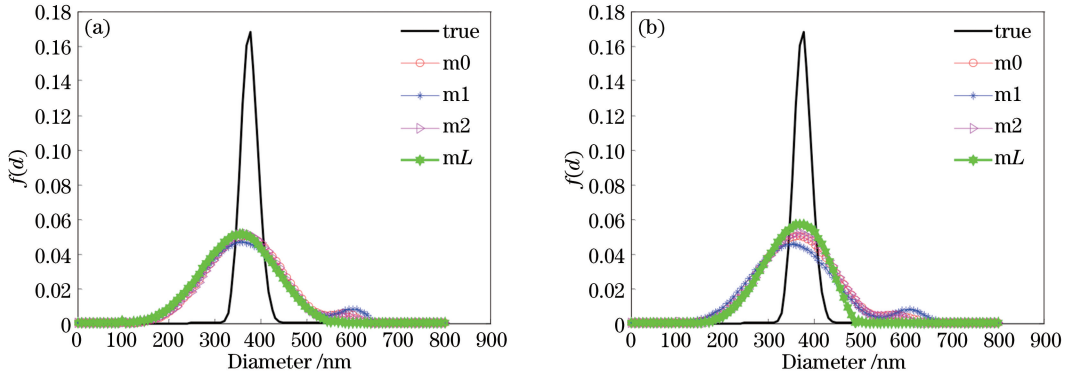


图 4 375 nm 单峰窄 PSD 的反演结果。(a) $\delta = 3 \times 10^{-4}$; (b) $\delta = 3 \times 10^{-3}$

Fig. 4 Inversion results of 375 nm unimodal narrow PSD. (a) $\delta = 3 \times 10^{-4}$; (b) $\delta = 3 \times 10^{-3}$

表 2 375 nm 单峰窄 PSD 反演的性能指标 ($L = 10$)

Table 2 Performance indexes for inversion of 375 nm unimodal narrow PSD ($L = 10$)

| Condition | P_P /nm | E_{PP} | R_{PH} | V | |
|-----------------------------|-----------|----------|----------|-----|-------|
| true | 375 | 0 | — | 0 | |
| $\delta = 3 \times 10^{-4}$ | m0 | 361 | 0.037 | — | 0.263 |
| | m1 | 361 | 0.037 | — | 0.268 |
| | m2 | 360 | 0.040 | — | 0.259 |
| | mL | 363 | 0.032 | — | 0.253 |
| $\delta = 3 \times 10^{-3}$ | m0 | 361 | 0.037 | — | 0.262 |
| | m1 | 353 | 0.059 | — | 0.269 |
| | m2 | 361 | 0.037 | — | 0.258 |
| | mL | 369 | 0.016 | — | 0.246 |

从图 4 和表 2 可以看出,对于 375 nm 单峰窄 PSD,在相同噪声条件下,与 CW-CR 方法相比,采用信息偏差加权方法能够得到更准确的反演结果。在 $\delta = 3 \times 10^{-4}$ 时,采用信息偏差加权方法所得结果的峰值误差从未做偏差加权时的 0.037 降为 0.032;在 $\delta = 3 \times 10^{-3}$ 时,峰值误差从 0.037 降为 0.016。因此,在较高噪声水平下,信息偏差加权方法对反演结果的改善更为显著。

图 5 和表 3 表明,采用信息偏差加权方法对 400 nm 单峰宽分布反演结果的改善,与前述的对 375 nm 单峰窄分布反演的改善具有相同的特点,但其改善程度更为显著。在 $\delta = 3 \times 10^{-4}$ 时,采用信息偏差加权方法所得结果的峰值误差从未做信息偏差加权时的 0.078 降为 0.018;在 $\delta = 3 \times 10^{-3}$ 时,峰值误差从 0.058 降至 0.003。

表 3 400 nm 单峰宽 PSD 反演的性能指标 ($L = 12$)

Table 3 Performance indexes for inversion of 400 nm bimodal broad PSD ($L = 12$)

| Condition | P_P /nm | E_{PP} | R_{PH} | V | |
|-----------------------------|-----------|----------|----------|-----|-------|
| true | 400 | 0 | — | 0 | |
| $\delta = 3 \times 10^{-4}$ | m0 | 369 | 0.078 | — | 0.059 |
| | m1 | 369 | 0.078 | — | 0.068 |
| | m2 | 377 | 0.058 | — | 0.055 |
| | mL | 393 | 0.018 | — | 0.042 |
| $\delta = 3 \times 10^{-3}$ | m0 | 377 | 0.058 | — | 0.056 |
| | m1 | 361 | 0.098 | — | 0.062 |
| | m2 | 385 | 0.038 | — | 0.038 |
| | mL | 401 | 0.003 | — | 0.031 |

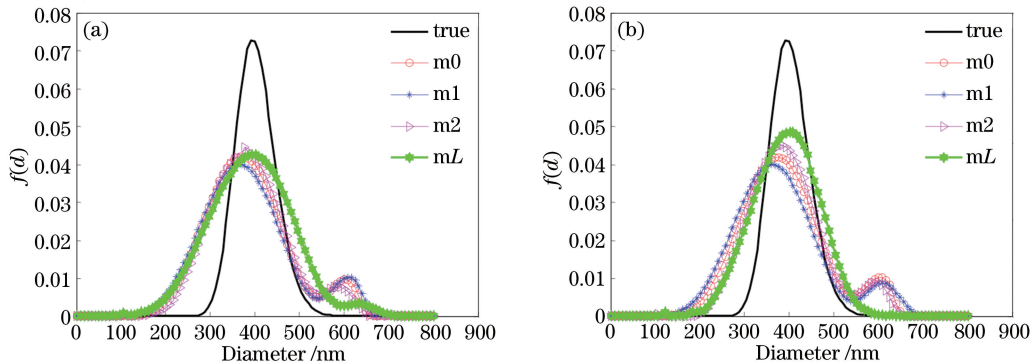


图 5 400 nm 单峰宽 PSD 的反演结果。(a) $\delta = 3 \times 10^{-4}$; (b) $\delta = 3 \times 10^{-3}$

Fig. 5 Inversion results of 400 nm unimodal broad PSD. (a) $\delta = 3 \times 10^{-4}$; (b) $\delta = 3 \times 10^{-3}$

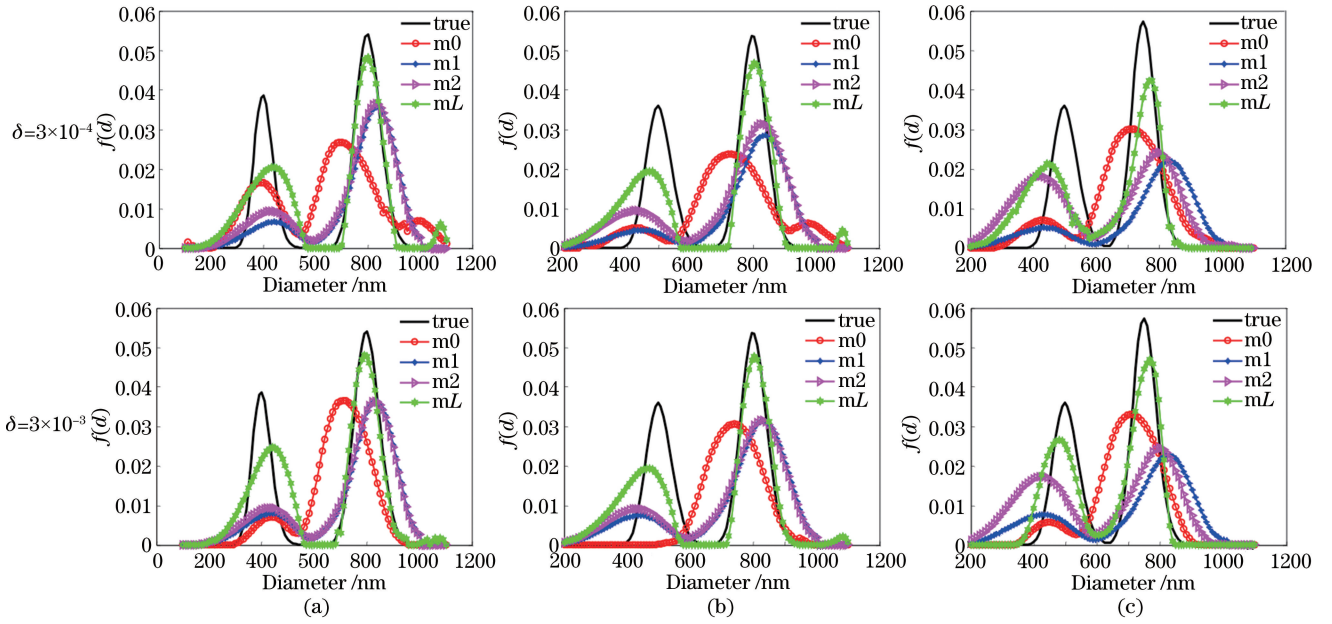


图 6 3×10^{-4} 、 3×10^{-3} 噪声水平下的反演结果。(a) 400 nm/800 nm 双峰 PSD; (b) 500 nm/800 nm 双峰 PSD; (c) 500 nm/750 nm 双峰 PSD

Fig. 6 Inversion results under noise levels of 3×10^{-4} and 3×10^{-3} . (a) 400 nm/800 nm bimodal PSD; (b) 500 nm/800 nm bimodal PSD; (c) 500 nm/750 nm bimodal PSD

表 4 400 nm/800 nm 双峰 PSD 反演的性能指标 ($L = 17$)

Table 4 Performance indexes for inversion of 400 nm/800 nm bimodal PSD ($L = 17$)

| Condition | P_P /nm | E_{P_P} | R_{P_H} | V | |
|-----------------------------|-----------|-----------|--------------|---------|-------|
| true | 400/800 | 0/0 | 0.716:1 | 0 | |
| $\delta = 3 \times 10^{-4}$ | m0 | 390/690 | 0.025/0.138 | 0.619:1 | 0.133 |
| | m1 | 440/830 | 0.100/0.038 | 0.188:1 | 0.108 |
| | m2 | 430/830 | 0.075/0.038 | 0.255:1 | 0.100 |
| | mL | 440/800 | 0.100/0 | 0.425:1 | 0.063 |
| $\delta = 3 \times 10^{-3}$ | m0 | 440/710 | 0.100/0.113 | 0.197:1 | 0.148 |
| | m1 | 440/830 | 0.100/0.038 | 0.219:1 | 0.104 |
| | m2 | 430/830 | 0.075/0.038 | 0.258:1 | 0.100 |
| | mL | 441/790 | 0.103 /0.013 | 0.513:1 | 0.062 |

表 5 500 nm/800 nm 双峰 PSD 反演的性能指标 ($L = 16$)

Table 5 Performance indexes for inversion of 500 nm/800 nm bimodal PSD ($L = 16$)

| Condition | P_P /nm | E_{P_P} | R_{P_H} | V | |
|-----------------------------|-----------|-----------|-------------|---------|-------|
| true | 500/800 | 0/0 | 0.673:1 | 0 | |
| $\delta = 3 \times 10^{-4}$ | m0 | 425/731 | 0.150/0.086 | 0.214:1 | 0.143 |
| | m1 | 443/839 | 0.114/0.049 | 0.161:1 | 0.122 |
| | m2 | 425/830 | 0.150/0.038 | 0.298:1 | 0.113 |
| | mL | 470/803 | 0.060/0.004 | 0.415:1 | 0.068 |
| $\delta = 3 \times 10^{-3}$ | m0 | -/740 | -/0.075 | - | 0.146 |
| | m1 | 434/830 | 0.132/0.038 | 0.239:1 | 0.115 |
| | m2 | 434/830 | 0.132/0.038 | 0.291:1 | 0.112 |
| | mL | 461/803 | 0.078/0.004 | 0.407:1 | 0.069 |

表 6 500 nm/750 nm 双峰 PSD 反演的性能指标 ($L=15$)

Table 6 Performance indexes for inversion of 500 nm/750 nm bimodal PSD ($L=15$)

| Condition | P_P /nm | E_{P_P} | R_{P_H} | V | |
|--------------------------|-----------|-----------|-------------|---------|-------|
| true | 500/750 | 0/0 | 0.625:1 | 0 | |
| $\delta=3\times 10^{-4}$ | m0 | 425/713 | 0.150/0.049 | 0.232:1 | 0.127 |
| | m1 | 434/830 | 0.132/0.107 | 0.235:1 | 0.125 |
| | m2 | 425/803 | 0.150/0.071 | 0.752:1 | 0.120 |
| | mL | 443/767 | 0.114/0.023 | 0.506:1 | 0.093 |
| $\delta=3\times 10^{-3}$ | m0 | 443/704 | 0.114/0.131 | 0.173:1 | 0.127 |
| | m1 | 425/821 | 0.150/0.095 | 0.338:1 | 0.118 |
| | m2 | 425/794 | 0.150/0.059 | 0.710:1 | 0.102 |
| | mL | 479/767 | 0.042/0.023 | 0.567:1 | 0.052 |

由图 6 和表 4~6 可以看出,对于 400 nm/800 nm、500 nm/800 nm 和 500 nm/750 nm 双峰分布,采用未进行信息偏差加权正则化方法得到的分布严重偏离真实分布,信息偏差加权后即可获得双峰分布,但重构次数少时,反演得到的峰值位置和分布误差偏大,信息偏差加权到最后一次后,可得到更加准确的峰值位置、双峰强度比和更小的分布误差。

5 实验验证

实验所用数据来自自由波长 632.8 nm 的垂直偏振氦氖激光器、步进电机控制的测角仪和 64 通道光子相关器组成的测量装置, $\theta=90^\circ$ 。被测样品为由标准聚苯乙烯乳胶颗粒配制的双峰体系(300±3) nm/(502±4) nm,双峰强度比为 5:1,经去离子蒸馏水稀释后放置在直径为 25 mm 的石英样品池中,测量保持恒温 298.15 K,使用单模光纤探针接收散射光。反演结果如图 5 所示,对应的性能指标如表 7 所示。

表 7 300 nm/502 nm 标准聚苯乙烯乳胶颗粒的粒度反演性能指标

Table 7 Performance indexes for inversion of 300 nm/502 nm standard polystyrene latex particles

| Condition | P_P /nm | E_{P_P} | R_{P_H} |
|--------------------------|-----------|-----------|-------------|
| true | 300/502 | 0/0 | 5:1 |
| $\delta=3\times 10^{-4}$ | m0 | 350/- | 0.167/- |
| | m1 | 310/520 | 0.033/0.036 |
| | m2 | 360/650 | 0.200/0.295 |
| | mL | 300/520 | 0.000/0.036 |
| $\delta=3\times 10^{-3}$ | m0 | 380/- | 0.267/- |
| | m1 | 310/520 | 0.033/0.036 |
| | m2 | 359/650 | 0.197/0.295 |
| | mL | 300/521 | 0.000/0.038 |

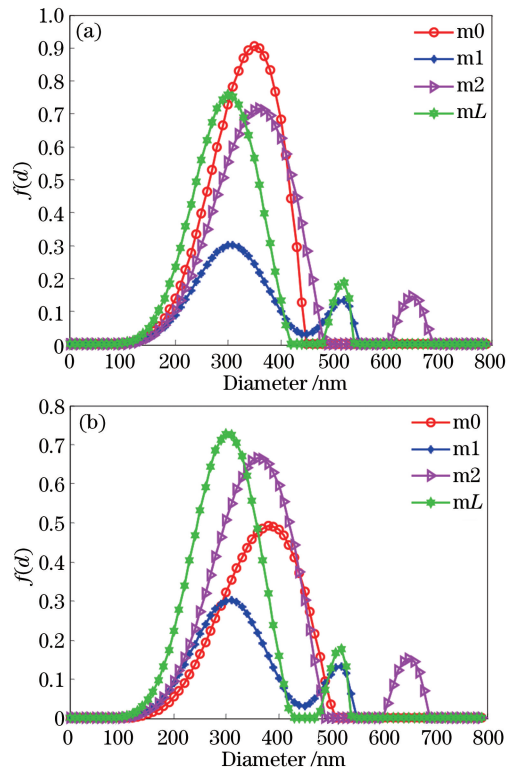


图 7 300 nm/502 nm 标准聚苯乙烯乳胶颗粒的反演结果。(a) $\delta=3\times 10^{-4}$; (b) $\delta=3\times 10^{-3}$

Fig. 7 Inversion results of 300 nm/502 nm standard polystyrene latex particles. (a) $\delta=3\times 10^{-4}$; (b) $\delta=3\times 10^{-3}$

可以看出,在相同噪声水平下,对于峰值位置比为 1.67:1 的 300 nm/502 nm 双峰分布颗粒体系,采用未进行信息偏差加权正则化方法得到的分布偏离真实值,进行信息偏差加权后,反演结果随着迭代次数的增加向实际值趋近,重构次数达到最后一次时,可得到与实际双峰接近的峰值位置,在 3×10^{-4} 噪声水平下,双峰位置相对误差降至 0/0.036,双峰强度比达 4.048:1;在 3×10^{-3} 噪声水平下,双峰位置相对误差降至 0/0.038,双峰强度比达 4.107:1,接近

实际值 5:1。

6 结 论

提出基于 ACF 重构的 DLS 偏差加权正则化反演方法,通过对加权反演所得分布对应的 ACF 与实测 ACF 进行比较,逐次更新权重,直到反演所得 PSD 对应的相关函数与相关器得到的相关函数实现理想匹配,从而实现相关函数中粒度信息最大程度的利用。采用宽分布和近双峰分布颗粒体系模拟数据在不同噪声水平下的反演,结果表明:与常规加权反演方法相比,信息偏差加权方法可以明显改善宽分布和近双峰分布的反演结果,这种改善程度随着重构次数的增加逐渐提高,并且在较高噪声水平下更为显著。对峰值位置比为 1.67:1 的 300 nm/502 nm 双峰分布颗粒体系的实测数据进行反演,得到了双峰位置相对误差低至 0/0.036 的理想测量结果。

参 考 文 献

- [1] Pecora R. Dynamic light scattering measurement of nanometer particles in liquids[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2000, 2(2):123-131.
- [2] Shen J Q, Cai X S. Optimized inversion procedure for retrieval of particle size distributions from dynamic light-scattering signals in current detection mode[J]. *Optics Letters*, 2010, 35(12): 2010-2012.
- [3] Liu L L, Cai X S, Zhang J, *et al.* Research on 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.
- [4] Kopple D E. Analysis of macromolecular polydispersity in intensity correlation spectroscopy: the method of cumulants[J]. *Journal of Chemical and Physics*, 1972, 57(11): 4184-4120.
- [5] Mailer A G, Clegg P S, Pusey P N. Particle sizing by dynamic light scattering: non-linear cumulant analysis[J]. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2015, 27(14): 145102.
- [6] Morrison I D, Grabowski E F, Herb C A. Improved techniques for particle size determination for quasielastic light scattering[J]. *Langmuir*, 1985, 1(4):496-501.
- [7] Roig A R, Alessandrini J L. Particle size distributions from static light scattering with regularized non-negative least squares constraints[J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2006, 23(6): 431-437.
- [8] Lee H, Kim J, Lee M, *et al.* Estimation of particle size distribution using photon autocorrelation function from dynamic light scattering considering unknown baseline[J]. *Optics Letters*, 2013, 38(11): 1757-1759.
- [9] Provencher S W. A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral equations[J]. *Computer Physics Communications*, 1982, 27(3): 213-227.
- [10] Ostrowsky N, Sornette D, Parker P, *et al.* Exponential sampling method fog light scattering polydispersity analysis[J]. *Journal of Modern Optics*, 1981, 28(8): 1059-1070.
- [11] Wang S Q, Tao Y W, Dong X R, *et al.* Analysis and comparison of arithmetic for inverting particle size distribution from photon correlation spectrum[J]. *China Powder Science and Technology*, 2005, 11(1): 27-32.
王少清, 陶冶薇, 董学仁, 等. 由光子相关谱反演颗粒体系粒径分布方法的分析与比较[J]. *中国粉体技术*, 2005, 11(1): 27-32.
- [12] Stock R, Ray W. Interpretation of photon correlation spectroscopy data: a comparison of analysis methods[J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1985, 23(7): 1393-1447.
- [13] Zhang J, Cai X S, Zhou W. Nanoparticle size distribution inversion algorithm in image dynamic light scattering[J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(9): 0929001.
张杰, 蔡小舒, 周骛. 图像动态光散射法纳米颗粒粒度分布反演算法研究[J]. *光学学报*, 2016, 36(9): 0929001.
- [14] Zhu X J, Shen J, Song L M. Accurate retrieval of bimodal particle size distribution in dynamic light scattering[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2016, 28(3): 311-314.
- [15] Xu M, Shen J, Thomas J C, *et al.* Information-weighted constrained regularization for particle size distribution recovery in multiangle dynamic light scattering[J]. *Optics Express*, 2018, 26(1): 15-31.
- [16] Xu M, Shen J, Huang Y, *et al.* Information character of particle size and the character weighted inversion in dynamic light scattering [J]. *Acta Physica Sinica*, 2018, 67(13): 134201.
徐敏, 申晋, 黄钰, 等. 基于颗粒粒度信息分布特征的动态光散射加权反演[J]. *物理学报*, 2018, 67(13): 134201.
- [17] Thomas J C. Photon correlation spectroscopy: technique and instrumentation [J]. *Proceedings of*

- SPIE, 1991, 1430: 2-18.
- [18] Schatzel K. Correlation techniques in dynamic light scattering[J]. Applied Physics B, 1987, 42(4): 193-213.
- [19] Wang Y J, Dou Z, Shen J, *et al.* Multi-scale inversion combining TSVD-Tikhonov regularization for dynamic light scattering[J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(1): 0104003.
王雅静, 窦智, 申晋, 等. TSVD-Tikhonov 正则化多尺度动态光散射反演[J]. 中国激光, 2017, 44(1): 0104003.
- [20] Ling C J, Shen J Q, Wang T E. Multi-parameter regularization algorithm in particle size measurement of forward light scattering [J]. Chinese Journal of Lasers, 2016, 43(11): 1104004.
林承军, 沈建琪, 王天恩. 前向散射颗粒粒径测量中的多参数正则化算法[J]. 中国激光, 2016, 43(11): 1104004.
- [21] Hansen P C, O'Leary D P. The use of the L-curve in the regularization of discrete ill-posed problems[J]. SIAM Journal on Scientific Computing, 1993, 14(6): 1487-1503.
- [22] Rezghi M, Hosseini S M. A new variant of L-curve for Tikhonov regularization[J]. Journal of Computational and Applied Mathematics, 2009, 231(2): 914-924.
- [23] Frisken B J. Revisiting the method of cumulants for the analysis of dynamic light-scattering data[J]. Applied Optics, 2001, 40(24): 4087-4091.
- [24] Thomas J C. The determination of log normal particle size distributions by dynamic light scattering [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 1987, 117(1): 187-192.