

引用格式: LIANG Yi-zhuo, LIU Ling, PENG Li, *et al.* Research on Weighted Bayesian Inversion Algorithm with Non-negative Least Squares Constraint[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2020, 49(10):1029001

梁一卓,刘玲,彭力,等.非负最小二乘约束的加权贝叶斯反演算法研究[J].光子学报,2020,49(10):1029001

非负最小二乘约束的加权贝叶斯反演算法研究

梁一卓^{1,2},刘玲^{1,2},彭力^{1,2},邱健^{1,2},骆开庆^{1,2},刘冬梅^{1,2},韩鹏^{1,2}

(1 华南师范大学 物理与电信工程学院,广州 510006)

(2 广东省光电检测仪器工程技术研究中心,广州 510006)

摘 要:在多角度动态光散射纳米颗粒粒度分析反演算法中,加权贝叶斯算法具有较好的抗噪性能,然而初值敏感、耗时长等缺点限制了其广泛应用,本文提出非负最小二乘约束下的加权贝叶斯反演算法,利用非负最小二乘法的计算结果作为加权贝叶斯算法先验初值,并限制中值粒径和峰宽的寻优.对不同分布宽度的单峰颗粒系统在不同噪声下进行数据模拟,发现无论是宽分布还是窄分布的单峰颗粒系统,非负最小二乘约束的加权贝叶斯算法都可以显著提升迭代收敛速度和抗噪性能,在大噪声时收敛速度提升 8 倍以上且保证分布误差在 0.070 9 以内.实验结果证明本文算法能很好地应用于多角度动态光散射的粒度分析.

关键词:多角度动态光散射;光强自相关函数;非负最小二乘法;加权贝叶斯算法;粒度分布

中图分类号:O436.2

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20204910.1029001

Research on Weighted Bayesian Inversion Algorithm with Non-negative Least Squares Constraint

LIANG Yi-zhuo^{1,2}, LIU Ling^{1,2}, PENG Li^{1,2}, QIU Jian^{1,2}, LUO Kai-qing^{1,2},
LIU Dong-mei^{1,2}, HAN Peng^{1,2}

(1 School of Physics and Telecommunication Engineering, South China Normal University,
Guangzhou 510006, China)

(2 Guangdong Provincial Engineering Research Center for Optoelectronic Instrument, Guangzhou 510006, China)

Abstract: In the multi-angle dynamic light scattering for nanoparticle size analysis, the weighted Bayesian inversion algorithm is proved to have a good anti-noise capability. However, it suffers from initial value sensitivity and long time-consuming. This paper presents a method of non-negative least squares constrained weighted Bayesian inversion algorithm, in which the results of the non-negative least squares method are used as the prior value as well as the optimization range of the median diameter and peak width of the weighted Bayesian algorithm. The simulated and experimental results demonstrate that this method can improve significantly the convergence and the anti-noise performance of the unimodal particle system. When there is a big noise, the convergence speed is increased by more than 8 times and the distribution error is guaranteed to be within 0.070 9.

Key words: Multi-angle dynamic light scattering; Autocorrelation function; Non-negative least squares method; Weighted Bayesian algorithm; Particle size distribution

OCIS Codes: 290.4020; 290.5820; 290.5860

基金项目:国家自然科学基金(No.61975058),广东省自然科学基金(No.2019A1515011401),广州市科技计划(Nos.201704020137)

第一作者:梁一卓(1996-),男,硕士研究生,主要研究方向为多角度动态光散射反演算法.Email:2018021885@m.scnu.edu.cn

导师(通讯作者):韩鹏(1976-),男,教授,博士,主要研究方向为动态光散射技术与光电检测精密仪器研发.Email:hanp@sncu.edu.cn

收稿日期:2020-06-30;录用日期:2020-08-28

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

0 引言

动态光散射,也被称为光子相关光谱或者准弹性光散射,通过分析散射光强随时间的涨落,获取分散在溶液中的颗粒的扩散性质,可分析颗粒的粒度信息.该方法具有测量速度快、灵敏度高、非接触测量、操作简单、粒度分析准确等诸多优点,已经被广泛应用到纳米级颗粒粒度分析领域.然而,对于复杂的多分散颗粒系统,动态光散射方法的测量结果存在准确性下降、稳定性差的问题^[1].多角度动态光散射(Mult-angle Dynamic Light Scattering, MDLS)通过同时测量多个角度下的动态光散射信号,获取更多的颗粒散射光信息,有望提高复杂多分散颗粒系统分布的测量准确性^[2-4].

反演算法是多角度动态光散射对于复杂多分散颗粒系统检测能力的关键.动态光散射颗粒粒度分布的反演过程在数学上是求解第一类Fredholm积分方程的病态问题,任何微小的扰动都会导致所求解与真实解的巨大偏差.为了解决该问题,已有很多算法应用到这个领域并取得一些比较好的结果,如非负最小二乘算法(Non-negative Least Squares, NNLS)^[5]、奇异值分解算法^[6]、CONTIN算法^[7]、改进Tikhonov算法^[8]、加权正则化方法^[9-12]、神经网络法^[13]以及加权贝叶斯(Weighted Bayesian, W-Bayes)^[14]等算法被尝试应用到MDLS技术中,并取得了一些比较好的结果,但是多数算法不能同时兼顾迭代速度和抗噪性能.非负最小二乘算法目前已经比较成熟,但其抗噪性能差;加权贝叶斯算法的概率匹配过程恰能有效降低噪声信号的干扰,但其对初值的选择十分敏感.随着噪声的增大,如果不限定初值和寻优范围,加权贝叶斯算法的迭代收敛速度将会很慢,严重影响算法的重复性和准确性,噪声较大时甚至会出现不收敛的情况.

本文将非负最小二乘算法和加权贝叶斯算法结合,以非负最小二乘法的运算结果作为先验初值,代入加权贝叶斯算法中进行运算.考虑到非负最小二乘法在大噪声时的误差,基于经验误差对寻优范围进行控制,并且给峰宽和峰高加上非负约束.在不同强度的噪声情况下进行数据反演,模拟结果表明:无论是窄分布还是宽分布的单峰颗粒系统,相比加权贝叶斯算法,非负最小二乘约束的加权贝叶斯算法收敛速度和抗噪性能均有显著提升.在0.02噪声水平下,改进后的算法仍能准确反演单峰窄分布和宽分布颗粒系,并且迭代收敛速度提升8倍以上.实验结果进一步说明了非负最小二乘约束可以有效提升加权贝叶斯算法的抗噪性能和迭代速度.

1 多角度动态光散射的基本原理

在多角度动态光散射技术中,在每一个散射角度 θ_r 测量散射光强,并对其进行自相关分析得到光强自相关函数^[15] $G_{\theta_r}^{(2)}(\tau_j)$,其表达式为

$$G_{\theta_r}^{(2)}(\tau_j) = B [1 + \beta |g_{\theta_r}^{(1)}(\tau_j)|^2] \quad (r=1, \dots, R \text{ and } j=1, \dots, M_r) \quad (1)$$

式中, B 是实验基线值, τ_j 是衰减时间, β 是空间相干因子, R 为散射角个数, M_r 为相关器通道数.

根据式(1)得到归一化的光强自相关函数 $g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_j)$,再通过Siegert关系式得到归一化电场自相关函数 $g_{\theta_r}^{(1)}(\tau_j)$,其表达式为

$$g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_j) = 1 + \beta |g_{\theta_r}^{(1)}(\tau_j)|^2 \quad (r=1, \dots, R \text{ and } j=1, \dots, M_r) \quad (2)$$

在多分散颗粒系统的多角度动态光散射中,不同粒径大小的颗粒对散射光的贡献不同,散射角 θ_r 处的离散电场自相关函数 $g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_j)$ 可表示为^[16]

$$g_{\theta_r}^{(1)}(\tau_j) = k_{\theta_r} \exp\left(\frac{-\Gamma_i \tau_j}{d_i}\right) C_{1,\theta_r}(d_i) f(d_i) \quad (3)$$

$$k_{\theta_r} = 1 / \sum_{i=1}^N C_{1,\theta_r}(d_i) f(d_i) \quad (4)$$

式中, $\Gamma_i = \frac{16\pi n^2 k_B T}{3\eta \lambda^2 d_i} \sin^2\left(\frac{\theta_r}{2}\right)$ 为平移扩散系数, η 是溶液的粘滞系数, λ 是真空中波长, d_i 是颗粒粒径, n 是介质折射率, k_B 是玻尔兹曼常数, T 是样品溶液的绝对温度. k_{θ_r} 是先验权重系数, $C_{1,\theta_r}(d_i)$ 是粒径为 d_i 的颗粒在散射角 θ_r 处的米散射光强与总光强的比值,可由Mie散射理论获得^[17-18]. $f(d_i)$ ($i=1, \dots, N$)为离散的颗粒

粒度分布, N 为从颗粒粒径区间 $[D_{\min}, D_{\max}]$ 中获得离散点,宽度为 D_d .

多分散颗粒系由多种不同粒径的颗粒组成,每种粒径的颗粒的光强贡献比不一致,总的归一化光场自相关函数 $g^{(1)}(\tau_i)$ 为相同粒径颗粒组成的单分散颗粒系的加权叠加^[18],可表示为

$$|g^{(1)}(\tau_i)| = \sum_{i=1}^n G(\Gamma_j) \exp(-\Gamma_j \tau_i) \quad (5)$$

$$\sum_{j=1}^m G(\Gamma_j) = 1 \quad (6)$$

式中, $G(\Gamma_j)$ 是衰减线宽分布函数,它是宽连续分布函数或离散分布函数.对多分散颗粒系的相关曲线进行反演就是为了得到颗粒的衰减线宽 Γ 或者衰减线宽分布函数,该反演在数学上是第一类Fredholm方程,属于病态问题.由于测量得到的相关函数不可避免地混杂有噪声,反演结果往往不唯一, $g^{(1)}(\tau_i)$ 中微小的误差都会导致反演结果较大的偏差,需要利用光散射的特点开发专门的反演算法.

2 非负最小二乘约束的加权贝叶斯反演算法

2.1 非负最小二乘法

非负最小二乘的问题定义为^[19]:给定一个 $m \times n$ 矩阵 A ,它的秩 $k < \min(m, n)$ 且给定一个实 m 维向量 b ,去寻找一个实 n 维向量 x ,使之最小化欧几里得长度.一般用 $Ax \cong b$ 来表示.对于颗粒分布函数,通常会加上非负约束,这种约束最小二乘法就称为非负最小二乘法

$$Ax \cong b, x \geq 0 \quad (7)$$

在动态光散射领域中,通常要反演这个病态微分方程

$$|g^{(1)}(\tau)| = \int_0^{\infty} G(\Gamma) \exp(-\Gamma \tau) d\Gamma \quad (8)$$

通常可以将它表示成如下离散形式

$$|g^{(1)}(\tau_i)| = \sum_{i=1}^n G(\Gamma_j) \exp(-\Gamma_j \tau_i) \quad (i=1, \dots, n) \quad (9)$$

式中, $\sum_{j=1}^m G(\Gamma_j) = 1$, $\Gamma_j = \frac{k_B T q^2}{3\pi\eta d_j}$. $G(\Gamma_j)$ 是归一化衰减线宽分布函数, Γ 是衰减线宽,它与颗粒粒径成反比关系. m, n 分别代表衰减线宽个数和相关通道数.因此,目标函数可表示为

$$H = \|Ax - b\|^2, x \geq 0 \quad (10)$$

式中,矩阵 A 是核矩阵,元素 $A_{ij} = \exp(-\Gamma_j \tau_i)$;数据向量 b 由 n 个相关数据组成,来自于实验测量得到的相关曲线,通常含有未知噪声.待求向量 x 由未知分布函数的 m 个采样点组成.在这里通常假设它满足高斯分布.通过最小化目标函数 H ,便可求得恰当的近似解.在实验测量过程中,常常伴随有噪声信号的干扰,微小的数据扰动将会使得目标函数 H 发生较大变化,甚至会出现多个极小值的情况,进而影响算法反演结果的准确性.

2.2 加权贝叶斯反演算法

传统加权贝叶斯算法包含三个部分:1)测量不同散射角度下的散射光强自相关函数.2)采用常见算法(如累积法、非负最小二乘法或者随机给定)确定加权贝叶斯算法的峰值迭代初值.3)将粒径值作为加权贝叶斯算法的输入,采用Metropolis Hasting算法^[20-21]进行颗粒粒度分布求解.

2.2.1 贝叶斯算法的函数模型

在贝叶斯反演算法中,测量值和求解参数都被视为是随机变量,并且获取它们的概率密度函数.采用贝叶斯方法解决多角度动态光散射中PSD的反演问题时,首先,根据类似于高斯分布叠加的函数模型进行反演

$$f(d) = \sum_{i=1}^k \frac{w_i}{\sqrt{2\pi} \sigma_i} \exp\left[-\frac{(D - d_i)^2}{2\sigma_i}\right] \quad (11)$$

式中, D 代表颗粒符合的粒径区间, w_i, d_i, σ_i 分别代表第 i 个颗粒粒径峰值的权重大小,颗粒粒径大小,颗粒粒径方差大小, k 代表颗粒峰值个数.

接着,颗粒粒度分布中所有变量分别看成是独立的变量概率密度函数.对于散射角 θ_r 处,颗粒粒度分布的变量 $k, w^{(k)}, d^{(k)}, \sigma^{(k)}$ 组成的后验概率密度函数为^[22]

$$P(k, \omega^{(k)}, d^{(k)}, \sigma^{(k)}, \sigma_{n,r}^2 | \bar{g}_r^{(2)}) = \frac{P(\bar{g}_r^{(2)} | k, \omega^{(k)}, d^{(k)}, \sigma^{(k)}, \sigma_{n,r}^2) P(k) P(\omega^{(k)} | k), P(d^{(k)} | k) P(\sigma_{n,r}^2)}{P(\bar{g}_r^{(2)})} \quad (12)$$

式中, 方差为 $\sigma_{n,r}^2$ 的高斯白噪声的元素 $P(\bar{g}_r^{(2)} | k, \omega^{(k)}, d^{(k)}, \sigma^{(k)}, \sigma_{n,r}^2)$ 是最大似然函数, $P(k), P(\omega^{(k)} | k), P(d^{(k)} | k), P(\sigma^{(k)} | k)$ 分别为变量 $k, \omega^{(k)}, d^{(k)}, \sigma^{(k)}$ 的先验概率密度函数. $P(\sigma_{n,r}^2)$ 是测量数据中噪声的先验概率密度函数, 通常也假设是独立的变量, $P(\bar{g}_r^{(2)})$ 是常数变量. 各个角度下的最大似然函数为

$$P(\bar{g}_r^{(2)} | k, \omega^{(k)}, d^{(k)}, \sigma^{(k)}, \sigma_{n,r}^2) = (\sqrt{2\pi} \sigma_{n,r}^2)^{-M_r} \exp\left(-\frac{\delta_r^2}{2\sigma_{n,r}^2}\right) \quad (13)$$

式中, $\delta_r^2 = \sum_{j=1}^{M_r} [\bar{g}_{\theta_r}^{(2)}(\tau_j) - g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_j)]$.

最后基于 Gibbs 和 M-H 采样算法进行颗粒粒度分布各个成分的采样, 并且根据采样结果反演相关曲线, 利用 $\xi_{d,\sigma} = \min\left[1, \frac{P(d^{(k)*} | k) P(\sigma^{(k)*} | k)}{P(d^{(k)} | k) P(\sigma^{(k)} | k)} \prod_{r=1}^R (\delta_r^{2*} / \delta_r^2)^{-\frac{M_r}{2}}\right]$ 计算接受概率, 不断迭代得到最符合条件的粒径分布参数(峰值、峰高、峰宽), 最终得到颗粒系的粒径分布.

2.2.2 构建加权矩阵

在多角度动态光散射进行反演计算时, 需要给光强自相关函数加入权重系数, 以减少光强自相关函数的噪声干扰. 由于噪声通常集中在相关曲线中的衰减延时段, 因此需要采用较大的权重系数处理含有更多粒度信息的衰减段, 用较小的权重系数处理含较大噪声的基线段.

在加权贝叶斯反演过程中, MDLS 加权电场自相关函数数据为

$$g_{\theta}^{(1)}(\tau_j) = \begin{bmatrix} \omega_{\theta_1} g_{\theta_1}^{(1)}(\tau_j) \\ \dots \\ \omega_{\theta_R} g_{\theta_R}^{(1)}(\tau_j) \end{bmatrix} \quad (14)$$

式中, $g_{\theta}^{(1)}$ 代表的是加权的电场自相关函数数据, $\omega_{\theta_r} (1 \leq r \leq R)$ 是散射角 θ_r 处测量数据相对应的加权矩阵. 满足 $W_{\theta_r} = \text{diag}\left(\text{PSID}_{\theta_r}(\tau_j)^{\frac{P_r}{2}}\right)$, PSID_{θ_r} (Particle Size Information Distribution, PSID) 代表的是散射角 θ_r 处测量数据的颗粒粒度信息分布, P_r 为加权调节参数, 采用光强自相关函数数据残差范数最小值作为参数 P_r 的值, 各个散射角度的 PSID 和权重系数分布 (Weighted Coefficient Distribution, CWD) 随相关时间 T_{au} 的变化情况

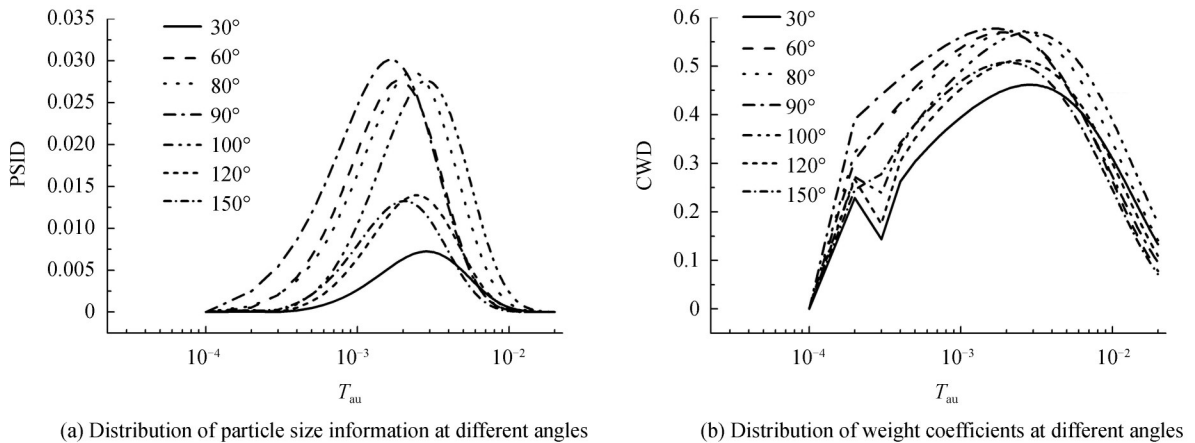


图1 权重系数分布随相关时间的变化情况
Fig. 1 Changes in the distribution of weight coefficients over time

如图1. 该加权方法采用了与 PSID 分布更趋于一致的权重系数分布, 在衰减延迟段避免了权重系数对颗粒粒度信息的抑制作用. 因此, 该方法同时具备了颗粒粒度信息的利用率和抗噪声的能力.

2.3 非负最小二乘约束的加权贝叶斯反演算法

从图2(a)中可以看出:传统的加权贝叶斯反演算法以累积法的平均粒径 d 作为峰值迭代初值,在贝叶斯模型概率匹配的过程中,不限制寻优范围.累积法只能准确反演单峰窄分布的颗粒系统;对于单峰宽分布颗粒系统,求得的平均粒径通常与粒径分布峰值相差较大.不限制寻优范围不仅会大大降低迭代收敛的速度,更容易陷入局域解,影响解的准确性.

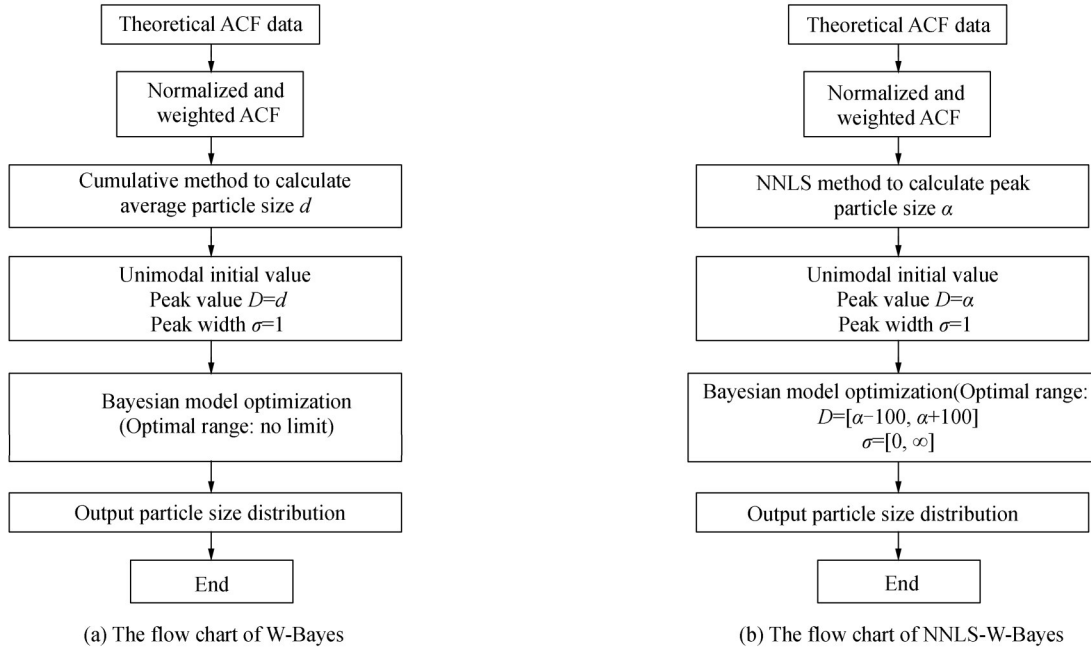


图2 算法流程
Fig. 2 Algorithm flowchart

从图2(b)可以看出:非负最小二乘约束的加权贝叶斯反演算法以非负最小二乘法的峰值运算结果 α 作为加权贝叶斯反演算法峰值迭代的先验初值,并且在贝叶斯模型的概率匹配过程中限制峰值、峰宽的寻优范围.考虑到非负最小二乘算法抗噪能力较差,基于经验误差把峰值寻优范围调整为 $[\sigma - 100, \sigma + 100]$,将峰宽加上非负约束,期望通过对寻优范围的限制避免陷入局域解的情况,提升运算速度.

3 数据模拟与实验结果验证

由类高斯分布叠加的函数模型模拟原始 MDLS 数据,并且加入不同强度的噪声,通过对比传统的加权贝叶斯算法,验证非负最小二乘法约束的加权贝叶斯算法的迭代速度和抗噪性能.模拟噪声的强度分别为 0.001、0.006、0.01 和 0.02.

类高斯分布如式(11),其中 $k=1$,相应的光强自相关函数可以通过式(1)~(3)求得.模拟单峰多分散颗粒系统 MDLS 的条件为, $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ J/B, $T = 298.15$ K, $\eta = 0.89$ Pa·s, $n = 0.33$, $\lambda = 632.8$ nm, $[D_{\min}: D_d: D_{\max}] = [1: 10: 2000]$,共 200 个离散点.角度数量^[23] $R = 7$, $\theta_r = 30^\circ, 60^\circ, 80^\circ, 90^\circ, 100^\circ, 120^\circ, 150^\circ$.通道数 $M_r = 200$,总循环次数 $n = 50000$ 次,颗粒分布参数为中值粒径 400 nm.为了描述反演的准确度,另外引入分布误差 J_f ,表达式为

$$J_f = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^N [f(d_i) - f(d_i)_{\text{real}}]^2}{\sum_{i=1}^N [f(d_i)_{\text{real}}]^2} \right\}^{1/2} \quad (15)$$

3.1 单峰宽分布模拟数据反演结果

单峰宽分布的参数和模拟结果数据分析如表 1.对比了加权贝叶斯算法(W-Bayes)、非负最小二乘约束

的加权贝叶斯算法(NNLS-W-Bayes)和非负最小二乘算法(NNLS)三种算法的粒径分布反演结果.其中 N' 为噪声强度、 d 为反演粒径分布的峰值粒径、 σ 为反演粒径分布的方差、 k 为迭代收敛的次数、 J_j 分布误差,表中字母N代表不迭代收敛.

表1 400 nm单峰宽分布颗粒在不同噪声强度的模拟参数对比

Table 1 Comparison of simulation parameters of 400 nm single peak wide distribution particles at different noise intensities

N'	W-Bayes				NNLS-W-Bayes				NNLS	
	d/nm	σ/nm	k	J_j	d/nm	σ/nm	k	J_j	d/nm	J_j
0.001	399.98	50.02	917	0.001 9	400.03	49.94	908	0.001 3	398	0.307 8
0.006	399.55	52.23	3185	0.031 6	399.57	52.16	916	0.026 7	394	0.323 1
0.01	399.70	49.78	8698	0.051 2	399.47	50.46	994	0.060 1	408	0.662 4
0.02	1 790.5	141.5	N	4.327 0	394.98	55.09	1521	0.070 9	420	0.752 9

为了更直观地看到实验结果,把0.01和0.02两种噪声强度下三种算法的反演结果以图形形式表现出来,如图3~4所示,其中每幅图中(a)~(c)分别代表颗粒粒径收敛图、颗粒粒径方差收敛图(平稳值代表收敛情况)和PSD反演结果.图中点线代表加权贝叶斯算法的反演结果、虚线代表非负最小二乘约束的加权贝叶斯算法的反演结果、点划线代表非负最小二乘法的反演结果、实线代表“粒径分布的真实值”.

由表1及图3~4可知,对于单峰宽分布颗粒系统,NNLS-W-Bayes算法在大噪声抗噪性能上优于W-Bayes算法和NNLS算法.从表1的数据中的分布误差可以看出,随着噪声强度的增大,NNLS算法的分布误差越来越大,表现出了较低的抗噪性能.在噪声强度小于0.01时,结合图3的实验结果,NNLS-W-Bayes算法和W-Bayes算法分布误差相差不大,即两种算法都可以抵抗小噪声的干扰,具有一定的抗噪能力.但是在噪声强度为0.02时,再结合图4可以明显看出W-bayes算法已经无法收敛到稳定的结果,分布误差也高达

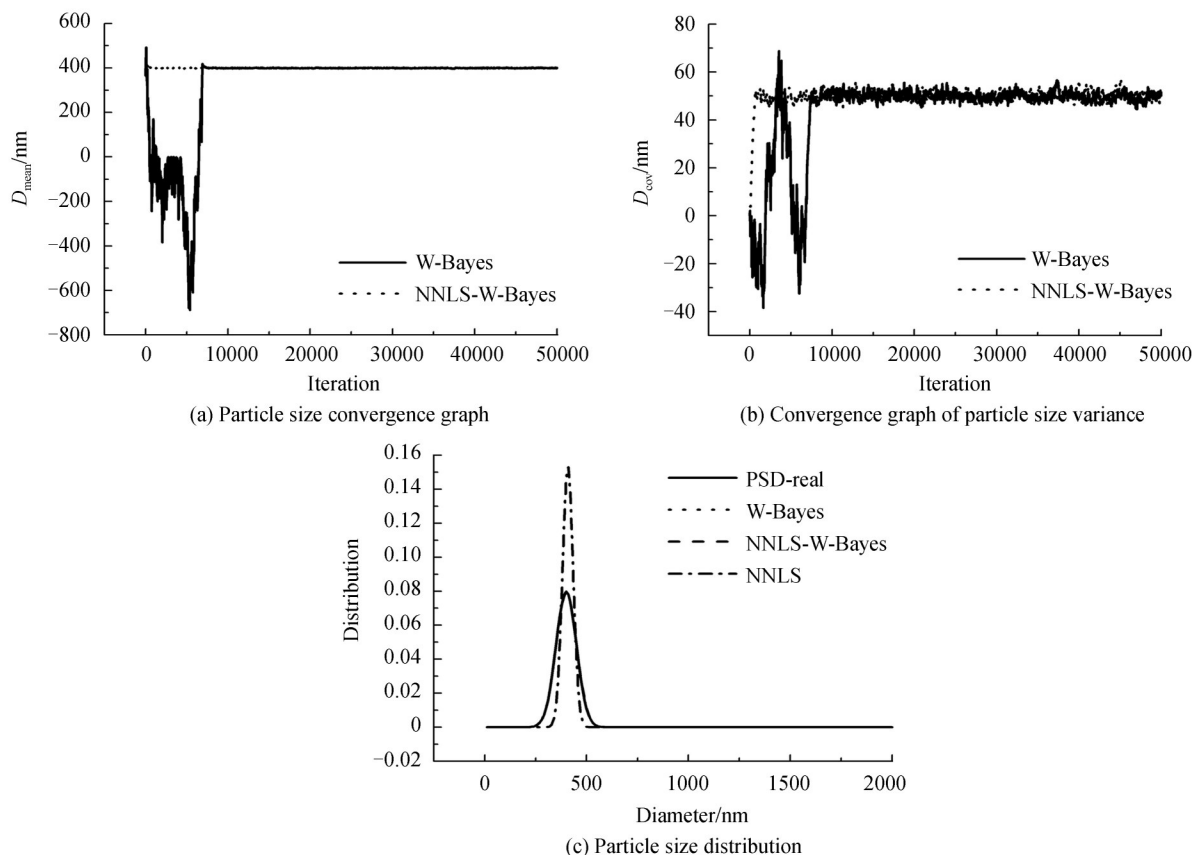


图3 400 nm单峰宽分布颗粒在0.01噪声强度的粒度分布反演结果及迭代收敛过程

Fig. 3 The inversion results of the particle size distribution of 400 nm single-peak wide particles at 0.01 noise intensity and the iterative convergence process

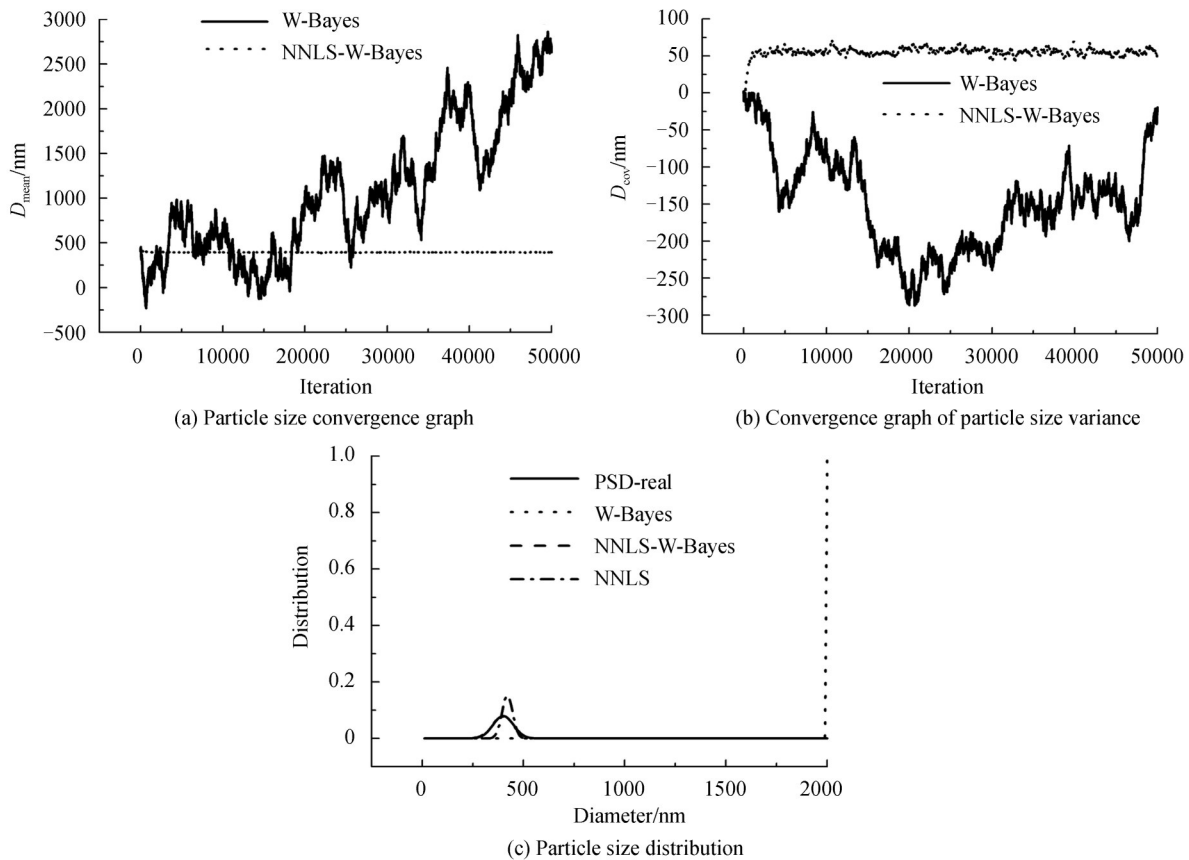


图4 400 nm单峰宽分布颗粒在0.02噪声强度的粒度分布反演结果及迭代收敛过程

Fig. 4 The inversion results of the particle size distribution of 400 nm single-peak wide particles at 0.02 noise intensity and the iterative convergence process

4.327 0;而NNLS-W-Bayes算法仍旧可以快速收敛实验结果,分布误差仅为0.070 9.

此外,在大噪声情况下,NNLS-W-Bayes算法比W-Bayes算法收敛速度更快.在小噪声时(小于0.001)随着迭代次数的增加,两种算法颗粒大小都可以收敛在400 nm附近,粒径方差都可以收敛在50 nm附近,收敛速度相差不大.但是噪声强度增大为0.001时,相比于W-Bayes算法,NNLS-W-Bayes算法粒径和粒径方差都能较快的完成收敛,结合收敛速度 k ,收敛速度提升相比原来提升3倍以上.噪声强度为0.01和0.02时,结合图3,可以看到几种算法的收敛速度发生了明显的变化,对比图3中(a)、(b)粒径收敛图,更直观地看到NNLS-W-Bayes相比于W-Bayes可以更快的达到收敛,结合表1数据,分布误差稳定在0.060 1,收敛速度提升原来的8倍以上.而从图4(a)、(b)收敛图中,可以看出在噪声强度为0.02时,W-Bayes已经无法收敛到稳定结果,NNLS-W-Bayes仍可以稳定收敛,结合表1数据,分布误差稳定在0.060 1.

3.2 单峰窄分布模拟数据反演结果

在实际的实验过程中,相比于宽分布,窄分布颗粒系统反演的难度更大.为了使实验结果具有普适性,对单峰窄分布颗粒系统在不同噪声强度下再次进行模拟.模拟峰值粒径 d 为400 nm,粒径分布方差 σ 为10 nm,噪声强度分别为0.000 1、0.001、0.006、0.01、0.02.实验结果如表2所示,表中参数所代表的意义与表1相同.

同样地,画出噪声强度为0.01和0.02情况下三种算法的颗粒粒径收敛图、颗粒粒径方差收敛图(平稳值代表收敛情况)和粒径分布(PSD)如图5~6所示.图中曲线代表的意义与图3相同.

由表2及图5~6可知,在单峰窄分布颗粒系统中,NNLS-W-Bayes算法在大噪声抗噪性能上同样优于W-Bayes算法和NNLS算法.结合表2中的数据,随着噪声强度的增大NNLS算法再一次表现出了较低的抗噪性能,对比表1中的分布误差,单峰窄分布在相同噪声水平下反演的PSD,比宽分布具有更高的分布误差,说明窄分布比宽分布反演难度更大.噪声强度小于0.006时,NNLS-W-Bayes算法和W-Bayes算法分布误差相差很小,证明两种算法都具有抵抗小噪声干扰的能力.当噪声强度在0.01和0.02时,结合图6的结果,

表 2 400 nm 单峰窄分布颗粒在不同噪声强度的模拟参数对比

Table 2 Comparison of simulation parameters of 400 nm single peak narrow distribution particles at different noise intensities

N'	W-Bayes				NNLS-W-Bayes				NNLS	
	d/nm	σ/nm	k	J_f	d/nm	σ/nm	k	J_f	d/nm	J_f
0.000 1	400.01	10.02	136	0.001 7	400.00	10.01	112	0.001 5	397	0.314 7
0.001	400.01	9.91	4421	0.014 6	400.13	9.83	916	0.017 7	398	0.361 2
0.006	400.10	10.822	17 920	0.065 0	400.39	11.30	1 228	0.068 8	407	0.590 0
0.01	650.30	89.55	N	2.534 5	400.91	9.91	1 521	0.286 2	414	1.098 5
0.02	1 123.6	31.71	N	2.250 8	396.30	6.44	2 129	0.737 1	430	1.633 2

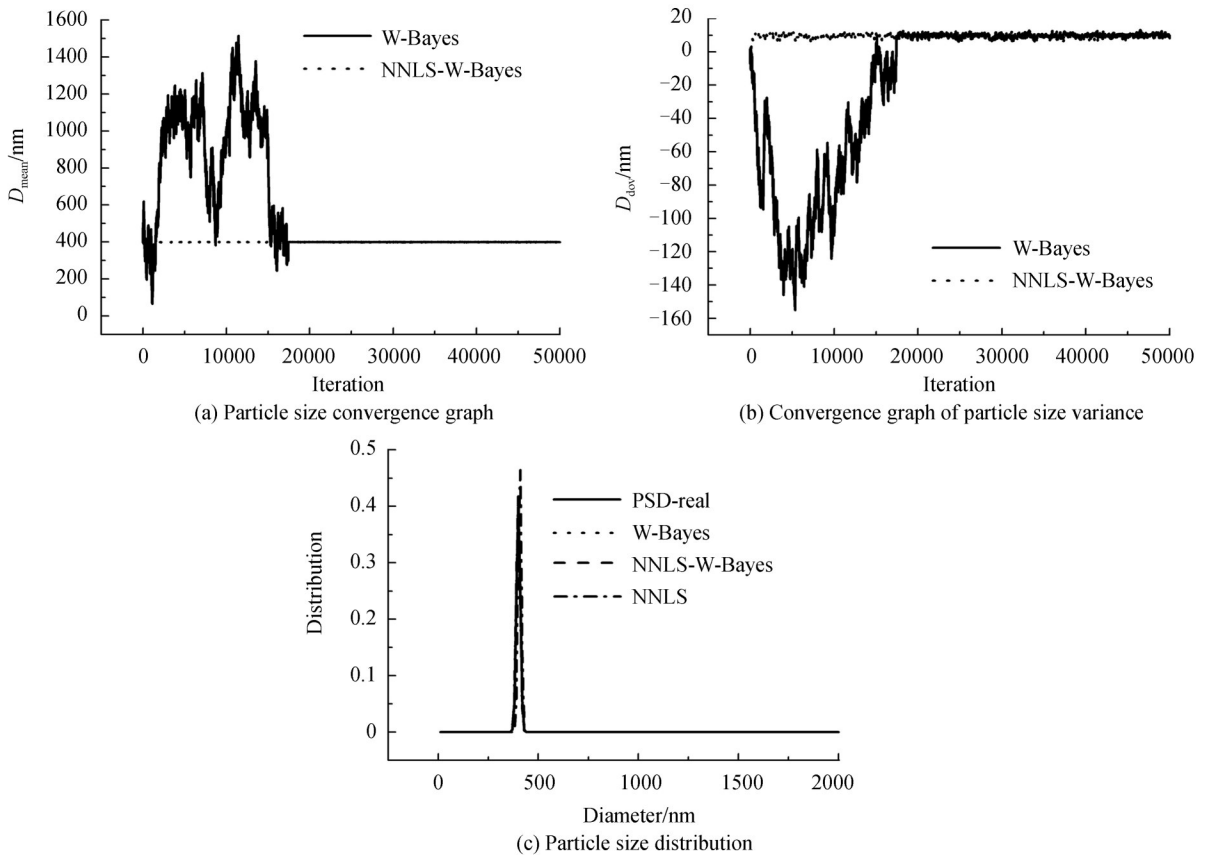
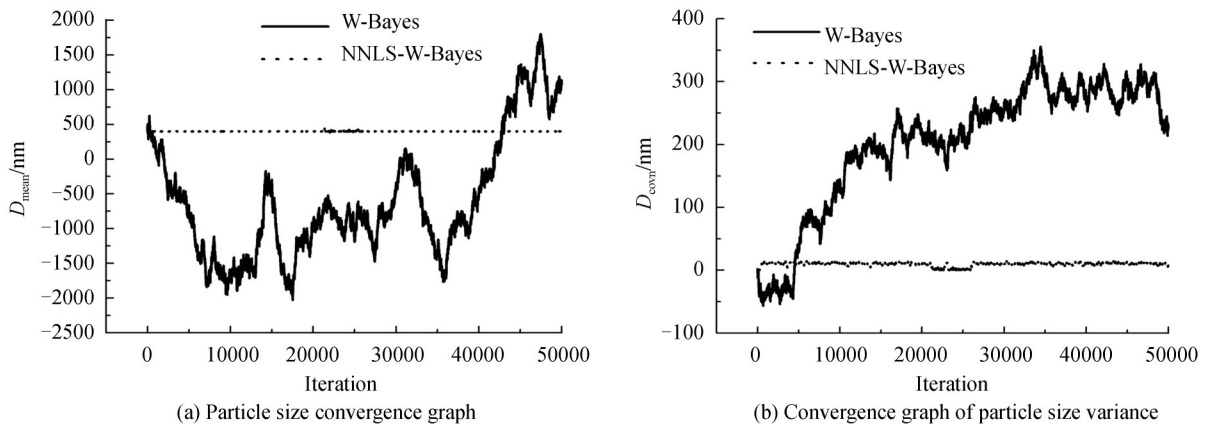


图 5 400 nm 单峰窄分布颗粒在 0.006 噪声强度的粒度分布反演结果及迭代收敛过程

Fig. 5 The inversion result of the particle size distribution of 400 nm single-peak narrowly distributed particles at 0.006 noise intensity and the iterative convergence process



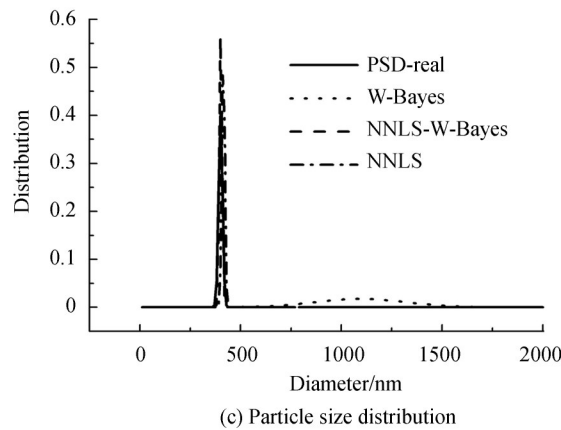


图6 400 nm单峰窄分布颗粒在0.01噪声强度的粒度分布反演结果及迭代收敛过程

Fig. 6 The inversion result of the particle size distribution of 400 nm single-peak narrowly distributed particles at 0.01 noise intensity and the iterative convergence process

可以看出 W-Bayes 算法已无法收敛到平稳结果,分布误差也高达 1.534 5 和 2.009 2,而 NNLS-W-Bayes 算法仍能快速收敛并且分布误差稳定在 0.737 1 以内.

对于单峰窄分布颗粒系统,随着噪声强度的增大,NNLS-W-Bayes 算法比 W-Bayes 算法收敛速度更快,最小二乘约束的作用也更加明显.噪声强度较小时(小于 0.000 1)NNLS-W-Bayes 算法和 W-Bayes 算法收敛速度相差不大.当噪声强度为 0.001 和 0.006 时,由图 5(a)~(c)的实验结果可以看到,NNLS-W-Bayes 算法相比于 W-Bayes 算法收敛速度明显加快,结合表 2 中的数据,收敛速度相比 W-Bayes 分别提升 4 倍和 14 倍.噪声强度为 0.01 和 0.02 时,结合图 6 可以看到 W-Bayes 算法已经无法收敛到平稳结果,而 NNLS-W-Bayes 算法仍旧能够很快收敛.

3.3 实验结果验证

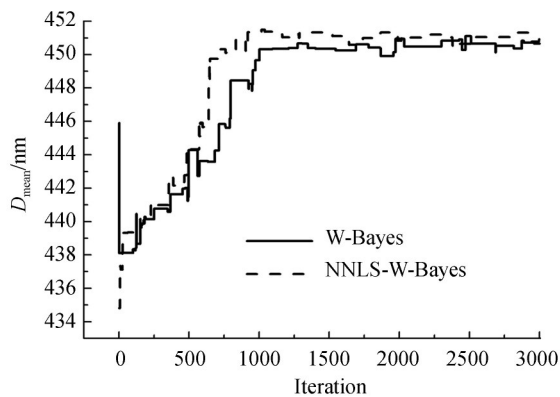
实验采用德国 BS-particle 公司生产的聚苯乙烯纳米颗粒标准样品 (Duke Scientific Corporation, 450 nm \pm 9 nm, standard deviation: 11 nm) 进行多角度动态光散射测量. He-Ne 激光器波长为 632.8 nm, 测量温度保持在 25 $^{\circ}$ C, 通道数 $M_r = 1000$, 总循环次数 $n = 3000$ 次, 散射角度 $\theta_r = 52^{\circ}, 70^{\circ}, 90^{\circ}, 99^{\circ}, 117^{\circ}, 133^{\circ}, 144^{\circ}$.

测量结束后用 W-Bayes、NNLS-W-Bayes、NNLS 三种算法对相关曲线进行反演,得到的结果如表 3 及图 7. 参数代表的意义与之前描述的相同,其中虚线代表加权贝叶斯算法的反演结果、点线代表非负最小二

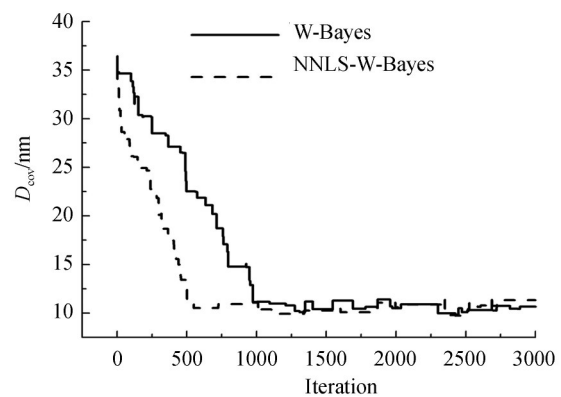
 表 3 (450 nm \pm 9 nm) 标准聚苯乙烯乳胶颗粒 MDLS 实验三种算法反演结果

 Table 3 (450 nm \pm 9 nm) Standard polystyrene latex particles MDLS experiment three algorithm inversion results

W-Bayes				NNLS-W-Bayes				NNLS	
d/nm	σ/nm	k	J_f	d/nm	σ/nm	k	J_f	d/nm	J_f
450.63	10.52	1 047	0.179 2	450.31	10.78	558	0.124 2	465	1.060 3



(a) Particle size convergence graph



(b) Convergence graph of particle size variance

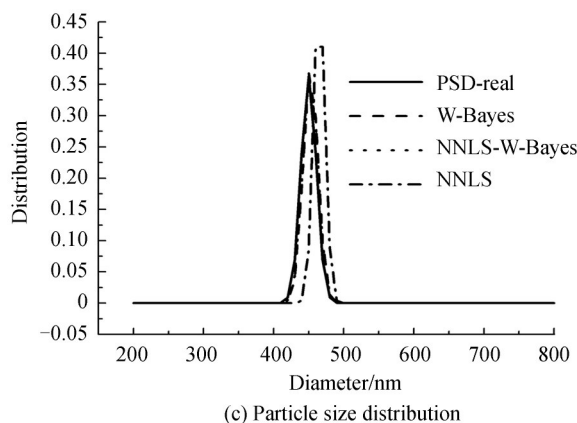


图7 (450 nm \pm 9 nm)标准聚苯乙烯乳胶颗粒 MDLS 实验三种算法反演结果及迭代收敛过程

Fig. 7 (450 nm \pm 9 nm) MDLS experiment of standard polystyrene latex particles three algorithm inversion results and iterative convergence process

乘约束的加权贝叶斯算法的反演结果、点划线代表非负最小二乘法的反演结果、实线代表“粒径分布的真实值”。

由表3及图7(a)可知,W-Bayes算法和NNLS-W-Bayes算法都能准确地反演出峰值和分布宽度,而单纯的NNLS算法反演的结果偏差较大,说明加权贝叶斯算法反演准确性高,且采用NNLS约束时,不会影响其准确性.由图7(b)、(c)可知,NNLS-W-Bayes算法相比于传统的W-Bayes算法具有更快的收敛速度.NNLS-W-Bayes算法迭代收敛仅需558次,W-Bayes迭代收敛需1047次,收敛速度同比提升2倍.

4 结论

本文研究了非负最小二乘法约束的加权贝叶斯算法在多角度动态光散射法测量单峰颗粒体系粒度分布的应用.通过将非负最小二乘法的运算结果作为先验初值,并且基于其经验误差限定迭代范围,提升算法的抗噪能力和迭代速度.对不同分布宽度的单峰颗粒系统在不同噪声下进行数据模拟,发现无论是宽分布还是窄分布的单峰颗粒系统,非负最小二乘约束的加权贝叶斯算法都可以显著提升迭代收敛速度和抗噪性能,且不影响其准确性.单峰宽分布颗粒系统反演收敛速度相比传统贝叶斯算法最大提升8倍以上,分布误差保证在0.0709以内;单峰窄分布颗粒系统反演收敛速度最大提升14倍以上,分布误差保证在0.7371以内.实验结果也证明了本文提出的算法能很好地应用于多角度动态光散射的粒度分析.本文工作可为加权贝叶斯反演算法复杂颗粒系粒度反演提供理论及实验依据.

参考文献

- [1] XU Ya-nan, SHEN Jin, THOMAS J C, *et al.* Multi-angle dynamic light scattering analysis based on successive updating of the angular weighting[J]. *Optics Express*, 2019, **27**(15): 20914-21927
- [2] GAO Ming-liang, WANG Xue-min, SHEN Jin, *et al.* Influence path of angular error on multiangle dynamic light scattering measurement[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2017, **46**(10): 131-141.
高明亮,王雪敏,申晋,等.多角度动态光散射角度误差影响测量的途径分析[J].光子学报,2017,**46**(10):131-141.
- [3] WANG Xue-min, SHEN Jin, XU Ya-nan, *et al.* Effect of angular error on weighting coefficient in multiangle dynamic light scattering[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2018, **47**(10): 1017004.
- [4] KATO H, NAKAMURA A, TAKAHASHI K, *et al.* Accurate size and size-distribution determination of polystyrene latex nanoparticles in aqueous medium using dynamic light scattering and asymmetrical flow field flow fractionation with multi-angle light scattering[J]. *Nanomaterials*, 2015, **2**(1): 15-30.
- [5] ANSARI R, NYEO S L. Submicron particle size distributions by dynamic light scattering with non-negative least-squares algorithm[J]. *Chinese Journal of Physics*, 2012, **20**(3): 459-477.
- [6] WANG Ya-jing, YUAN Xi, SHEN Jin, *et al.* Inversion of Tikhonov and truncated singular value decomposition regularization for noisy dynamic light scattering data [J]. *Optical Precision Engineering*, 2018, **26**(9): 2270-2280.
王雅静,袁曦,申晋,等.噪声动态光散射数据Tikhonov与截断奇异值正则化反演[J].光学精密工程,2018,**26**(9):2270-2280.

- [7] YU Lei-shou, YANG Guan-ling, HE Zhen-jiang, *et al.* Iterative CONTIN algorithm for particle sizing in dynamic light scattering[J]. *Optoelectronic Engineering*, 2006, **33**(8): 64-69.
喻雷寿,杨冠玲,何振江,等.用于动态光散射颗粒测量的迭代CONTIN算法[J].光电工程,2006,**33**(8):64-69.
- [8] HAN Qiu-yan, SHEN Jin, SHUN Xian-ming, *et al.* PCS particle size inversion method based on Tikhonov canonical parameter posterior selection strategy[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2009, **38**(11): 2917-2926.
韩秋燕,申晋,孙贤明,等.基于Tikhonov正则参数后验选择策略的PCS颗粒粒度反演方法[J].光子学报,2009,**38**(11): 2917-2926.
- [9] SCOTTI A, LIU W, HERMAN E S, *et al.* The CONTIN algorithm and its application to determine the size distribution of microgel suspensions.[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2015, **142**(23):4921686.
- [10] XIU Wen-zheng, SHEN Jin, XU Min, *et al.* Complex penalty regularization inversion for dynamic light scattering measurement[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, **47**(1): 139-154.
修文正,申晋,徐敏,等.动态光散射测量的复惩罚正则化反演[J].光子学报,2018,**47**(1):139-154.
- [11] GAO Shan-shan, SHEN Jin, THOMAS J, *et al.* Analysis of noisy multi-angle dynamic light scattering data[J]. *Applied Optics*, 2014, **53**(26): 6001-6007.
- [12] NYEO S L, ANSARI R. Data inversion for dynamic light scattering using fisher information[J]. *Laser Physics*, 2014, **25**(7): 65-67.
- [13] GUGLIOTTA L, STEGMAY E. A neural network model for estimating the particle size distribution of dilute latex from multiangle dynamic light scattering measurements[J]. *Particle Systems Characterization*, 2009, **26**(1): 41-52.
- [14] LIU Ling, CHEN Miao, HAN Peng, *et al.* Multi-angle dynamic light scattering weighted Bayesian inversion algorithm [J]. *Computational Physics*, 2019, **36**(6): 673-681.
刘玲,陈淼,韩鹏,等.多角度动态光散射加权贝叶斯反演算法[J].计算物理,2019,**36**(6):673-681.
- [15] WANG Ya-jing, HUANG Yu, SHEN Jin, *et al.* Inhibition effect of angle weighting in signal noise in dynamic light scattering[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2020, **28**(4): 808-816.
- [16] NAIIM M, BOUALEM A, FERRE C, *et al.* Multi-angle dynamic light scattering for the improvement of multimodal particle size distribution measurements[J]. *Soft Matter*, 2015, **11**(1): 28-32.
- [17] HUANG Yu, SHEN Jin, XU Min, *et al.* Multi-angle dynamic light scattering compound angle weighting method based on Mie scattered light intensity[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, **47**(4): 148-156.
黄钰,申晋,徐敏,等.基于Mie散射光强的多角度动态光散射复合角度加权方法[J].光子学报,2018,**47**(4):148-156.
- [18] LI Yun-yan, YAN Da, MA Gui-qiu, *et al.* Application of mie light scattering to the morphological development of polypropylene/polystyrene blends. I. Method for the determination of mie scattering [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, **116**(4): 1933-1939.
- [19] FRANKS K, KESTEN V, BRAUN A, *et al.* Non-equivalence of different evaluation algorithms to derive mean particle size from dynamic light scattering data[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2019, **21**: 195.
- [20] NAIIM M, BOUALEM A, FERRE C, *et al.* Multiangle dynamic light scattering for the improvement of multimodal particle size distribution measurements[J]. *Soft Matter*, 2015, **11**(1): 28-32.
- [21] CLEMENTI L A, VEGA J R, GUGLIATTA L M, *et al.* 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.
- [22] MOTA C A A, ORLANDE H R B, CARVALHO M O M, *et al.* Bayesian estimation of temperature-dependent thermophysical properties and transient boundary heat flux[J]. *Heat Transfer Engineering*, 2010, **31**(7): 570-580.
- [23] XUE Min, SHEN Jin, ZHU Xin-jun, *et al.* The influence of angle combination on multi-angle dynamic light scattering measurement[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2016, **45**(8): 19-27.
雪敏,申晋,朱新军,等.角度组合对多角度动态光散射测量的影响[J].光子学报,2016,**45**(8):19-27.