

doi:10.3788/gzxb20134211.1324

## 基于奇异值分解的动态光散射反演算法

于向飞<sup>1a</sup>, 杨晖<sup>1,2</sup>, 杨海马<sup>1a</sup>, 郑刚<sup>1</sup>, 李军<sup>1a</sup>, 胡恒庆<sup>1a</sup>, Mark BIGGS<sup>2</sup>

(1 上海理工大学 a. 光学与电子信息工程学院; b. 上海市现代光学重点实验室, 上海 200093)

(2 阿德雷德大学 化工学院, 澳大利亚 阿德雷德 5005)

**摘要:**针对动态光散射颗粒测量法在反演多分散系粒径分布时,算法需要先验信息或者解的约束条件的问题,提出了一种基于奇异值分解的动态光散射反演算法.首先利用多分散颗粒系光强自相关函数构造 Hankel 矩阵;其次对矩阵进行奇异值分解;再次根据奇异值的大小分布,确定噪音级别,重建矩阵的秩;最后对新的矩阵进行特征值分解,得到颗粒的粒径分布.采样两种和三种不同粒径的颗粒系进行了实验,结果显示:在没有任何先验信息和对解的约束条件下,该方法对两种粒径的颗粒系测量取得了较好的效果.但对于三种粒径的颗粒系测量效果并不理想,虽然能分辨出不同的三种粒径,但测量结果偏差较大,特别是小颗粒的粒径.通过分析认为主要原因是小颗粒的散射光容易被大颗粒阻挡.

**关键词:**动态光散射;奇异值分解;多分散;反演

**中图分类号:**TN247; O436.1

**文献标识码:**A

**文章编号:**1004-4213(2013)11-1324-5

## An Inversion Algorithm of Dynamic Light Scattering Based on Singular Value Decomposition

YU Xiang-fei<sup>1a</sup>, YANG Hui<sup>1,2</sup>, YANG Hai-ma<sup>1a</sup>, ZHENG Gang<sup>1</sup>, LI Jun<sup>1a</sup>,  
HU Heng-qing<sup>1a</sup>, Mark BIGGS<sup>2</sup>

(1 a. School of Optical-Electronic and Computer Engineering; b. Shanghai Key Laboratory of Modern Optical System, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

(2 School of Chemical Engineering, University of Adelaide, Adelaide 5005, Australia)

**Abstract:** To solve the problem that the traditional inversion of dispersion particle size distribution with the method of dynamic light scattering requires prior knowledge or constraints for the solution, a new inversion algorithm of dynamic light scattering based on singular value decomposition was proposed. Firstly, the Hankel matrix  $\mathbf{H}$  with the intensity autocorrelation data was constructed. Secondly, the singular value decomposition of  $\mathbf{H}$  was calculated. Thirdly, the rank of the reconstruction matrix with the singular value of  $\mathbf{H}$  was determined. Finally, the characteristic value decomposition with the new matrix was calculated, and then the particle size distribution was obtained. The experiment was carried out using two and three different sized particles dispersion respectively. The results show that, in the measuring with two different size particles, the new method can achieve good results without any prior knowledge or constraints for the solution; it is not so good in the measuring with three different size particles and can distinguish three different size particles, but the results have large deviation, especially for the smaller particles. Through the analysis of the experiment, the main reason was found that the small particles scattered light is easily blocked by large particles.

**Key words:** Dynamic Light Scattering (DLS); Singular Value Decomposition (SVD); Polydispersity; Inversion

基金项目:国家自然科学基金(No. 61007002)资助

第一作者:于向飞(1988-),男,博士研究生,主要研究方向为光电精密测试技术. Email: yuxiangfei881017@163.com

导师(通讯作者):杨晖(1981-),男,副教授,博士,主要研究方向为光电精密测试技术. Email: yanghui@usst.edu.cn

收稿日期:2013-04-18;录用日期:2013-05-24

## 0 引言

动态光散射 (Dynamic Light Scattering, DLS) 颗粒测量法是目前稀溶液范围内纳米颗粒表征的标准手段<sup>[1]</sup>, 已被广泛应用于医药、航天、环境、化工等领域的纳米颗粒粒度测量<sup>[2-3]</sup>. 目前国际上已形成了多种市场化的测量仪器, 但是如何利用颗粒体系散射光的相关谱反演其粒径分布依然是阻碍该技术进一步发展的瓶颈<sup>[4]</sup>. 由于在测量多分散颗粒系时, 光强自相关函数反演粒径分布需要求解第一类 Fredholm 积分方程. 该方程是一个典型的病态 (ill-posed) 方程, 它的求解是一个不适定问题的求解<sup>[5-6]</sup>, 因此使得动态光散射反演方程解的存在性、唯一性、稳定性均难以保证. 目前常见的反演算法可以分为两类: 一类是事先假定被测试样的分布规律, 如: 累积法<sup>[7]</sup>、双指数法<sup>[8]</sup>等; 另一类是不给出有关粒径分布的信息, 而是对其解施加某些限制, 如: CONTIN 算法<sup>[9]</sup>和非负约束最小二乘法<sup>[10]</sup>等等. 上述这两类方法的反演过程都需要先验信息或事先条件约束, 而在实际应用中, 大部分情况是待测颗粒的情况是未知的. 因此研究一种不需要任何先验信息的动态光散射反演算法是近年来该领域研究的热点<sup>[11-13]</sup>.

奇异值分解是线性代数中一种重要的矩阵分解, 其特点是在矩阵奇异值分解重建的过程中, 可以根据设定的噪音标准自动将主成分提取出来, 同时滤除主要噪音, 提高系统信噪比, 这样主要参量 (对应颗粒粒径) 在不需要先验信息的条件下就能得到. 目前奇异值分解法已经在模式识别、信号处理、统计学等领域得到了广泛的应用<sup>[14-17]</sup>. 本文提出的基于奇异值分解的动态光散射反演算法, 是首次将奇异值分解算法用于动态光散射信号的反演.

## 1 动态光散射原理

颗粒的动态光散射测量原理如图 1 所示, 入射激光经透镜聚焦在样品池内, 与入射光成 90° 方向

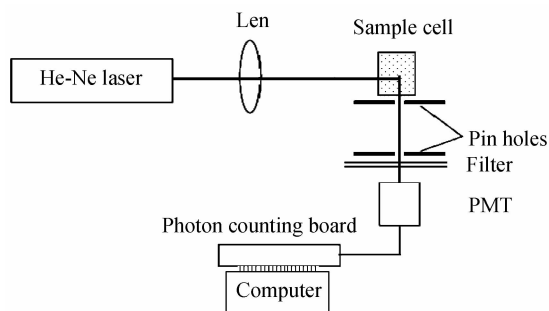


图 1 动态光散射系统原理

Fig. 1 Schematic diagram of DLS apparatus

的散射光经过孔径光阑和滤波片由光电倍增管检测, 并转换为电信号传至光子计数卡, 再由 PC 机完成接收, 并进行自相关运算.

根据动态光散射理论, 电场自相关函数和光强自相关函数满足

$$G^{(2)}(\tau) = A + B[g^{(1)}(\tau)]^2 \quad (1)$$

式中  $G^{(2)}(\tau)$  为光强自相关函数,  $g^{(1)}(\tau)$  为电场自相关函数,  $A$  和  $B$  都是与实验条件有关的常量,  $A$  一般称为实验基线,  $B$  为散射光场的相干度, 也称为空间相干因子.

对于单分散颗粒系, 可推导出电场自相关函数  $g^{(1)}(\tau)$  为

$$g^{(1)}(\tau) = \exp[-\Gamma\tau] \quad (2)$$

式中  $\Gamma$  为 Rayleigh 线宽, 与描述布朗运动强度的颗粒平移扩散系数  $D$ , 以及散射矢量  $q$  的关系为

$$\Gamma = Dq^2 \quad (3)$$

最后根据 Stoks-Einstein 关系可以得到待测颗粒粒径  $d$ .

$$d = \frac{k_B T_0}{3\pi\eta D} \quad (4)$$

式中,  $k_B$  是 Boltzmann 常量,  $T_0$  代表绝对温度,  $\eta$  为溶液粘性系数.

对于多分散性的颗粒体系, 电场自相关函数为

$$g^{(1)}(\tau) = \int_0^\infty G(\Gamma) \exp(-\Gamma\tau) d\Gamma \quad (5)$$

离散化可写为单指数加权之和, 即

$$g^{(1)}(\tau) = \sum_{i=1}^n G(\Gamma_i) \exp(-\Gamma_i\tau) \sum_{i=1}^n G(\Gamma_i) = 1 \quad (6)$$

可知

$$G^{(2)}(\tau) = A + B[\sum_{i=1}^n G(\Gamma_i) \exp(-\Gamma_i\tau)]^2 \quad (7)$$

式中  $\Gamma_i$  对应于某种颗粒的衰减线宽, 根据式 (3)、(4) 可推导出相应的颗粒粒径;  $G(\Gamma_i)$  是依赖于散射光强的衰减线宽分布函数, 是衰减线宽为  $\Gamma_i$  的颗粒对散射光强的贡献比例.

由式 (7) 可以看出, 由光强自相关数据反演  $\Gamma_i$ ,  $G(\Gamma_i)$  的过程是求解第一类 Fredholm 积分方程, 该方程是一个典型的病态方程, 它的求解是一个不适定问题的求解, 数据的微小扰动就可能引起解的很大变化, 解的存在性、唯一性、稳定性也就难以保证.

## 2 基于奇异值分解的反演算法

实际由光子计数器测得的散射光强都是离散信号, 因此散射光强的自相关函数采用式 (7) 的表达形式, 并定义延迟时间间隔为  $\tau = jT$  ( $j = 1, 2, 3 \dots 2m$ ),  $T$  为数据采样的间隔, 表达式为

$$y_j = A + B[\sum_{i=1}^n C_i \lambda^j]^2 + \epsilon_j \quad (j = 1, 2, 3 \dots 2m) \quad (8)$$

式中  $C_i = G(\Gamma_i)$ ,  $\lambda_i = \exp(-\Gamma_i T)$ ,  $\varepsilon_j$  为噪音信号,  $y_j$  代表自相关函数中  $\tau = jT$  处的值.

为了便于算法表述,进一步简化计算表达式,可做如下替换

$$\begin{aligned} A &= b_1 \mu_1, (\mu_1 = 1) \\ \mu_p &= \lambda_i \lambda_j, (i, j = 1, 2, \dots, n; p = 2, 3 \dots r) \\ b_p &= BC_i C_j, (i, j = 1, 2, \dots, n; p = 2, 3 \dots r) \end{aligned}$$

则有

$$y_j = \sum_{p=1}^r b_p \mu_p^j + \varepsilon_j \quad (9)$$

具体算法为:

1) 用散射光强自相关数据  $y_j$  构造 Hankel 矩阵  $\mathbf{H}, \mathbf{H}^S$ , 有

$$\mathbf{H}_{ab} = y_{a+b-1}, \mathbf{H}_{ab}^S = y_{a+b}, (a, b = 1, 2, 3 \dots m) \quad (10)$$

2) 对构造出的  $\mathbf{H}$  矩阵进行奇异值分解

$$\mathbf{H} = \mathbf{U}\mathbf{\Sigma}\mathbf{V}^T, \mathbf{\Sigma} = \text{diag}(\sigma_1 \dots \sigma_m), \sigma_k \geq \sigma_{k+1} \quad (11)$$

3) 根据奇异值的大小分布, 确定噪音级别, 选择重建矩阵的秩  $r$ , 确定  $r$  的方法为

$$(\sigma_r - \sigma_{r+1}) / \sigma_{r+1} > 2 \text{ 且 } (\sigma_{r+1} - \sigma_{r+2}) / \sigma_{r+2} < 2 \quad (12)$$

再由矩阵  $\mathbf{U}, \mathbf{V}$  的前  $r$  列组成新的矩阵  $\mathbf{U}_r, \mathbf{V}_r$ , 由前  $r$  个奇异值组成新的对角阵, 即

$$\mathbf{\Sigma}_r = \text{diag}(\sigma_1 \dots \sigma_r) \quad (13)$$

4) 定义矩阵  $\mathbf{M}$  如式(14), 对矩阵  $\mathbf{M}$  进行特征值分解, 求得  $\mu_1, \dots, \mu_r$ .

$$\begin{aligned} \mathbf{M} &= \mathbf{\Sigma}_r^{-1/2} \mathbf{U}_r^T \mathbf{H}^S \mathbf{V}_r \mathbf{\Sigma}_r^{-1/2} = \mathbf{X}\mathbf{Q}\mathbf{X}^{-1} \\ \mathbf{Q} &= \text{diag}(\mu_1, \dots, \mu_r) \end{aligned} \quad (14)$$

5) 根据得到的  $\mu_2, \dots, \mu_r$ , 则可以求得对应的  $\Gamma_i$ , 从而求得颗粒直径大小, 最后根据式(7), 通过用最小二乘法拟合则可以得到对应的  $G(\Gamma_i)$ , 得到颗粒的粒径分布.

## 3 实验和分析

### 3.1 实验设备

图1为动态光散射颗粒测量系统, 光源采用波长 632.8 nm、功率 17 mW 的氦氖激光器, 样品池使用横截面积为  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  的四通光石英比色皿, 颗粒样品为 Duke 公司的粒径为 50 nm、100 nm、200 nm 标准乳胶球颗粒, 与蒸馏水按一定百分比混合得到的样品, 光电倍增管采用了日本滨松公司生产的光电倍增管 H6240, 光子计数器选择了日本滨松公司的光子计数板 M9003.

### 3.2 50 nm 和 100 nm 两种粒径颗粒, 按体积百分比 2 : 1 混合

对于有两种颗粒的情况, 式(9)可记为:  $y_j =$

$$\sum_{p=1}^4 b_p \mu_p^j + \varepsilon_j, \text{ 其中 } \mu_2 = \lambda_1 \lambda_1, \mu_4 = \lambda_2 \lambda_2; \text{ 将采集到的光}$$

强数据先进行自相关运算, 得到光强自相关数据, 然后取其前  $2m = 128$  个数据, 构造 Hankel 矩阵  $\mathbf{H}, \mathbf{H}^S$ , 而后对矩阵  $\mathbf{H}$  做奇异值分解可得其 64 个奇异值如图 2.

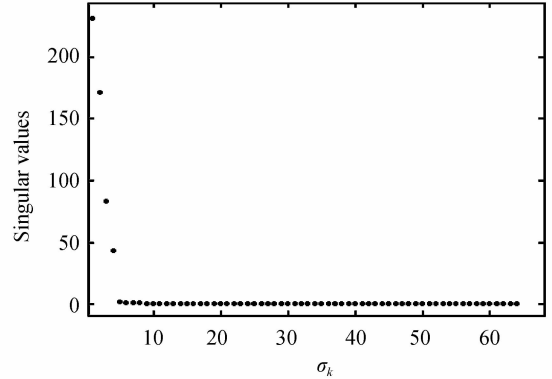


图2 两种粒径颗粒系的  $\mathbf{H}$  矩阵奇异值

Fig. 2 Singular values of two particles dispersion's  $\mathbf{H}$  matrix

图2中可以看出前4个奇异值点就是包含有颗粒信息的主成分, 后面的60个即为其中的噪音信息, 重建时则将其舍去, 重建矩阵的秩  $r = 4$ , 计算出  $\mu_2 = 0.9788$ ,  $\mu_4 = 0.9531$ , 进而求得  $\Gamma_1 = 2144.9$ ,  $\Gamma_2 = 4803.5$ , 最后由式(4)拟合出颗粒粒径为  $d_1 = 104.28$ ,  $d_2 = 46.56$ , 图3为自相关函数拟合曲线及其残差.

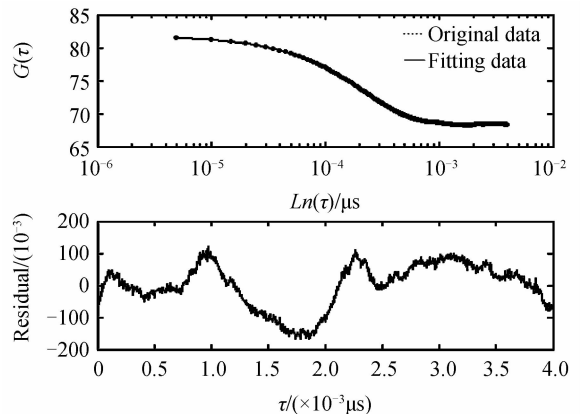


图3 自相关函数拟合曲线及其残差

Fig. 3 The fitting curve and its residual

通过6组测量得到该算法在 50 nm 和 100 nm 两种粒径颗粒, 按体积百分比 2 : 1 混合的情况下, 总体均值误差为 6.89%, 重复性误差为 4.32%.

### 3.3 50 nm、100 nm 和 200 nm 三种粒径颗粒, 按体积百分比 4 : 2 : 1 混合

对于这三种颗粒混合溶液测量的时候, 公式(9)

可记为  $y_j = \sum_{p=1}^7 b_p \mu_p^j + \varepsilon_j$ , 同样从光强自相关数据中取前 128 个构造矩阵  $\mathbf{H}$  做奇异值分解, 得到其 64 个奇异值如图 4.

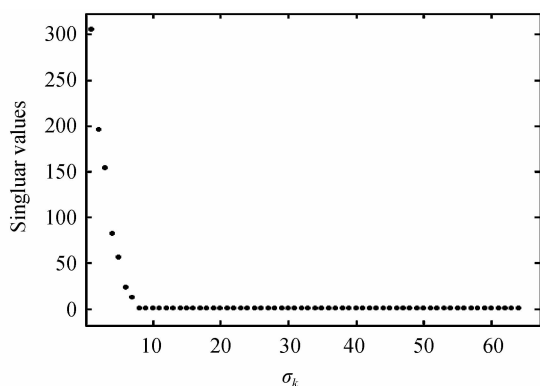
图4 三种粒径颗粒系的  $H$  矩阵奇异值Fig. 4 Singular values of three particles dispersion's  $H$  matrix

图4中可以看到前7个奇异值是包含有颗粒信息的主成分,重建矩阵的秩  $r=7$ ,计算出  $\mu_2=0.9901$ ,  $\mu_4=0.9741$ ,  $\mu_7=0.9335$ ,进而得到  $\Gamma_1=994.93$ ,  $\Gamma_2=2624.1$ ,  $\Gamma_3=6881.4$ ,最后由式(4)拟合出  $d_1=224.81$ ,  $d_2=85.23$ ,  $d_3=32.50$ ,图5为自相关函数拟合曲线及其残差。

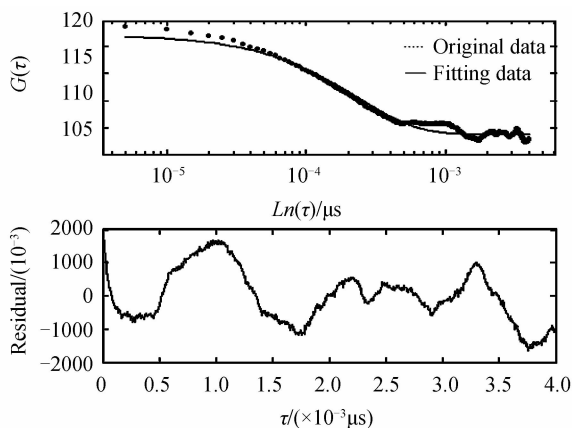


图5 自相关函数拟合曲线及其残差

Fig. 5 The fitting curve and its residual

通过6组测量得到该算法在50 nm、100 nm和200 nm三种粒径颗粒,按体积百分比4:2:1混合的情况下,总体均值误差为20.41%,重复性误差为15.82%。特别是50 nm粒径的颗粒分布,均值误差为35.78%。我们认为这是由于溶液成分复杂之后,噪音干扰信号水平相应升高,小颗粒的信号较弱,容易被大颗粒阻挡或被噪音掩盖,导致7个主要的奇异值虽能提取出来,但最后的2个已经接近噪音水平,也使得最后拟合的残差值较大,影响了反演的结果,未能得到准确的颗粒粒径分布情况。

## 4 结论

本文针对目前动态光散射反演算法存在的瓶颈,提出了一种基于奇异值分解的反演算法,详细介绍了算法原理和流程。采用该算法对两种和三种不同粒径的颗粒系分别进行了测量,实验结果显示,在

没有任何先验信息和对解的约束条件下,基于奇异值分解的反演算法对两种粒径的颗粒系测量取得了较好的效果。但对于三种粒径的颗粒系测量效果并不理想,虽然能分辨出不同的三种粒径,但测量结果偏差较大,特别是小颗粒的粒径,通过分析我们认为主要原因是三种粒径的颗粒系的散射光情况较复杂,小颗粒的散射光容易被大颗粒阻挡,因此下一步我们尝试采用多角度的测量系统,提高基于奇异值分解的反演算法在多分散系测量时的准确性。

## 参考文献

- [1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 19627-2005/ISO, 13321:1996 粒度分析光子相关光谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- [2] BORSALI R, PECORA R. Soft matter characterization[M]. Netherlands: Springer Netherlands, 2008.
- [3] ALEXANDER M, DALGLEISH D G. Dynamic light scattering techniques and their applications in food science[J]. *Food Biophysics*, 2006, **1**(1): 2-13.
- [4] SCHEFFOLD F, CERBINO R. New trends in light scattering [J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2007, **12**(2007): 50 - 57.
- [5] YU Lei-shou. Iterative CONTIN algorithm for particle sizing in dynamic light scattering[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2006, **33**(8): 64-69.
- [6] WANG Shao-qing, TAO Ye-wei, DONG Xue-ren. 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. 由光子相关谱反演微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.
- [7] FIRSKEN B J. Revisiting the method of cumulants for the analysis of dynamic light scattering data[J]. *Applied Optics*, 2001, **40**(24): 4087.
- [8] Brookhaven Instruments Corporation. Instruction manual for BI-9000AT digital autocorrelator [EB]. New York: Holtsville, 1998: IX12-IX16.
- [9] PROVENCHER S W, HENDRIX J, DEMAeyer L, et al. Direct determination of molecular weight distributions of polystyrene in cyclohexane with photon correlation spectroscopy[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1978, **69**(9): 4273.
- [10] LAW SON C L, HANSON R J. Solving least squares problem s[M]. Englewood: Prentice-Hall, 1974: 319-342.
- [11] CLEMENTI L A, VEGA J R, GUGLIOTTA L M. A Bayesian inversion method for estimating the particle size distribution of latexes from multiangle dynamic light scattering measurements[J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2011, **107**(1): 165 - 173.
- [12] PATTY P J, FRISKEN B J. Direct determination of the number-weighted mean radius and polydispersity from dynamic light-scattering data[J]. *Applied Optics*, 2006, **45**(10): 2209-2216.
- [13] WANG Ya-jing, ZHENG Gang, SHEN Jin, et al. Computer simulation of bimodal distribution ultrafine particle dynamic light scattering and precision analysis[J]. *Acta photonica Sinica*, 2009, **38**(9): 2337-2342.  
王雅静,郑刚,申晋,等. 双峰分布的超细颗粒动态光散射信号模拟及准确度分析[J]. *光子学报*, 2009, **38**(9): 2337-

- 2342.
- [14] GRAVES E E, CULVER J P, RIPOLL J, *et al.* Singular-value analysis and optimization of experimental parameters in fluorescence molecular tomography[J]. *Journal of Optical Society of America*, 2004, **21**(2): 231-241.
- [15] ZHANG Lei, QIU Chong-jian. Three dimensional statistical-physical method of atmospheric parameters retrievals from satellite infrared measurements[J]. *Infrared Millim Waves*, 2008, **27**(2): 109-114.
- 张蕾, 邱崇践. 利用卫星红外遥感资料反演大气温湿廓线的三维物理统计方法[J]. *红外与毫米波学报*, 2008, **27**(2): 109-114.
- [16] YE Tian-yu. A robust zero-watermarking algorithm using variance in singular value decomposition domain[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2011, **40**(6): 961-966.
- 叶天语. 基于方差的奇异值分解域鲁棒零水印算法[J]. *光子学报*, 2011, **40**(6): 961-966.
- [17] YANG Yi-feng, YANG Hui, ZHENG Gang, *et al.* Backscattering spectroscopy for sizing spherical sub-micron particles[J]. *Acta photonica Sinica*, 2011, **40**(11): 1652-1656.
- 杨依枫, 杨晖, 郑刚, 等. 用于亚微米颗粒测量的后向散射光谱法[J]. *光子学报*, 2011, **40**(11): 1652-1656.