

doi:10.3788/gzxb20184701.0129001

动态光散射测量的复惩罚正则化反演

修文正¹, 申晋¹, 徐敏¹, 朱新军², 高明亮¹, 刘伟¹, 王雅静¹

(1 山东理工大学 电气与电子工程学院, 山东 淄博 255049)

(2 天津工业大学 电气工程与自动化学院, 天津 300387)

摘 要:多峰颗粒体系粒度及其分布的测量是动态光散射技术的难点,本文在 Tikhonov 正则化方法的目标函数中加入具有平坦约束功能的惩罚项,增强对解的约束提高对多峰颗粒体系的反演性能.190/443 nm、282/953 nm、457/553 nm 双峰分布颗粒体系、564 nm 单峰分布颗粒体系和 292/591/889 nm 三峰颗粒体系的模拟数据,以及 306/974 nm、300/502 nm 双峰颗粒体系的实测数据的反演表明,在正则化反演中增加具有平坦约束功能的惩罚项,可有效消除反演的颗粒粒度分布中出现的毛刺与虚假峰,提高算法的峰值分辨能力和抗噪能力.该研究在发挥多角度动态光散射技术测量中、大超细颗粒时具有信息量多的优势,实现宽范围的双峰及多峰分布颗粒体系的准确测量.

关键词:散射;粒度分布;颗粒测量;反问题;多惩罚正则化

中图分类号: O436; O439

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2018)01-0129001-16

Multi-penalty Regularization Inversion in Dynamic Light Scattering

XIU Wen-zheng¹, SHEN Jin¹, XU Min¹, ZHU Xin-jun²,
GAO Ming-liang¹, LIU Wei¹, WANG Ya-jing¹

(1 School of Electrical and Electronic Engineering, Shandong University of Technology,
Zibo, Shandong 255049, China)

(2 School of Electrical Engineering and Automation, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract: It is difficult to measure the particle size distribution for multi-modal particle system in dynamic light scattering technique, because of the ill posed problem in the data inversion. In this paper, the smooth constraint penalty term is added to the objective function of Tikhonov regularization, to improve the performance of inversion by enhancing the constraint to the solution. Three groups of simulated bimodal particle system (190/443 nm, 282/953 nm, 457/553 nm), one group of simulated unimodal particle system (564 nm), and one group of simulated trimodal particle system (292/591/889 nm), as well as two groups of experimental particle system (306/974 nm, 300/502 nm), were tested in this paper. The results show that, in the regularization inversion, adding the smooth constraint penalty term, can effectively eliminate the spike and spurious peaks in reversed particle size distribution, improve the resolution of particle size distribution and increase the ability of noise reduction, which, sequentially can make better use of the advantage that Multi-angle Dynamic Light Scattering (MDLS) technique could be able to provide more ultrafine particle size distribution information in medium and large size range, and then realize the accurate bimodal and multi-modal particle measurement from nanometer to submicron size range.

Key words: Scattering; Particle size distribution; Particle sizing; Inversion; Multi-penalty regularization

OCIS Codes: 290.0290; 290.5820; 290.5850; 120.5820

基金项目:国家自然科学基金(No.61601266)和山东省自然科学基金(Nos.ZR2014FL027, ZR2016EL16)资助

第一作者:修文正(1991—),男,硕士研究生,主要研究方向为动态光散射测量.Email:mrxiuwenzheng@163.com

导师(通讯作者):申晋(1962—),男,教授,博士,主要研究方向为光电精密测试技术.Email:shenjin@sdu.edu.cn

收稿日期:2017-08-03; **录用日期:**2017-10-17

<http://www.photon.ac.cn>

0 引言

动态光散射(Dynamic Light Scattering, DLS)技术是测量亚微米及纳米颗粒的有效方法,该方法通过测量溶液中颗粒的平动扩散系数来获取颗粒的粒度分布信息.DLS 技术具有非接触、不干扰被测体系原有状态等优点,已经成为亚微米及纳米颗粒测量的一种常用方法.

在 DLS 测量技术中,颗粒粒度分布(Particle Size Distribution, PSD)的求取需要求解第一类 Fredholm 积分方程,该方程的求解是一个病态问题.为解决这一问题,许多学者做了大量的工作,提出了多种方法,包括累积法^[1]、非负最小二乘法^[2](Nonnegative Least Squares, NNLS)、CONTIN 算法^[3]、指数采样法^[4]以及截断奇异值分解法^[5-6](Truncated Singular Value Decomposition, TSVD)等,每种算法各有优势和不足,但双峰及多峰颗粒体系粒度及其分布的测量一直是未能得到很好解决的难题.

1985 年, Morrison 与 Grabowski^[7]采用 NNLS 算法反演 50/166nm 小颗粒的双峰颗粒体系 DLS 数据,得到了比最小二乘法(Least Squares, LS)更加准确的反演结果.1987 年, Cummins 与 Staples^[8]采用 NNLS 算法同时分析两个角度(45°/70°、45°/90°、70°/90°)的 250/520 nm 双峰颗粒体系 DLS 数据,由于增加了一个散射角,增强了对解的约束,进而提高反演结果的稳定性与对分布中每个峰的分辨能力,将双峰颗粒粒度分布测量从小于 300nm 的小颗粒粒径范围拓宽到含有中、大粒径颗粒峰值的双峰分布范围.1995 年, Bryant 与 Thomas^[9]通过 NNLS 算法同时反演了多个角度的模拟 100/200 nm、200/500 nm 和 300/500 nm 的双峰与实测的 300/500 nm 双峰颗粒粒度分布的 DLS 数据,进一步提高了双峰颗粒反演结果的准确性.

2008 年, Rasteiro 与 Iemos^[10]采用带有惩罚项约束的正则化方法—CONTIN 算法,对 19~806 nm 范围内的多组双峰颗粒体系 DLS 数据进行反演,并与 NNLS 算法进行了比较,认为 NNLS 算法对窄峰分布较为适用,相对而言,CONTIN 算法的适用性更宽.2010 年, Xinjun Zhu 等^[5]采用非负最小二乘截断奇异值分解(Nonnegative Least Squares-Truncated Singular Value Decomposition, NNLS-TSVD)算法对 300/500 nm 的模拟双峰以及实测的 100/500 nm 双峰颗粒 DLS 数据进行了粒度分布反演,尽管实测数据和 100/300 nm 模拟数据反演出了双峰粒度分布,但 300/500 nm 模拟数据的反演结果仅得到了 400 nm 的单峰分布.出现这种结果的原因,一方面是受限于仅采用一个散射角,另一方面的原因则是受限于算法的双峰分辨能力.

NNLS 算法没有惩罚项约束,当测量受噪声影响时,反演结果中有时会有虚假峰出现.NNLS-TSVD 算法也没有惩罚项约束,只是在 NNLS 算法的基础上对反演的核矩阵进行了截断奇异值分解.CONTIN 算法则是基于 Tikhonov 正则化(Tikhonov Regularization, TR)^[11-12]的改进算法,在惩罚项上进行了非负约束.TR 算法与 CONTIN 算法均采用了惩罚项进行约束处理,由于采用的是单一惩罚项,受调节能力限制,在噪声较大的情况下,反演结果中仍然会有毛刺出现,也难以得到理想的双峰特别是多峰颗粒体系的粒度分布.

为了进一步提高双峰及多峰分布颗粒粒度分布的反演能力,本文采用复惩罚正则化(Multi-penalty Regularization, MR)算法,即通过在 TR 算法的目标函数中加入具有平坦约束功能的惩罚项,对模拟的双峰和三峰以及实测的双峰分布颗粒体系的 DLS 数据进行了反演.结果表明,在正则化反演中增加具有平坦约束功能的惩罚项,可有效降低粒度分布反演结果的峰值误差和分布误差,提高多峰颗粒体系的反演能力.

1 原理

在 DLS 测量技术中,光强自相关函数(Autocorrelation Function, ACF)

$$G^{(2)}(\tau) = B(1 + \beta |g^{(1)}(\tau)|^2) \quad (1)$$

式中, B 为测量基线, β 为相干因子, $g^{(1)}(\tau)$ 为归一化电场自相关函数^[13], 对于单分散颗粒体系

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

对于多分散体系

$$g^{(1)}(\tau) = \int_0^\infty G(\Gamma) \exp(-\Gamma\tau) d\Gamma \quad (3)$$

其离散化形式为

$$g^{(1)}(\tau_j) = \sum_{i=1}^N G(\Gamma_i) \exp(-\Gamma_i\tau_j), (i = 1, 2, \dots, N; j = 1, 2, \dots, M) \quad (4)$$

式中 N 是被测颗粒数, M 是相关器的相关通道数, $G(\Gamma)$ 为归一化的线宽分布, 且 $\int_0^\infty G(\Gamma) = 1$. 其中

$$\Gamma = D_T q^2 \quad (5)$$

$$q = \frac{4\pi m}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2} \quad (6)$$

q 为散射矢量, m 是溶液的折射率, λ_0 为激光的波长, θ 是散射角. D_T 为颗粒的平移扩散系数, 其表达式为

$$D_T = \frac{k_B T}{3\pi\eta D} \quad (7)$$

式中, k_B 、 T 、 η 和 D 分别是 Boltzman 常数、绝对温度、分散介质的粘性系数和颗粒的流体动力学直径. 通过求解式(1)~(7), 可得到待测颗粒的粒度分布.

对于多角度动态光散射 (Multi-angle Dynamic Light Scattering, MDLS) 测量, 归一化的电场自相关函数的离散形式的表达式为^[14]

$$g_{\theta_r}^{(1)}(\tau_j) = \sum_{i=1}^N G(\Gamma_0(\theta_r)/D_i) \exp(-\Gamma_0(\theta_r)\tau_j/D_i) \quad (8)$$

$$G(\Gamma_0(\theta_r)/D_i) = k_{\theta_r} C_I(\theta_r, D_i) f(D_i) \quad (9)$$

$$\Gamma_0 = \frac{16\pi n^2 K T}{3\eta\lambda^2} \sin^2\left(\frac{\theta_r}{2}\right) \quad (10)$$

式中, 散射角 $\theta_r = \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_R$, k_{θ_r} 是对应散射角 θ_r 的自相关函数的权重系数, $C_I(\theta_r, D_i)$ 为 Mie 散射系数, 即粒度为 D_i 的颗粒在散射角度 θ_r 处的散射光强分数, 可通过 Mie 理论计算获得. $f(D_i)$ 为所求的 PSD, 将式(9)代入式(8)得

$$g_{\theta_r}^{(1)}(\tau_j) = k_{\theta_r} \sum_{i=1}^N \exp(-\Gamma_0(\theta_r)\tau_j/D_i) C_I(\theta_r, D_i) f(D_i) \quad (11)$$

其向量形式为

$$\mathbf{g}_{\theta_r}^{(1)} = k_{\theta_r} \mathbf{F}_{\theta_r} \mathbf{f} \quad (12)$$

式中, $\mathbf{g}_{\theta_r}^{(1)}$ 表示维数为 $(M_r \times 1)$ 的向量, 其元素为 $g_{\theta_r}^{(1)}(\tau_j)$, \mathbf{F}_{θ_r} 表示维数为 $(M_r \times N)$ 的矩阵, 其元素为 $\exp(-\Gamma_0(\theta_r)\tau_j/D_i) C_I(\theta_r, D_i)$, \mathbf{f} 表示元素为 $f(D_i)$ 的 $(N \times 1)$ 维向量.

1.1 Tikhonov 正则化

式(4)可写成算子方程形式

$$\mathbf{A}\mathbf{x} = \mathbf{b} \quad (13)$$

矩阵 $\mathbf{A} \in R_{M \times N}$ ($M \geq N$) 为 Hilbert 空间 \mathbf{X} 到 \mathbf{B} 的有界线性算子, $\mathbf{x} \in \mathbf{X}$, $\mathbf{b} \in \mathbf{B}$, 其元素为 $\exp(-\Gamma_i \tau_j)$, \mathbf{x} 的元素为 $G(\Gamma_i)$, \mathbf{b} 的元素为 $g^{(1)}(\tau_j)$. TR 算法通过优化目标函数

$$M^\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{b}) = \|\mathbf{A}\mathbf{x} - \mathbf{b}\|^2 + \alpha \Omega(\mathbf{x}) \quad (14)$$

将病态问题转化成相对良态的问题, 从而得到一簇与真实解“相近”的近似解. α 为正则参数, 通过 L-curve 准则^[15] 选取, L-curve 准则是以 log-log 尺度来描述残差 $\|\mathbf{A}\mathbf{x} - \mathbf{b}\|^2$ 与解范 $\|\mathbf{x}\|^2$ 的曲线, 可根据曲线的曲率函数确定正则参数, 曲率最大处即曲线的拐角处, 对应的正则参数为最佳正则参数.

$\Omega(\mathbf{x})$ 为稳定泛函, 一般情况 $\Omega(\mathbf{x}) = \|\mathbf{L}\mathbf{x}\|^2$, \mathbf{L} 为微分算子模型^[16], 其选取须满足式(15)

$$\|\mathbf{L}^{-s}\mathbf{x}\| \leq \|\mathbf{A}\mathbf{x}\| \leq \mathbf{b} \|\mathbf{L}^{-s}\mathbf{x}\|, s > 0, \mathbf{b} \geq 1, \mathbf{x} \in \mathbf{X} \quad (15)$$

当 \mathbf{x} 未知时, 无法验证 \mathbf{L} 是否满足条件关系式(15), 当 \mathbf{x} 已知, 但 \mathbf{L} 不满足式(15)时, TR 算法的性能会比较差.

1.2 复惩罚正则化

式(14)加入惩罚项 $\beta \|\mathbf{L}\mathbf{x}\|^2$ 得到 MR 的目标函数

$$M^{\alpha, \beta}(\mathbf{x}, \mathbf{b}) = \|\mathbf{A}\mathbf{x} - \mathbf{b}\|^2 + \alpha \|\mathbf{x}\|^2 + \beta \|\mathbf{L}\mathbf{x}\|^2 \quad (16)$$

式中第一项惩罚中的微分算子模型为最小模型^[17-20], 第二项惩罚中的微分算子模型为平坦模型^[21]. α 、 β 为正则化参数通过定点迭代法或者模型函数法^[22] 进行选取, 本文采用定点迭代算法, 通过优化最小距离 (Minimum Distance Function, MDF) 函数^[18]

$$V(\beta) = \left| \log \left[\left\| \mathbf{Ax}(\beta) - \mathbf{b} \right\|_{\frac{1}{2}} \right] - \log \left[\left\| \mathbf{Ax}(\beta_a) - \mathbf{b} \right\|_{\frac{1}{2}} \right] \right|^2 + \left| \log \left[\left\| \mathbf{Lx}(\beta) \right\|_{\frac{1}{2}} \right] - \log \left[\left\| \mathbf{Lx}(\beta_b) \right\|_{\frac{1}{2}} \right] \right|^2 \quad (17)$$

得到求取多惩罚正则参数的迭代模型

$$\beta^{(k+1)} = \frac{\left\| \mathbf{Ax}(\beta^{(k)}) - \mathbf{b} \right\|_{\frac{1}{2}}}{\left\| \mathbf{Lx}(\beta^{(k)}) \right\|_{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{\log \left[\left\| \mathbf{Lx}(\beta^{(k)}) \right\|_{\frac{1}{2}} \right] - \log \left[\left\| \mathbf{Lx}(\beta_b) \right\|_{\frac{1}{2}} \right]}{\log \left[\left\| \mathbf{Ax}(\beta^{(k)}) - \mathbf{b} \right\|_{\frac{1}{2}} \right] - \log \left[\left\| \mathbf{Ax}(\beta_a) - \mathbf{b} \right\|_{\frac{1}{2}} \right]} \quad (k=0, 1, 2, \dots) \quad (18)$$

式中, β_a, β_b 分别为 \mathbf{A} 矩阵的最小与最大奇异值的平方. MR 算法的正则参数的选取策略依次为: 首先, 通过 L-curve 准则选出正则参数 α , 计算 β_a, β_b 的值. 假设第二项惩罚的初始正则参数 $\beta^{(0)}$ ($\beta_a < \beta^{(0)} < \beta_b$), 并求出 $\mathbf{x}(\alpha, \beta^{(0)})$. 其次, 将初始正则参数 $\beta^{(0)}, \beta_a, \beta_b$ 与 $\mathbf{x}(\alpha, \beta^{(0)})$ 带入式(18)中, 求出下一个参数 $\beta^{(1)}$ 与其相应的解 $\mathbf{x}(\alpha, \beta^{(1)})$. 最后, 判断是否满足停止标准 $|\beta^{(k+1)} - \beta^{(k)}|/\beta^{(k+1)} \leq 10^{-4}$, 当满足停止标准时, 输出 $\beta^{(k)}$, 此时的 $\beta^{(k)}$ 为最优正则参数. 否则, 令 $\beta^{(k)} = \beta^{(k+1)}$, 依次重复后面两个步骤.

2 数值模拟

本文对 3 组双峰颗粒体系 (190/443 nm, 282/953 nm, 457/553 nm)、1 组单峰颗粒体系 (564 nm) 和 1 组三峰颗粒体系 (292/591/889 nm) 模拟的 DLS 数据进行反演, 模拟数据采用的激光波长 $\lambda = 632.8$ nm, 溶液折射率 $n_m = 1.33$, 绝对温度 $T = 298.15$ K, 波尔兹曼常数 $k_B = 1.3807 \times 10^{-23}$ J/K, 粘性系数 $\eta = 0.89 \times 10^{-9}$ g/nms. 单角度动态光散射 (Single-angle Dynamic Light Scattering, SDLS) 的测量角 $\theta = 90^\circ$, MDLS 的测量角 $\theta = 40^\circ, 50^\circ, 90^\circ, 100^\circ, 140^\circ, 150^\circ$. 单峰、双峰和三峰颗粒粒度分布均采用对数正态分布函数^[23]

$$f(D_i) = \frac{1}{D_i \sigma_1 \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(\ln(D_i/D_{g,1}))^2}{2\sigma_1^2} \right] \quad (19)$$

$$f(D_i) = 0.5 \frac{1}{D_i \sigma_1 \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(\ln(D_i/D_{g,1}))^2}{2\sigma_1^2} \right] + 0.5 \frac{1}{D_i \sigma_2 \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(\ln(D_i/D_{g,2}))^2}{2\sigma_2^2} \right] \quad (20)$$

$$f(D_i) = \frac{1}{3} \frac{1}{D_i \sigma_1 \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(\ln(D_i/D_{g,1}))^2}{2\sigma_1^2} \right] + \frac{1}{3} \frac{1}{D_i \sigma_2 \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(\ln(D_i/D_{g,2}))^2}{2\sigma_2^2} \right] + \quad (21)$$

$$\frac{1}{3} \frac{1}{D_i \sigma_3 \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(\ln(D_i/D_{g,3}))^2}{2\sigma_3^2} \right]$$

式(19)、(20)和(21)中, D_i 为离散的颗粒粒度, $D_{g,1}, D_{g,2}$ 和 $D_{g,3}$ 为颗粒粒径, σ_1, σ_2 和 σ_3 为标准偏差. 归一化电场自相关函数数据通过式(4)或式(8)获得, 光强自相关函数数据通过式(1)得到. 为更接近实际测量情况, 对模拟的光强自相关函数数据依次加入噪声水平 δ 为 $10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}$ 的随机噪声. 含噪的光强自相关函数

$$g_n^{(2)}(\tau) = g^{(2)}(\tau) + \delta \epsilon \quad (22)$$

式中 ϵ 为随机噪声. 采用 MR 算法或 TR 算法对模拟的含噪光强自相关函数数据进行反演, 可得到待求的 PSD, 为检验以上算法的反演性能, 引入反演性能指标

$$V_1 = \left(\sum_{i=1}^N (f(D_i) - \hat{f}(D_i))^2 \right)^{1/2} \quad (23)$$

$$V_2 = \frac{|p_{\text{true}} - p_{\text{meas}}|}{p_{\text{true}}} \quad (24)$$

式中 $f(D_i)$ 为模拟的“真实”颗粒粒度分布, $\hat{f}(D_i)$ 为反演获取的颗粒粒度分布, p_{true} 为模拟的“真实”颗粒粒度分布的峰值位置值, p_{meas} 为反演得到的颗粒粒度峰值位置值, V_1, V_2 值越小, 说明 $\hat{f}(D_i)$ 与 $f(D_i)$ 越接近, 反演算法的性能越好.

在第一种双峰分布模拟中, $D_{g,1} = 190$ nm, $D_{g,2} = 443$ nm, $\sigma_1 = 0.15, \sigma_2 = 0.075$, 颗粒粒度分布范围为 [2 nm, 650 nm], 采样点数为 100. 在第二种双峰分布模拟中, $D_{g,1} = 282$ nm, $D_{g,2} = 953$ nm, $\sigma_1 = 0.18, \sigma_2 = 0.07$, 颗粒粒度分布范围为 [2 nm, 1 400 nm], 采样点数为 100. 在第三种双峰分布模拟中, $D_{g,1} = 457$ nm, $D_{g,2} = 533$ nm, $\sigma_1 = 0.035, \sigma_2 = 0.03$, 颗粒粒度分布范围为 [2 nm, 750 nm], 采样点数为 100. 在单峰宽分布模拟中, $D_{g,1} = 564$ nm, $\sigma_1 = 0.23$, 颗粒粒度分布范围为 [2 nm, 1 500 nm], 采样点数为 100. 在三峰分布模拟

中, $D_{g,1}=292\text{ nm}$ 、 $D_{g,2}=591\text{ nm}$ 、 $D_{g,3}=889\text{ nm}$ 、 $\sigma_1=0.16$ 、 $\sigma_2=0.03$ 、 $\sigma_3=0.01$, 颗粒粒度分布范围为 $[2\text{ nm}, 1\ 200\text{ nm}]$, 采样点数为100.

图1、图2分别为190/443 nm的双峰颗粒体系的SDLS/MDLS数据在不同噪声水平下TR算法与MR算法的反演结果,表1、表2分别为两种算法对不同噪声水平下的SDLS/MDLS数据反演的性能参数.“IS”表示在不同噪声水平下MR算法的迭代次数(Iteration Steps, IS), t 为CPU耗时,“True PSD”表示模拟的“真实颗粒粒度分布”.

从图1、图2与表1、表2可以看出,对于190/443 nm的双峰颗粒体系,采用SDLS测量时,无论有无噪声,采用MR算法获得的颗粒峰值误差与分布误差均小于采用TR算法的误差.受噪声影响,通过TR算法反演的颗粒粒度分布中有毛刺出现.

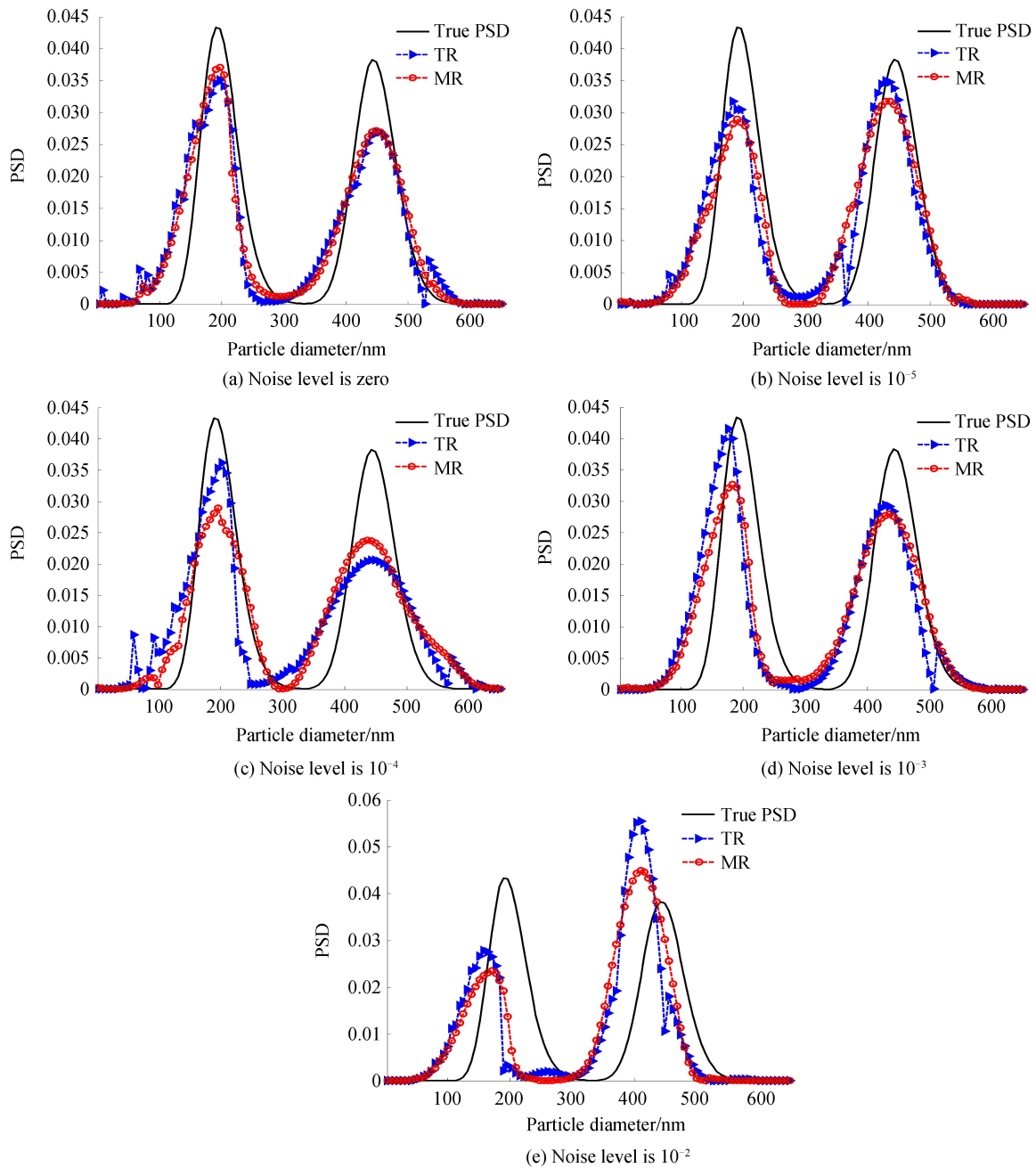


图1 190/443 nm 双峰颗粒体系 SDLS 数据在不同噪声水平下不同算法的反演结果
 Fig.1 The reversion results with TR and MR algorithm from simulated SDLS data under different noise levels in 190/443 nm bimodal particle system

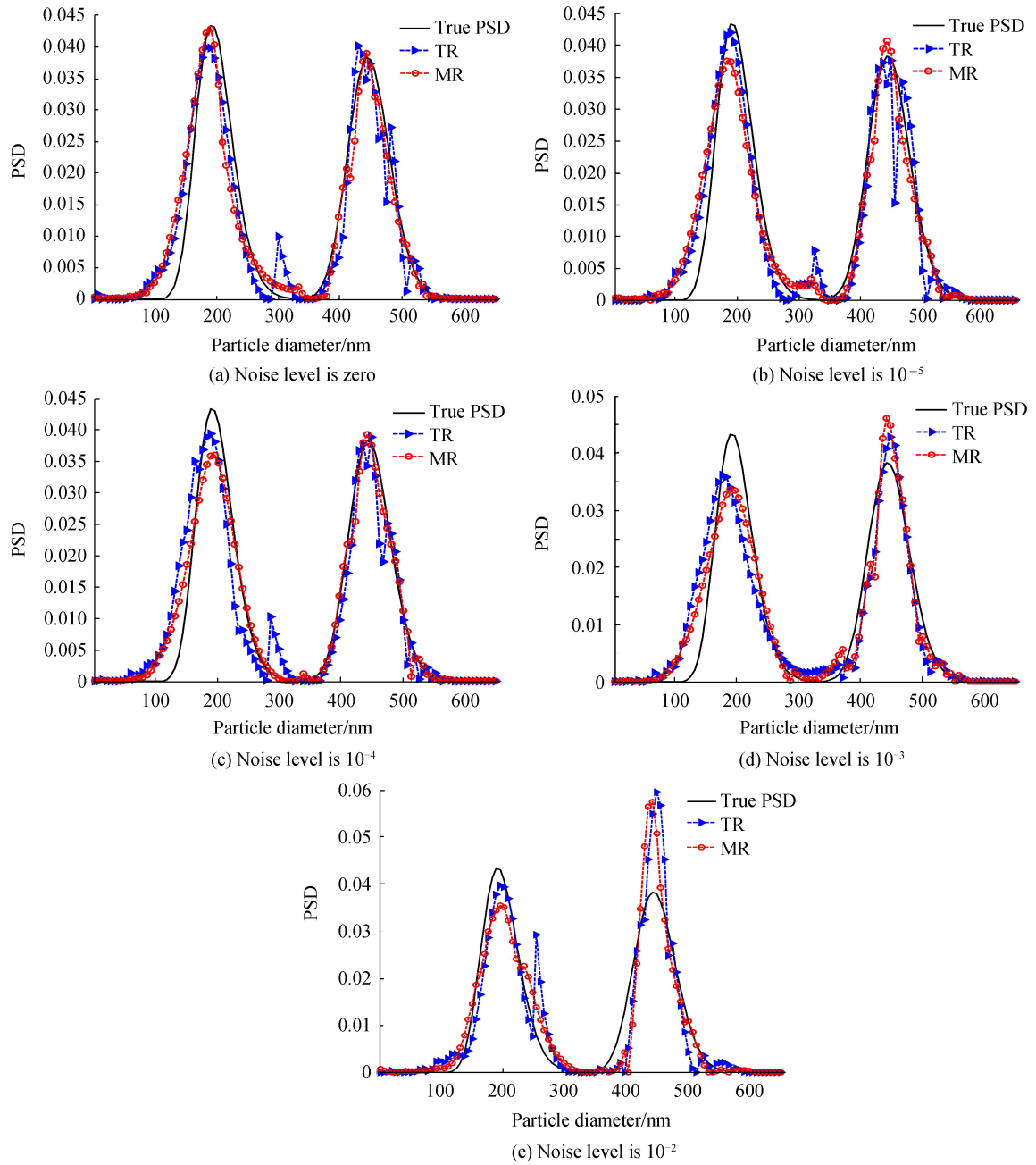


图 2 190/443 nm 双峰颗粒体系 MDLS 数据在不同噪声水平下不同算法的反演结果

Fig.2 The reversion results with TR and MR algorithm from simulated MDLS data under different noise levels in 190/443 nm bimodal particle system

表 1 190/443 nm 双峰颗粒体系 SDLS 数据在不同噪声水平下的反演性能参数

Table 1 The performance parameters for simulated SDLS data under different noise levels in 190/443 nm bimodal particle system

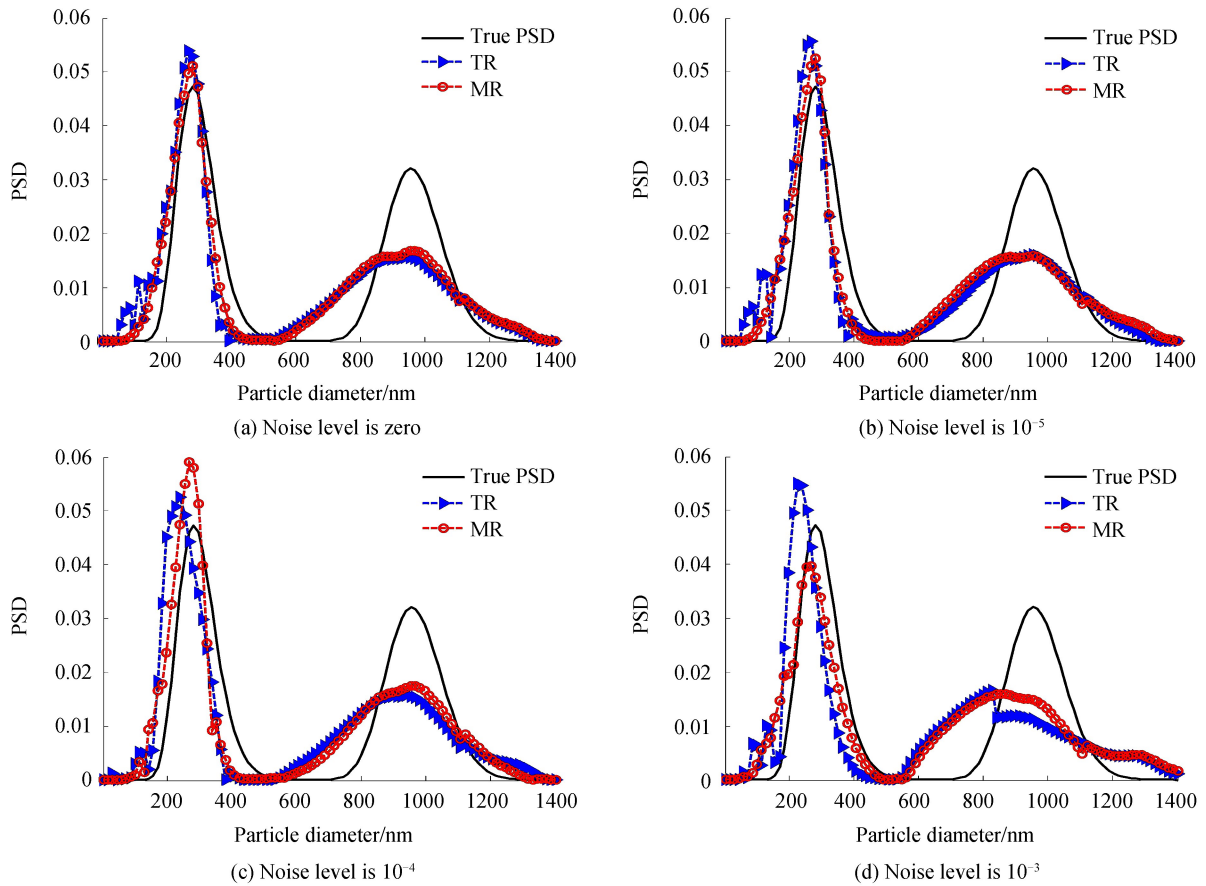
Size/nm	Noise level	TR			MR			IS	t/s
		V_1	Peak value/nm	V_2	V_1	Peak value/nm	V_2		
190/443	0	0.060 7	196/452	0.031 6/0.020 3	0.052 8	196/449	0.031 6/0.013 5	7	4.902
	10^{-5}	0.062 5	183/430	0.036 8/0.029 3	0.059 9	190/436	0/0.015 8	5	4.087
	10^{-4}	0.069 3	203/446	0.068 4/0.006 8	0.062 1	196/436	0.030 1 6/0.015 8	4	3.268
	10^{-3}	0.090 6	177/430	0.068 4/0.029 3	0.074 3	183/436	0.036 8/0.015 8	5	4.087
	10^{-2}	0.154 9	158/410	0.168 4/0.074 5	0.133 6	170/410	0.105 3/0.074 5	3	2.451

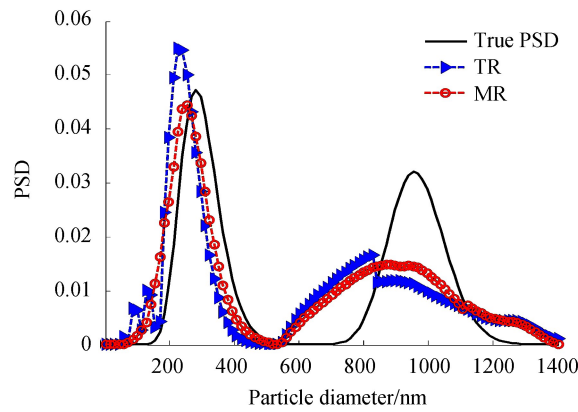
表 2 190/443 nm 双峰颗粒体系 MDLS 数据在不同噪声水平下的反演性能参数
Table 2 The performance parameters for simulated MDLS data under different noise levels in 190/443 nm bimodal particle system

Size/nm	Noise level	TR			MR			IS	t/s
		V ₁	Peak value/nm	V ₂	V ₁	Peak value/nm	V ₂		
190/443	0	0.038 6	187/430/449	0.015 8/0.029 3/0.013 5	0.030 1	187/443	0.015 8/0	9	7.353
	10 ⁻⁵	0.040 9	184/436/449	0.031 6/0.015 8/0.013 5	0.0395	183/443	0.031 6/0	6	4.962
	10 ⁻⁴	0.047 6	184/436/449	0.031 6/0.015 8/0.013 5	0.046 3	196/443	0.031 6/0	4	3.268
	10 ⁻³	0.050 7	180/450	0.052 6/0.015 8	0.046 7	196/446	0.031 6/0.006 8	5	4.087
	10 ⁻²	0.057 2	203/450	0.068 4/0.015 8	0.050 1	200/439	0.052 6/0.009	3	2.451

与 SDLS 测量相比, 采用 MDLS 测量时, 通过 TR 算法反演的颗粒粒度分布中毛刺情况更为严重, 当毛刺出现在峰值附近时, 会出现虚假多峰, 导致对测量结果的误判. 不难看出, MR 算法的反演结果明显改善了上述情况, 使反演的颗粒粒度分布更加逼近“真实颗粒粒度分布”.

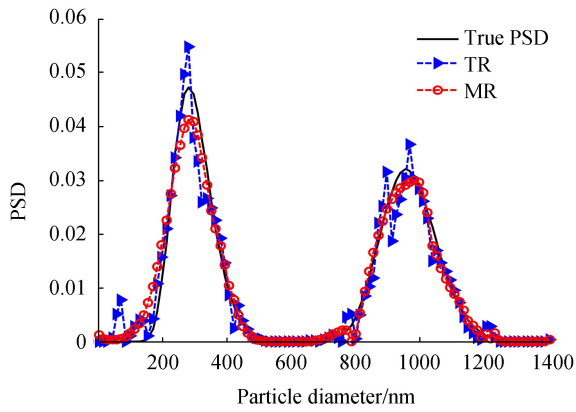
282/953 nm 双峰颗粒体系的 SDLS/MDLS 数据在不同噪声水平下采用 TR 算法和 MR 算法的反演结果与相应的性能参数, 如图 3、图 4 与表 3、表 4 所示. 采用 SDLS 测量时, 通过 TR 算法反演的颗粒粒度分布除了有毛刺出现以外, 与“真实颗粒粒度分布”相比, 953 nm 的反演分布明显展宽. 而且随着噪声水平的增加, 第一个峰的毛刺更为明显, 第二个峰出现断层情况. MR 算法的结果明显改善了这一情况, 反演的颗粒分布误差与峰值误差值均有所降低. 采用 MDLS 测量时, 953 nm 反演分布的展宽与断层情况得到有效消除.



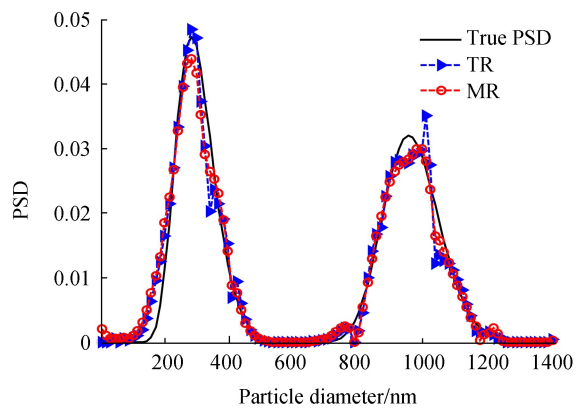


(e) Noise level is 10^{-2}

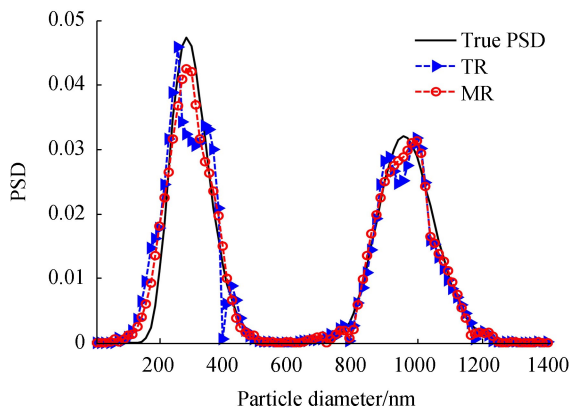
图3 282/953 nm 双峰颗粒体系 SDLS 数据在不同噪声水平下不同算法反演的结果
 Fig.3 The reversion results with TR and MR algorithm from simulated SDLS data under different noise levels in 282/953nm bimodal particle system



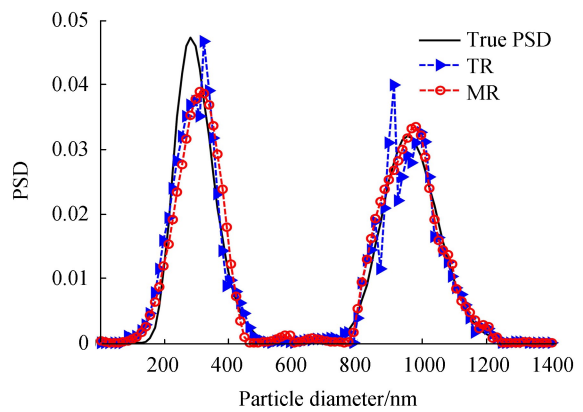
(a) Noise level is zero



(b) Noise level is 10^{-5}



(c) Noise level is 10^{-4}



(d) Noise level is 10^{-3}

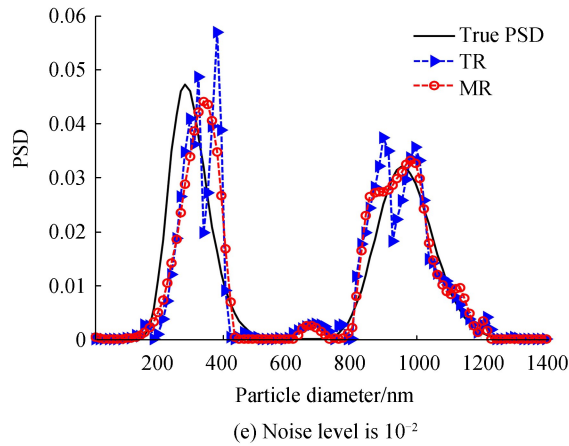


图 4 282/953nm 双峰颗粒体系 MDLS 数据在不同噪声水平下不同算法反演结果
Fig.4 The reversion results with TR and MR algorithm from simulated MDLS data under different noise levels in 282/953nm bimodal particle system

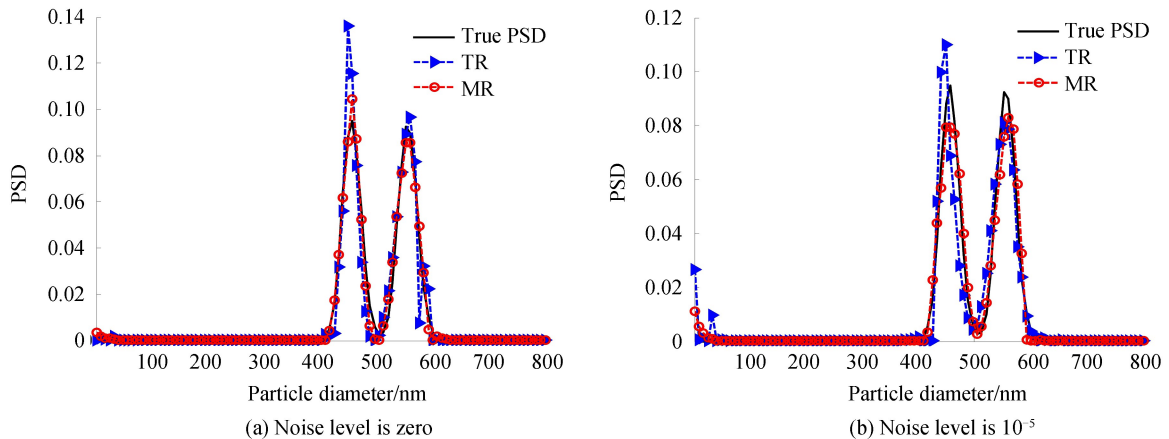
表 3 282/953nm 双峰颗粒体系 SDLS 数据在不同噪声水平下的反演性能参数
Table 3 The performance parameters for simulated SDLS data under different noise levels in 282/953 nm bimodal particle system

Size/nm	Noise level	TR			MR			IS	t/s
		V ₁	Peak value/nm	V ₂	V ₁	Peak value/nm	V ₂		
282/953	0	0.077 1	268/946	0.049 6/0.007 3	0.065 6	287/960	0.017 7/0.007 3	6	6.024
	10 ⁻⁵	0.0793	268/946	0.0496/0.0073	0.0735	282/946	0/0.0073	4	4.401
	10 ⁻⁴	0.094 7	240/939	0.148 9/0.014 7	0.074 6	268/960	0.049 6/0.007 3	5	5.502
	10 ⁻³	0.110 1	233/827	0.173 8/0.132 2	0.077 8	261/862	0.074 5/0.095 5	3	3.301
	10 ⁻²	0.110 1	233/827	0.173 8/0.132 2	0.080 8	254/862	0.099 3/0.095 5	2	2.200

表 4 282/953 nm 双峰颗粒体系 MDLS 数据在不同噪声水平下的反演性能参数
Table 4 The performance parameters for simulated MDLS data under different noise levels in 282/953 nm bimodal particle system

Size/nm	Noise level	TR			MR			IS	t/s
		V ₁	Peak value/nm	V ₂	V ₁	Peak value/nm	V ₂		
282/953	0	0.030 9	282/897/967	0/0.058 8/0.014 7	0.023 6	282/981	0/0.029 3	8	10.168
	10 ⁻⁵	0.037 0	282/925/1 009	0/0.294/0.058 8	0.0249	282/988	0/0.036 7	6	7.626
	10 ⁻⁴	0.042 8	254/338/911/995	0.099 3/0.198 6/0.044 1/0.044 1	0.033 5	282/995	0/0.044	5	6.355
	10 ⁻³	0.045 8	296/324/911/995	0.049 6/0.148 9/0.044 1/0.044 1	0.035 7	310/981	0.099 3/0.029 3	6	7.626
	10 ⁻²	0.081 4	296/324/897/995	0.049 6/0.148 9/0.058 8/0.044 1	0.067 1	338/981	0.198 6/0.029 3	3	3.813

457/553 nm 双峰颗粒体系的 MDLS 数据在不同噪声水平下采用 TR 算法和 MR 算法的反演结果与相应的性能参数,如图 5 与表 5 所示.从图 5 与表 5 可以看出,对于较近双峰分布,MR 算法的双峰分辨能力优



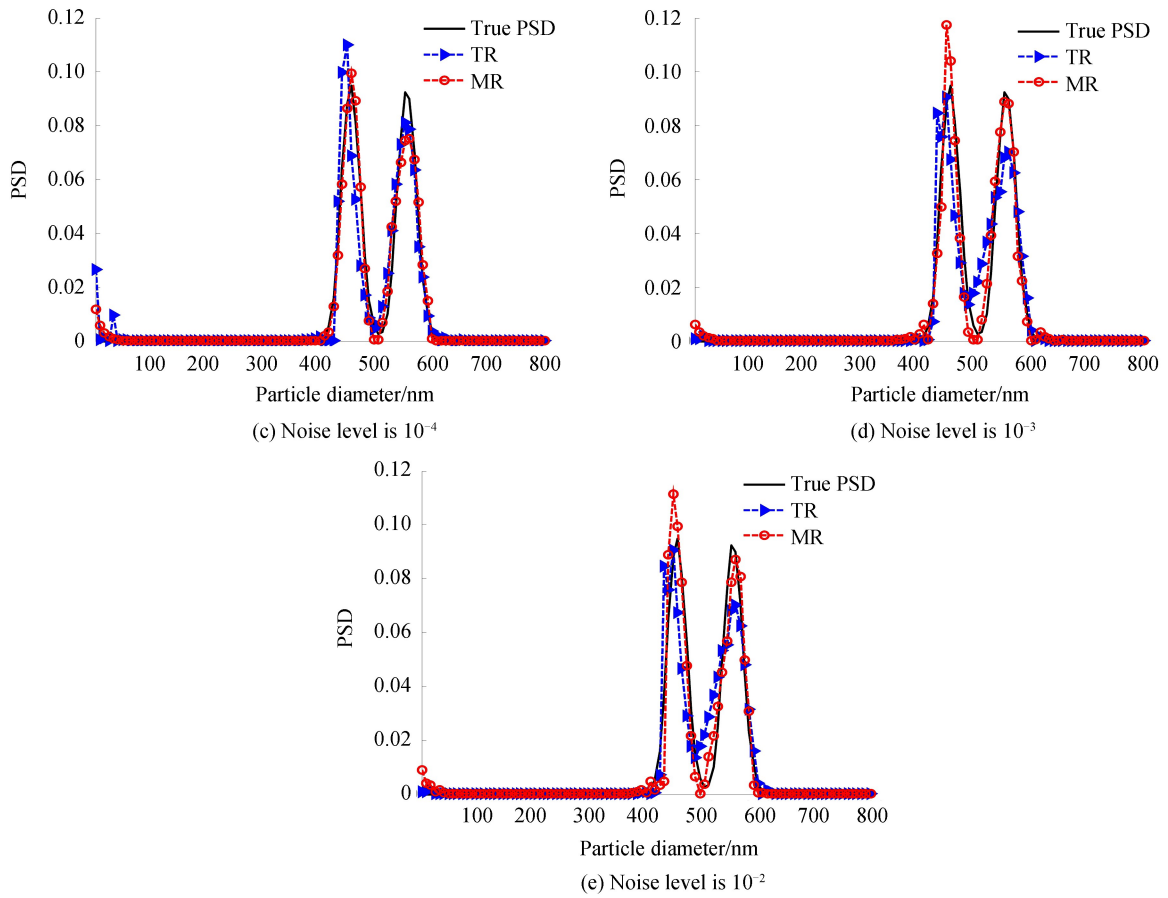


图 5 457/553 nm 双峰颗粒体系 MDLS 数据在不同噪声水平下不同算法反演结果
 Fig.5 The reversion results with TR and MR algorithm from simulated MDLS data under different noise levels in 457/553 nm bimodal particle system

表 5 457/553 nm 双峰颗粒体系 MDLS 数据在不同噪声水平下的反演性能参数
 Table 5 The performance parameters for simulated MDLS data under different noise levels in 457/553 nm bimodal particle system

Size/nm	Noise level	TR			MR			IS	t/s
		V_1	Peak value/nm	V_2	V_1	Peak value/nm	V_2		
	0	0.078 5	449/561	0.017 5/0.014 5	0.026 5	457/553	0/0	7	5.816
	10^{-5}	0.081 8	34/449/553	0.925 6/0.017 5/0	0.0400	457/556	0/0.005 4	5	4.215
457/553	10^{-4}	0.081 8	34/449/556	0.925 6/0.017 5/0.005 4	0.042 7	453/561	0.008 8/0.014 5	6	5.302
	10^{-3}	0.096 2	443/449/556	0.030 6/0.017 5/0.005 4	0.052 2	449/556	0.017 5/0.005 4	4	3.398
	10^{-2}	0.096 2	443/449/561	0.030 6/0.017 5/0.014 5	0.062 5	449/561	0.017 5/0.014 5	4	3.398

于 TR 算法,在噪声水平达到 10^{-2} 时,仍能得到较好的双峰分布,而 TR 算法的反演结果中则出现了与图 4 类似的虚假峰与毛刺.

564 nm 单峰颗粒体系的 MDLS 数据在不同噪声水平下采用 TR 算法和 MR 算法的反演结果与相应的性能参数,如图 6 与表 6 所示.由图 6 和表 6 可以看出,对于宽分布,TR 算法反演的结果中存在较多毛刺,随着噪声水平的提高,毛刺的数量也随之增加,且峰值位置发生了偏移.而 MR 算法受噪声的影响较小,仍能给出准确的峰值位置.

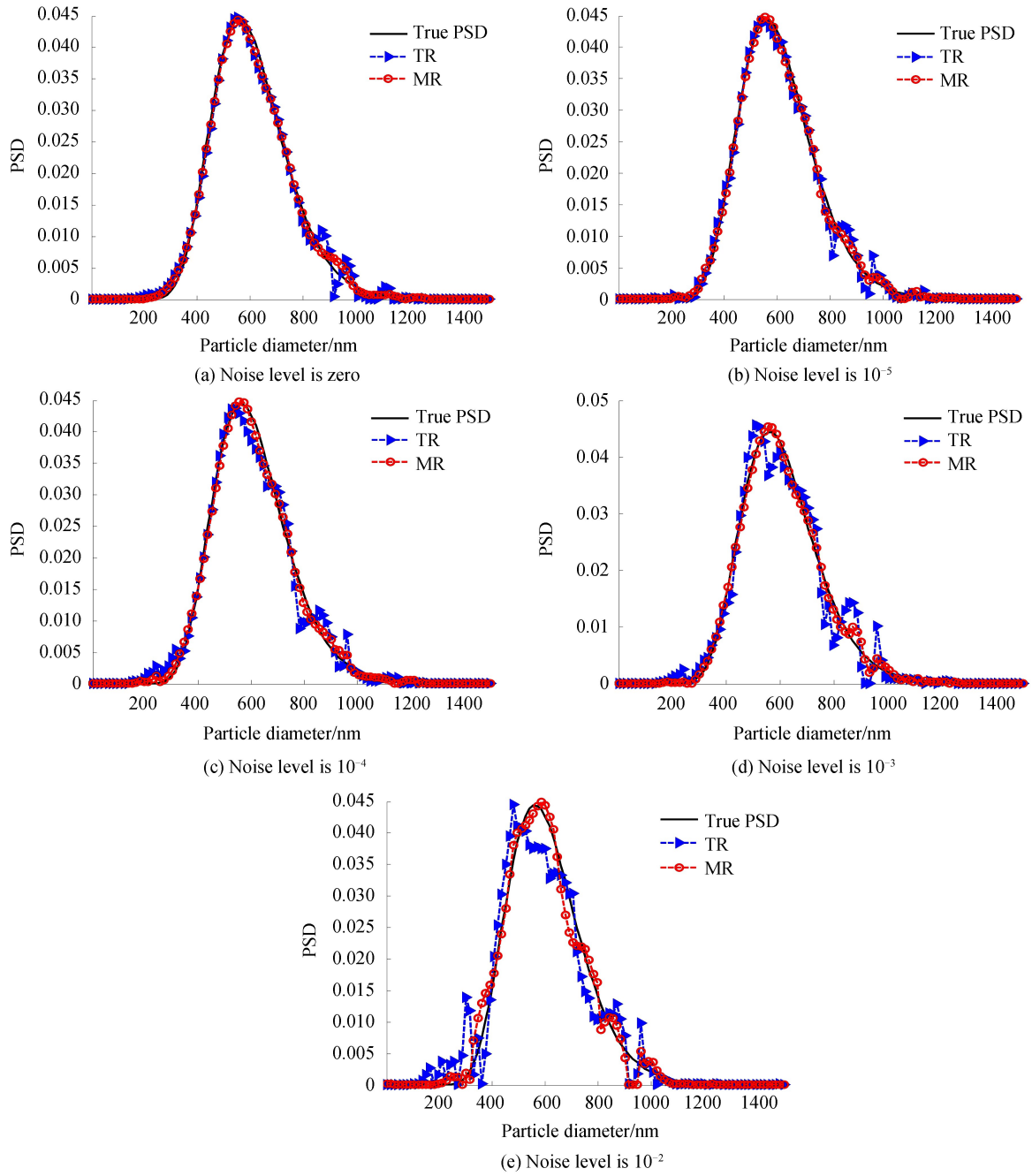


图 6 564 nm 单峰颗粒体系 MDLS 数据在不同噪声水平下不同算法反演结果

Fig.6 The reversion results with TR and MR algorithm from simulated MDLS data under different noise levels in 564 nm unimodal particle system

表 6 564 nm 单峰颗粒体系 MDLS 数据在不同噪声水平下的反演性能参数

Table 6 The performance parameters for simulated MDLS data under different noise levels in 564 nm unimodal particle system

Size/nm	Noise level	TR			MR				
		V_1	Peak value/nm	V_2	V_1	Peak value/nm	V_2	IS	t/s
564	0	0.012 2	556	0.014 2	0.006 6	556	0.014 2	5	6.465
	10^{-5}	0.013 1	541	0.040 8	0.007 0	556	0.0142	4	5.194
	10^{-4}	0.018 0	541	0.040 8	0.007 5	556	0.014 2	4	5.194
	10^{-3}	0.027 0	519/601	0.079 8/0.065 6	0.007 8	556	0.014 2	3	3.923
	10^{-2}	0.035 5	481/646	0.147 2/0.145 4	0.018 4	586	0.039 0	2	2.652

图7、图8与表7、表8分别为292/591/889 nm三峰颗粒体系的SDLS/MDLS数据在不同噪声水平下用RT算法和MR算法反演得到的粒度分布与其相应的反演性能参数.

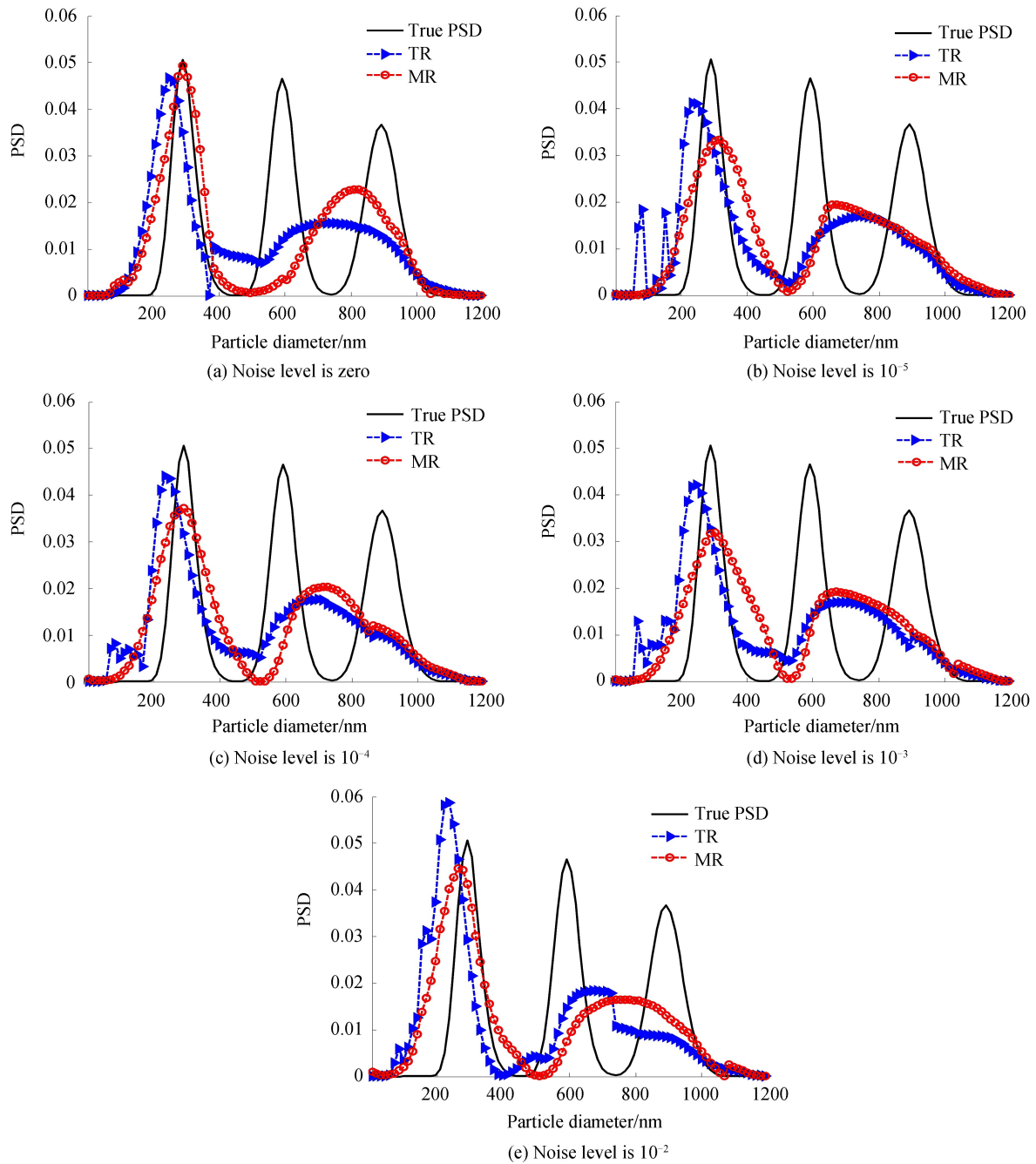


图7 292/591/889 nm三峰颗粒体系SDLS数据在不同噪声水平下不同算法反演结果
Fig.7 The reversion results with TR and MR algorithm from simulated SDLS data under different noise levels in 292/591/889 nm trimodal peak particle system

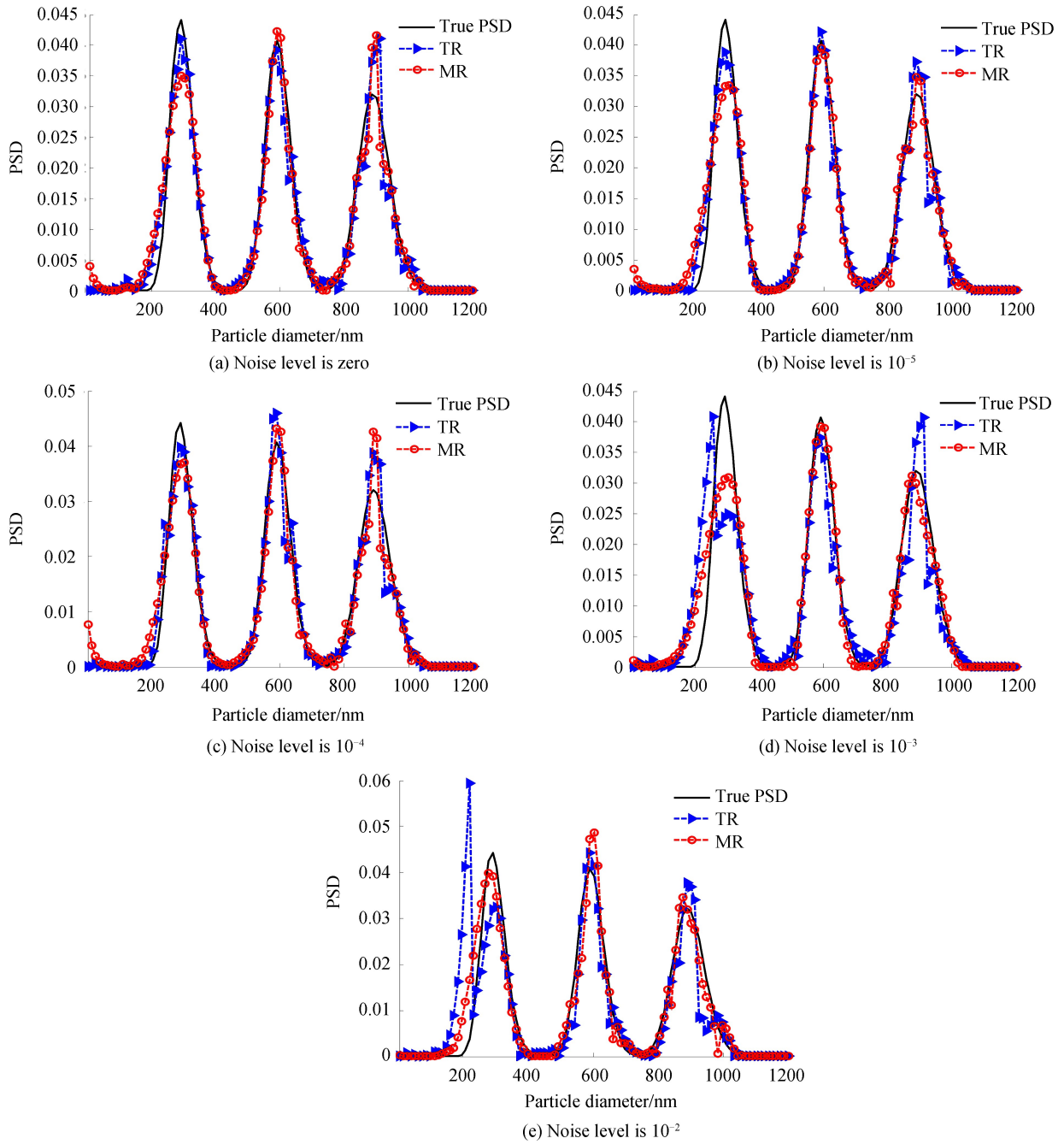


图 8 292/591/889 nm 三峰颗粒体系 MDLS 数据在不同噪声水平下不同算法反演结果
 Fig.8 The reversion results with TR and MR algorithm from simulated MDLS data under different noise levels in 292/591/889 nm trimodal peak particle system

表 7 292/591/889 nm 三峰颗粒体系 SDLS 数据在不同噪声水平下的反演性能参数
 Table 7 The performance parameters for simulated SDLS data under different noise levels in 292/591/889 nm trimodal peak particle system

Size/nm	Noise level	TR			MR			IS	t/s
		V ₁	Peak value/nm	V ₂	V ₁	Peak value/nm	V ₂		
292/591/889	0	0.129 5	248/740/-	0.1507/0.2521/-	0.1255	289/809/-	0.010 3/0.368 9/-	6	5.775
	10 ⁻⁵	0.1301	248/700/-	0.150 7/0.184 4/-	0.127 2	302/672/-	0.034 2/0.137 1/-	4	3.850
	10 ⁻⁴	0.130 2	239/713/-	0.181 5/0.206 4/-	0.127 7	302/713/-	0.034 2/0.206 4/-	5	4.812
	10 ⁻³	0.130 8	235/754/-	0.195 2/0.275 8/-	0.129 0	310/659/-	0.061 6/0.115 1/-	3	2.887
	10 ⁻²	0.160 2	235/686/-	0.195 2/0.160 7/-	0.130 3	269/768/-	0.078 8/0.299 5/-	3	2.887

表 8 292/591/889 nm 三峰颗粒体系 MDLS 数据在不同噪声水平下的反演性能参数
Table 8 The performance parameters for simulated MDLS data under different noise levels in 292/591/889 nm trimodal peak particle system

Size/nm	Noise level	TR			MR			IS	t/s
		V_1	Peak value/nm	V_2	V_1	Peak value/nm	V_2		
292/591/889	0	0.030 2	292/591/913	0/0/0.040 6	0.030 0	292/591/901	0/0/0.020 3	8	7.700
	10^{-5}	0.032 3	292/591/895	0/0/0.010 2	0.031 7	298/591/889	0.020 5/0/0	6	5.775
	10^{-4}	0.033 0	292/591/895	0/0/0.010 2	0.031 9	298/591/889	0.020 5/0/0	7	6.737
	10^{-3}	0.065 2	256/304/591/913 0.130	1/0.157 5/0/0.040 6	0.036 1	298/591/877	0.020 5/0/0.020 3	5	4.812
	10^{-2}	0.087 9	220/304/591/895 0.246	6/0.157 5/0/0.010 2	0.040 0	280/603/877 0.041	1/0.020 3/0.020 3	3	2.887

可以看出,MR 算法与 TR 算法均不能给出 SDLS 数据反演的三个峰值,而只能给出双峰,其中,第一个峰值接近“真实”峰值,第二个峰则接近另外两个峰的均值.在 TR 算法反演的颗粒粒度分布中,仍有毛刺出现.MR 算法尽管也不能反演出三峰,但得到的第一个峰的峰值误差比 TR 算法要小.对于 MDLS 数据,通过 TR 算法得到的颗粒粒度分布存在与图 2、图 4、图 5 双峰颗粒体系相类似的情况,即受噪声影响产生的毛刺使得到的颗粒粒度分布中出现多个峰值的情况.而 MR 算法有效抑制了这情况的出现,得到了更加逼近“真实颗粒粒度分布”的三峰颗粒粒度分布.

3 实验分析

实验数据采用双峰数量比为 1 : 1 的(306±8)nm 和(974±10)nm 标准聚苯乙烯标准颗粒与双峰数量比为 5 : 1 的(300±3)nm 和(502±4)nm 标准聚苯乙烯标准颗粒.相关参数为:激光波长 632.8 nm,分散介质折射率 $n_m=1.33$,测量温度 $T=298.15$ K.SDLS 数据的测量角 $\theta=90^\circ$,第一组 MDLS 数据的测量角 $\theta=40^\circ, 50^\circ, 90^\circ, 100^\circ, 140^\circ, 150^\circ$,第二组 MDLS 数据的测量角 $\theta=30^\circ, 40^\circ, 50^\circ, 60^\circ, 70^\circ, 80^\circ$.

图 9 为 TR 算法与 MR 算法对 306/974 nm 双峰颗粒体系 SDLS/MDLS 数据的反演结果,表 9 为 306/974 nm 双峰颗粒体系的反演性能参数.

从图 9 和表 9 可以看出,反演 SDLS 数据时,TR 算法得到的峰值为 210/1 060 nm,峰值误差为 0.313 7/0.088 3,通过 MR 算法反演得到的峰值为 242/996,峰值误差为 0.209 2/0.022 6,好于 TR 算法反演得到的峰值结果.反演 MDLS 数据时,采用 TR 算法获得的颗粒粒度分布中 974 nm 的峰出现“分瓣”现象.通过 MR 算法反演得到的双峰颗粒粒度分布的峰值为 300/989 nm,峰值误差为 0.019 6/0.015 4,结果明显好于 TR 算法的结果.可以看出,采用 MR 算法的 MDLS 数据反演结果既好于对 SDLS 数据反演结果,也好于 MDLS 数据的 TR 算法反演结果.

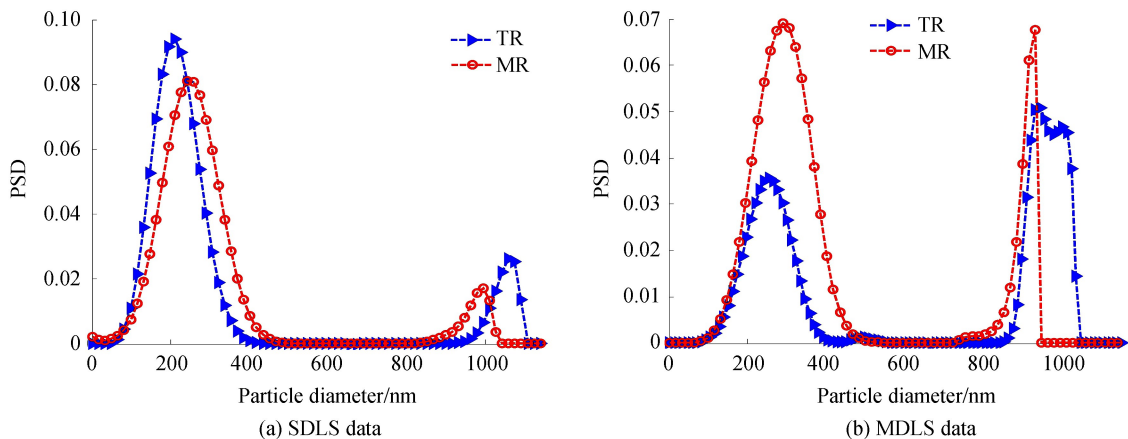


图 9 306/974 nm 双峰颗粒体系 MDLS/SDLS 数据 TR 算法与 MR 算法反演的结果

Fig.9 The reversion results with TR and MR algorithm from SDLS/MDLS data in 306/974 nm bimodal particle system

表 9 306/974 nm 双峰颗粒体系的反演性能参数

Table 9 The performance parameters for experimental SDLS/MDLS data in 306/974 nm bimodal particle system

Size/nm		TR		MR		IS	t/s
		Peak value/nm	V_2	Peak value/nm	V_2		
306/974	SDLS/MDLS	210/1 060	0.313 7/0.088 3	242/996	0.209 2/0.022 6	3	3.924
		255/943	0.166 7/0.031 8	300/989	0.019 6/0.015 4	5	5.196

图 10 为 TR 算法与 MR 算法对 300/502 nm 双峰颗粒体系 SDLS/MDLS 数据的反演结果,表 10 为 306/974 nm 双峰颗粒体系的反演性能参数.从图 10 与表 10 可以看出,反演 SDLS 数据时,通过 TR 算法得到的分布在 502 nm 峰处有虚假峰出现,而在 MR 算法的反演结果中没有虚假峰出现.反演 MDLS 数据时,虽然两种算法均能得到双峰分布,但 MR 算法的反演结果更接近“真实分布”.

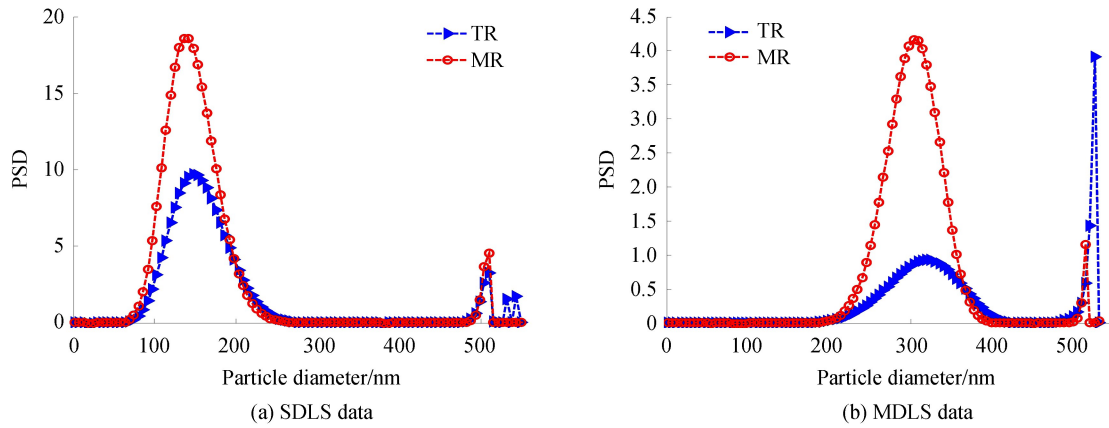


图 10 300/502 nm 双峰颗粒体系 MDLS/SDLS 数据 TR 算法与 MR 算法反演的结果

Fig.10 The reversion results with TR and MR algorithm from SDLS/MDLS data in 300/502 nm bimodal particle system

表 10 300/502 nm 双峰颗粒体系的反演性能参数

Table 10 The performance parameters for experimental SDLS /MDLS data in 300/502 nm bimodal particle system

Size/nm		TR		MR		IS	t/s
		Peak value/nm	V_2	Peak value/nm	V_2		
300/502	SDLS/MDLS	147/510/532/543	0.51/0.015 9/0.059 8/0.081 7	142/510	0.526 7/0.015 9	3	1.575
		309/525	0.03/0.045 8	303/514	0.01/0.023 9	4	2.100

4 讨论

对模拟的 SDLS 数据进行反演时,较大颗粒的反演分布被展宽,这种现象通过增加散射角得到改善,这一情况反映了多角度动态光散射的技术特点:增加散射角可以增加测量信息,而信息的增加局限于中、大颗粒(粒径大于 300 nm).对于中、大颗粒,增加散射角相当于增加了约束条件,使得解的范围更加趋于“真实”值.相对于单角度测量,多角度测量的弊端是增加了测量噪声,这也是 MDLS 数据反演分布的毛刺现象比 SDLS 数据反演严重的原因.因此,进行多角度动态光散射测量时,小颗粒的反演结果通常并不理想,仅当中、大颗粒测量时,多角度测量由于能够提供更多粒度信息才显现出优势,然而,这样的优势常常被测量数据中存在的噪声及反演算法存在的不足所掩盖.

MDLS 的信息优势在含有中、大颗粒的三峰颗粒粒度分布反演中表现更为明显,由于信息量不足,SDLS 数据难以反演出含有中、大颗粒的三峰颗粒,仅在 MDLS 数据反演时才能得到三峰测量结果.同样,这样的优势也依赖于反演算法的抗噪能力,噪声导致的反演结果中出现毛刺,当毛刺过大或位于峰值附近时,会使反演结果中出现虚假峰.而 MR 算法具有较好的平坦约束能力,可有效抑制噪声影响,从而得到更为准确的反演结果.

5 结论

受目标函数中缺少具有平坦约束功能的惩罚项的限制,TR 算法较易受噪声影响,使获得的颗粒粒度分布中易出现毛刺或虚假峰,这种现象会随着噪声水平增加而趋于严重.本文在 TR 算法的目标函数中加入具有平坦约束功能的惩罚项得到 MR 算法,采用该算法反演模拟与实测的 DLS 数据,并与 TR 算法相比较,结

果表明,通过增加正则化反演的惩罚项可有效消除反演的颗粒粒度分布中出现的毛刺与虚假峰,有效提高算法的峰值分辨能力和抗噪能力,从而更好地发挥了 MDLS 技术的信息优势,实现宽范围的双峰及多峰颗粒体系的准确测量。

致谢 本文所用双峰聚苯乙烯标准颗粒实验数据由阿根廷 Jorge R. Vega 教授和澳洲 John C. Thomas 教授课题组提供,在此致谢。

参考文献

- [1] KOPPEL D E. Analysis of macromolecular polydispersity in intensity correlation spectroscopy: the method of cumulants [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1972, **57**(11): 4814-4820.
- [2] FINSY R, JAEGER I N D, SNEYERS I R, *et al.* Particle sizing by photon correlation spectroscopy. Part iii: Mono and bimodal distributions and data analysis[J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 1992, **9**(1-4): 125-137.
- [3] PROVENCHER S W. CONTIN: A general purpose constrained regularization program for inverting noisy linear algebraic and integral equations[J]. *Computer Physics Communications*, 1982, **27**(3): 229-242.
- [4] OSTROWSKY N, SORNETTE D, PARKER P, *et al.* Exponential sampling method for light scattering polydispersity analysis[J]. *Journal of Modern Optics*, 1981, **28**(8): 1059-1070.
- [5] ZHU X J, SHEN J, LIU W, *et al.* Nonnegative least-squares truncated singular value decomposition to particle size distribution inversion from dynamic light scattering data[J]. *Applied Optics*, 2010, **49**(34): 6591-6596.
- [6] MAO S, SHEN J, ZHU X J, *et al.* Modified regularized solution of truncated singular value decomposition with chahine algorithm in dynamic light scattering (DLS) measurements[J]. *Lasers in Engineering*, 2013, **26**(26): 45-47.
- [7] MORRISON I D, GRABOWSKI E F, HERB C A. Improved techniques for particle size determination by quasi-elastic light scattering[J]. *Langmuir*, 1985, **1**(4): 496-501.
- [8] CUMMINS P G, STAPLES E J. Particle size distributions determined by a "multiangle" analysis of photon correlation spectroscopy data[J]. *Langmuir*, 1987, **3**(6): 1109-1113.
- [9] BRYANT G, THOMAS J C. Improved particle size distribution measurements using multiangle dynamic light scattering [J]. *Langmuir*, 1995, **11**(7): 2480-2485.
- [10] RASTEIRO M G, LEMOS C C, VASQUEZ A. Nanoparticle characterization by PCS: The analysis of bimodal distributions[J]. *Particulate Science & Technology*, 2008, **26**(5): 413-437.
- [11] YANKOVSKII G M, KUZNETSOV D V, KONDAKOV S E, *et al.* Solution of inverse problem of light beating spectroscopy using Tikhonov method of regularization for analyzing polydisperse suspensions of nanoparticles [J]. *Moscow University Chemistry Bulletin*, 2013, **68**(5): 238-245.
- [12] WANG Y J, SHEN J, LIU W, *et al.* Non-negative constraint research of Tikhonov regularization inversion for dynamic light scattering[J]. *Laser Physics*, 2013, **23**(8): 085701-085707.
- [13] HASSAN P A, RANA S, VERMA G. Making sense of Brownian motion: Colloid characterization by dynamic light scattering[J]. *Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids*, 2014, **31**(1): 3-12.
- [14] VEGA J R, GUGLIOTTA L M, GONZALEZ V D, *et al.* Latex particle size distribution by dynamic light scattering: novel data processing for multiangle measurements[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2003, **261**(1): 74-81.
- [15] 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.
- [16] GAZZOLA S, REICHEL L. A new framework for multi-parameter regularization[J]. *Bit Numerical Mathematics*, 2016, **56**(3): 919-949.
- [17] FORNASIER M, NAUMOVA V, PEREVERZYEV S V. Parameter choice strategies for multipenalty regularization [J]. *Siam Journal on Numerical Analysis*, 2014, **52**(4): 1770-1794.
- [18] BELGE M, KILMER M E, MILLER E L. Efficient determination of multiple regularization parameters in a generalized L-curve framework[J]. *Inverse Problems*, 2001, **18**(4): 1161-1183.
- [19] NAUMOVA V, PETER S. Minimization of multi-penalty functionals by alternating iterative thresholding and optimal parameter choices[J]. *Inverse Problems*, 2014, **30**(12): 125003-125036.
- [20] NAUMOVA V, PEREVERZYEV S V. Multi-penalty regularization with a component-wise penalization[J]. *Inverse Problems*, 2013, **29**(7): 075002-075018.
- [21] XIAO Ying-ying, SHEN Jin, WANG Ya-jing, *et al.* Influence of initial model on regularized inversion of noisy dynamic light scattering data[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2014, **26**(12): 260-267.
肖莹莹, 申晋, 王雅静, 等. 初始模型对含噪动态光散射数据正则化反演结果的影响[J]. *强激光与粒子束*, 2014, **26**(12): 260-267.
- [22] WANG Ze-wen. Multi-parameter Tikhonov regularization and model function approach to the damped Morozov principle for choosing regularization parameters[J]. *Journal of Computational & Applied Mathematics*, 2012, **236**(7): 1815-1832.
- [23] 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.