

引用格式: LIU Yuexin, LIU Wei, JIA Hongyan, et al. Optimal Selection of Correlation Function Fitting Window in Bimodal Particle Size Inversion by Dynamic Light Scattering[J]. Acta Photonica Sinica, 2023, 52(6):0629001

刘悦欣,刘伟,贾宏燕,等. 动态光散射双峰粒度反演中相关函数拟合窗口的优化选择[J]. 光子学报, 2023, 52(6):0629001

动态光散射双峰粒度反演中相关函数拟合窗口的优化选择

刘悦欣,刘伟,贾宏燕,陈纪舟,王雅静,申晋

(山东理工大学 电气与电子工程学院, 淄博 255049)

摘 要:利用双峰颗粒样品相关函数的相对衰减特性,提出基于衰减特性的长延时相关函数相继提取法。该方法分别定义小颗粒相关函数拟合窗口的起始点,间隔点和大颗粒相关函数拟合窗口的终止点。首先,将间隔点定义为相对衰减特性极小值对应的延迟时间;其次,以间隔点为界,根据相对衰减特性图纵坐标最大值与其他纵坐标值的比例关系,确定小颗粒相关函数拟合窗口的起始点与大颗粒相关函数拟合窗口的终止点。以此三个参考点作为相关函数拟合窗口的选取准则,对拟合窗口进行优化选择,减小窗口选择的盲目性,从而提高粒度反演结果的准确性。模拟数据与实验数据表明,改进的优化算法反演结果显著降低了颗粒粒径相对误差、峰值位置相对误差以及相关函数均方根误差,提出的基于衰减特性的长延时相关函数相继提取法优于传统长延时相关函数相关提取法。

关键词:动态光散射;相关函数;拟合窗口选择;相继提取法;颗粒粒度;反演算法

中图分类号:O439

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20235206.0629001

0 引言

动态光散射法是测量悬浮液中亚微米及纳米颗粒粒度的常用方法,广泛应用于科研、医疗、工业生产等领域^[1]。做无规则布朗运动的悬浮颗粒会引起散射光强随时间的涨落,动态光散射法是通过探测某固定散射角下随时间变化的散射光强,计算得到光强自相关函数,再进行反演得到颗粒粒径及其分布。

由相关函数求解颗粒粒度的计算过程需要反演第一类Fredholm积分方程,属于不适定病态问题。目前常见反演算法,如指数采样法^[2]、非负最小二乘截断奇异值分解法^[3]、双指数算法^[4-5]、Tikhonov正则化反演算法^[6-8]等,对于双峰颗粒样品反演的粒度误差较大。2004年,岳成凤等^[9]分析了光强自相关曲线衰减速率的物理意义。2018年,黄钰等^[10]分析自相关函数不同衰减时段粒度信息分布差异,提出基于核矩阵扩展的动态光散射截断奇异值分解反演算法,得到更加精确的双峰反演结果。2020年,CHANDRAN P L等^[11]提出长延时相关函数相继提取法(Sequential Extraction of Late Exponentials, SELE),通过选择相关函数长延时对应的数据拟合窗口,以提取大颗粒对应的相关函数,从原始相关曲线中去除该相关函数,并用剩余部分重复该过程,直至提取所有颗粒对应的相关函数,以反演多峰粒度分布。该方法的关键在于数据拟合窗口的选择,选择不同的拟合窗口会造成反演结果较大的偏差。

基于上述文章的分析思路,将相关曲线衰减速率的分析以及不同衰减时段颗粒信息分布差异与传统SELE法结合,本文提出基于衰减特性的长延时相关函数相继提取法(Attenuation Characteristics Sequential Extraction of Late Exponentials, ACSELE)。该方法提出利用双峰相关函数的衰减特性,优化选择相关函数拟合窗口,将双指数相关函数依次分离为单指数相关函数再进行反演,以避免双峰颗粒体系粒度反演的不

基金项目:山东省自然科学基金(No. ZR2020MF124)

第一作者:刘悦欣,790199493@qq.com

通讯作者:刘伟,weike@sdu.edu.cn

收稿日期:2023-01-04;录用日期:2023-02-09

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

适定问题,准确获得双峰颗粒体系的粒度分布。

1 长延时相关函数相继提取法

当激光束聚焦到悬浮液中时,光会向各个方向散射。由于粒子的布朗运动,在固定角度上可以观察到光强随时间的波动。散射光信号的波动中包含有待测颗粒的粒径信息。

在高斯光场中,西格特关系式将归一化的光强自相关函数 $g_2(\tau)$ 和归一化的电场自相关函数 $g_1(\tau)$ 联系起来

$$g_2(\tau) = B + \beta [g_1(\tau)]^2 \quad (1)$$

式中, B 称为基线, $\beta(\leq 1)$ 为散射光场的相干度。

电场相关函数 $g_1(\tau)$ 是按指数规律衰减的函数

$$g_1(\tau) = C \exp(-\Gamma\tau) \quad (2)$$

式中, C 是系数,与散射体内颗粒数量有关, Γ 是衰减线宽,与粒径的关系由Stoks-Einstein公式给出

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

式中, $q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$ 为散射波矢量, $D = \frac{k_B T}{3\pi\eta d}$ 为粒子的平移扩散系数, k_B 是玻尔兹曼常数, T 为绝对温度, η 为分散介质的粘度,为当量球形颗粒的流体力学直径。

由式(3)可知,衰减线宽的变化与颗粒粒径紧密相关,被测颗粒粒径小,则布朗运动剧烈,光强信号起伏涨落快;反之,则光强信号起伏涨落慢,将式(2)重写为式(4)的形式^[12-13]

$$g_1(\tau) = C e^{-(\Gamma\tau)^\gamma} \quad (4)$$

式中, γ 是扩散系数 Γ 的多分散性,对于单分散颗粒体系,其值约为1,对于多分散颗粒体系,其值最小减至0.5。

对于悬浮液中的颗粒分布为双峰或多峰时,电场相关函数是多个单指数函数之和

$$g_1(\tau) = \sum_{i=1}^N C_i e^{-(\Gamma_i\tau)^{\gamma_i}} \quad (5)$$

当悬浮液中只含有单分散颗粒时,可以直接通过式(2)所示的电场自相关函数 $g_1(\tau)$,提取衰减线宽。然而,当悬浮液中的颗粒分布为双峰,即电场自相关函数呈现式(5)的形式时,求解双峰分布颗粒的衰减线宽成为不适定问题。双指数方程的反演呈现出病态性,但单指数方程的反演则会降低病态性,本文将双指数方程的反演转化为单指数方程的反演。

对双峰(多峰)分布颗粒的相关函数进行分析,将式(1)重新写为

$$H(\tau) = [g_2(\tau) - B]^{0.5} = \alpha g_1(\tau) \quad (6)$$

$$H(\tau) = \sum_{i=1}^n c_i e^{-(\Gamma_i\tau)^{\gamma_i}} \quad (7)$$

式中,系数 c_i 与 C_i 相关,并按 α 进行缩放。相继提取出式(7)的多个指数部分中的衰减线宽,是拟合出双峰颗粒体系中单分散颗粒相关函数的核心。

式(7)单指数形式的幂级数展开式为

$$H(\tau) = c \left(1 - (\Gamma\tau)^\gamma + \frac{(\Gamma\tau)^{2\gamma}}{2!} - \frac{(\Gamma\tau)^{3\gamma}}{3!} + \frac{(\Gamma\tau)^{4\gamma}}{4!} - \frac{(\Gamma\tau)^{5\gamma}}{5!} + \dots \right) \quad (8)$$

设 $x = \tau^\gamma$,则将式(8)重写为

$$H(x) = w(0) - w(1)x + w(2)x^2 - w(3)x^3 + w(4)x^4 - w(5)x^5 + \dots \quad (9)$$

式中, w 是系数。不同颗粒对应电场自相关函数曲线表现出不同的衰减速率。对于单分散颗粒而言,颗粒粒径越小,粒子的布朗运动越剧烈,相关函数下降越快,随着延迟时间的增大,小粒径颗粒的相关函数衰减至基线附近,而此时大粒径颗粒的相关函数还未衰减至零,如图1所示。多分散颗粒系相关函数 $H(\tau)$ 中的指数部分含有多种衰减线宽,为多个单指数部分之和。选取相关曲线长延时的一部分作为相关函数拟合窗口,首先提取出大颗粒对应的相关函数,再反演得到大颗粒的衰减线宽。从原相关函数中去除大颗粒对应

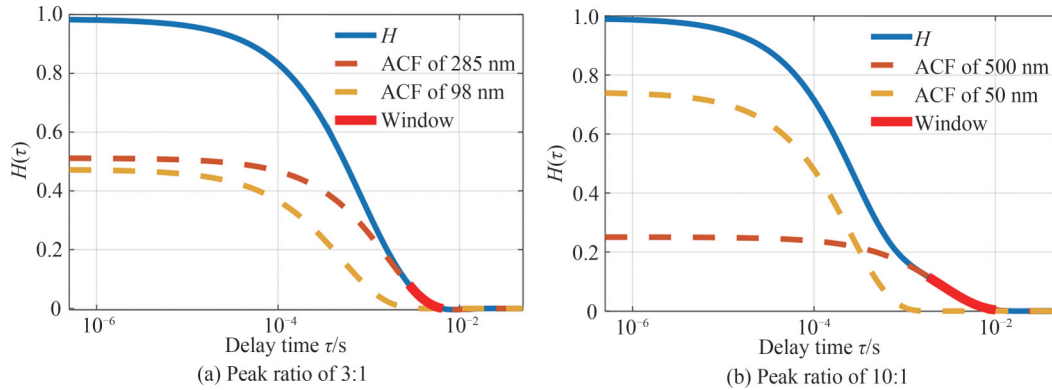


图1 双峰分布颗粒体系对应的长延时相关函数相继提取法示例

Fig.1 Example of sequential extraction of late exponentials method corresponding to bimodal particle systems

的相关函数,再从余下相关函数中选取长延时部分作为拟合窗口,提取小颗粒对应的相关函数,再拟合出衰减线宽。对于多峰颗粒,以此类推,依次提取出每种颗粒对应的相关函数,最后拟合衰减线宽。

图1中 Window 表示提取样品中大粒径颗粒单一指数部分相关函数拟合窗口,在大颗粒相关函数曲线与小颗粒相关函数曲线互相不重合的长延时区域选取拟合窗口。对于峰值比小的双峰颗粒,拟合窗口选择区域范围窄,如图1(a)所示。只有对于峰值比大的双峰分布颗粒系,两种颗粒粒径足够分离时,电场相关函数曲线才有明显的分段,相关函数拟合窗口的选择区域范围宽,如图1(b)所示。

2 相关函数拟合窗口的优化选择

2.1 双峰颗粒相关函数的相对衰减特性

由式(6)可知,电场相关函数 $H(\tau)$ 与光强自相关函数 $g_2(\tau)$ 、电场自相关函数 $g_1(\tau)$ 紧密相关,对相关函数衰减率进行分析是提取式(7)指数部分中衰减线宽的关键。对 $H(\tau)$ 求导,得到相关函数的衰减特性,如图2所示,相关函数的衰减速率在不同延迟时间是不同的,在初始延迟时间段,衰减速率很小,随着延迟时间的增大,衰减速率加快,到长延迟时段,衰减速率又逐渐趋于零。单峰与峰值比小的双峰颗粒相关函数衰减特性曲线呈现相同的增减趋势,但达到最大衰减速率的延迟时刻不同,两者难以区分,如图2(a)和图2(b)所示。而峰值比大的双峰颗粒,衰减特性曲线会出现明显的两个峰,如图2(c)所示。

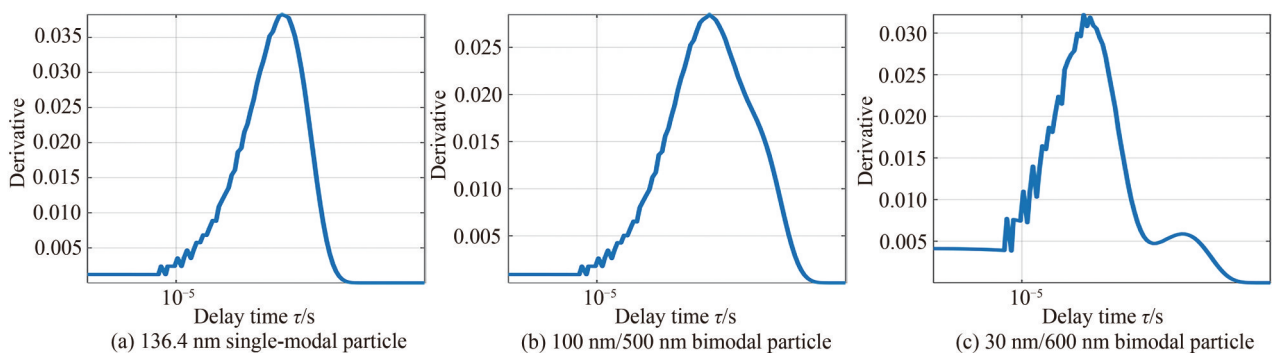


图2 由电场相关函数 $H(\tau)$ 求导得出的相关函数衰减特性

Fig.2 Attenuation characteristics of the correlation function derived from the electric field correlation function $H(\tau)$

选取六组不同颗粒粒径的模拟电场相关函数 $H(\tau)$,前三组模拟双峰数值:95 nm/285 nm, 100 nm/400 nm, 105 nm/630 nm, 等效平均粒径为140.9 nm;后三组模拟双峰数值:48 nm/144 nm, 50 nm/200 nm, 50 nm/300 nm, 等效平均粒径为70.6 nm,对应的相关函数见图3(a)和图4(a)。等效平均粒径重构电场相关函数与峰值比较近的三组电场相关函数的衰减速率有明显差别,如图3(b),图4(b)所示,图中 Reconstitution 表示通过等效平均粒径重构的电场相关曲线。

将电场相关函数 $H(\tau)$ 的导数与等效平均粒径重构电场相关函数导数之间的差值绝对值定义为相关函

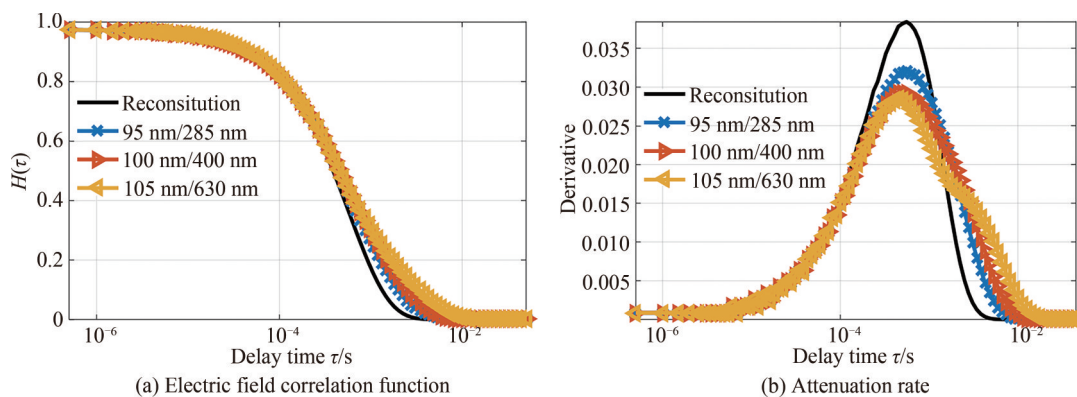


图3 140.9 nm 等效平均粒径的电场相关函数和相关函数衰减速率

Fig.3 Electric field correlation function and attenuation rate of correlation function for 140.9 nm equivalent mean particle size

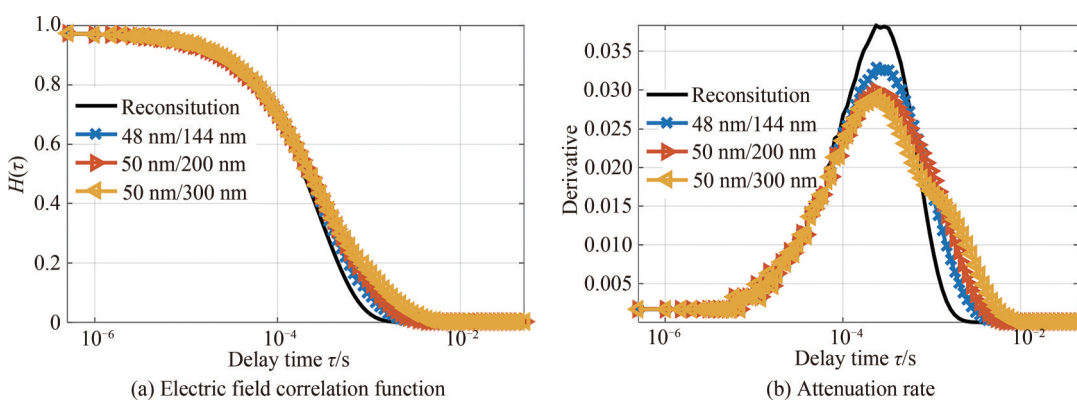


图4 70.6 nm 等效平均粒径的电场相关函数和相关函数衰减速率

Fig.4 Electric field correlation function and attenuation rate of correlation function for 70.6 nm equivalent mean particle size

数的相对衰减特性(H-Relative attenuation characteristics, H-RAC),如图5所示,则容易看出,双峰颗粒相关函数的H-RAC有明显的分段。对于峰值比分别为1:3、1:4、1:6的三组数据,相对衰减特性呈现相同的增减趋势,峰值比越大,相关函数的相对衰减特性越明显。

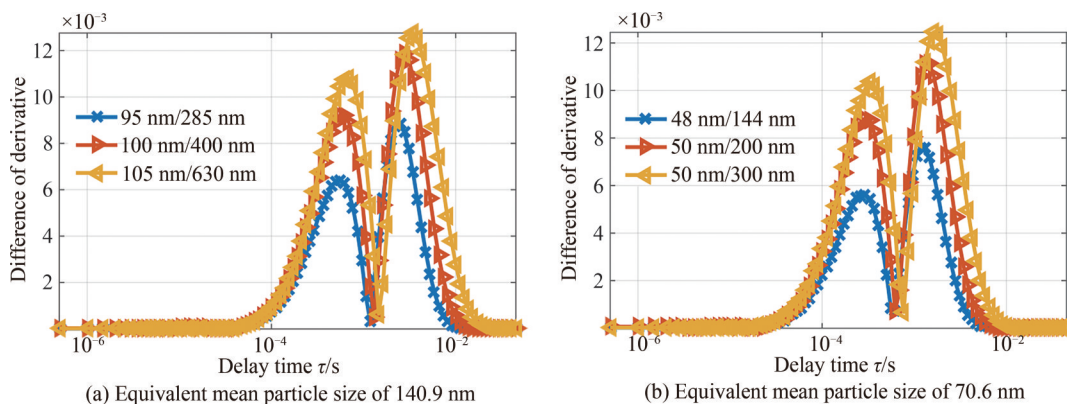


图5 双峰颗粒相关函数相对衰减特性图

Fig.5 Bimodal particle correlation function relative attenuation characteristics plots

用传统 SELE 方法进行计算,依次提取相关函数的过程如下。对于 95 nm/285 nm 双峰颗粒,使用 SELE 方法提取的相关函数如图6和图7所示,计算结果如表1所示。图6、图7中 H , Window1, ACF1, Remaining H , Window2, ACF2 分别表示双峰颗粒的相关函数,大颗粒相关函数拟合窗口,提取的大颗粒相关函数,原相关函数去除大颗粒相关函数后的相关函数,小颗粒相关函数拟合窗口,提取的小颗粒相关函数。

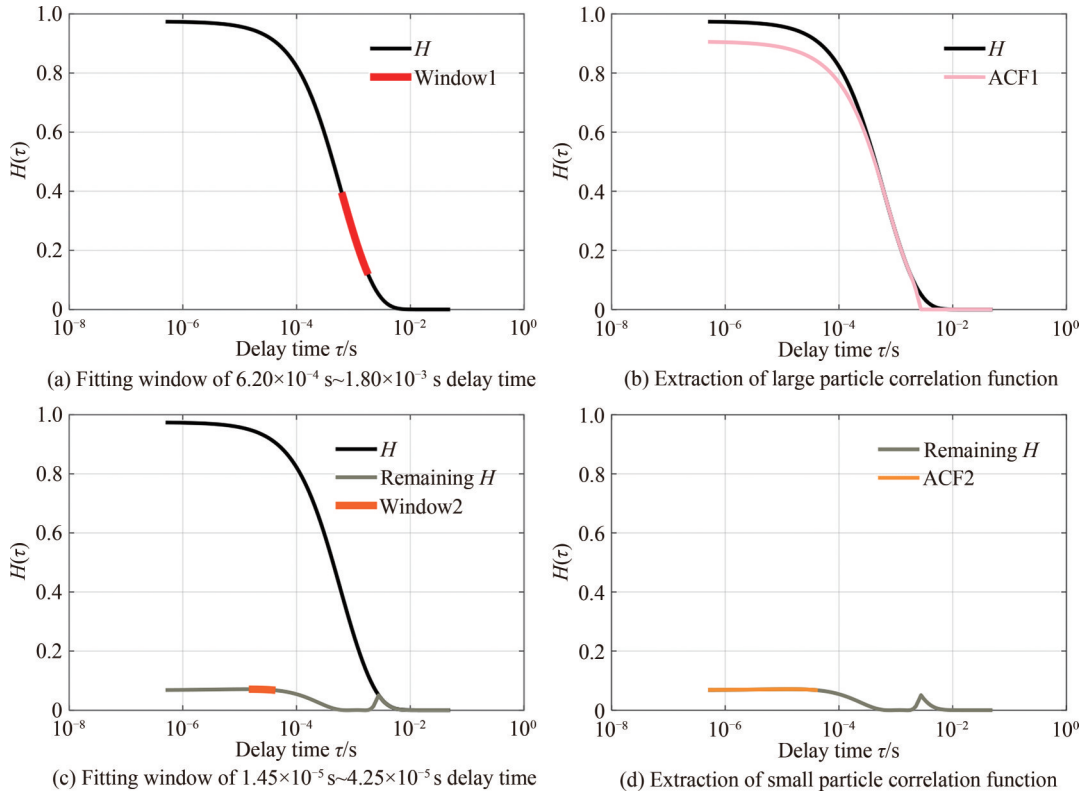


图6 第一种拟合窗口下SELE方法对95 nm/285 nm双峰相关函数提取结果

Fig.6 Extraction results of 95 nm/285 nm bimodal correlation function by SELE method under the first fitting window

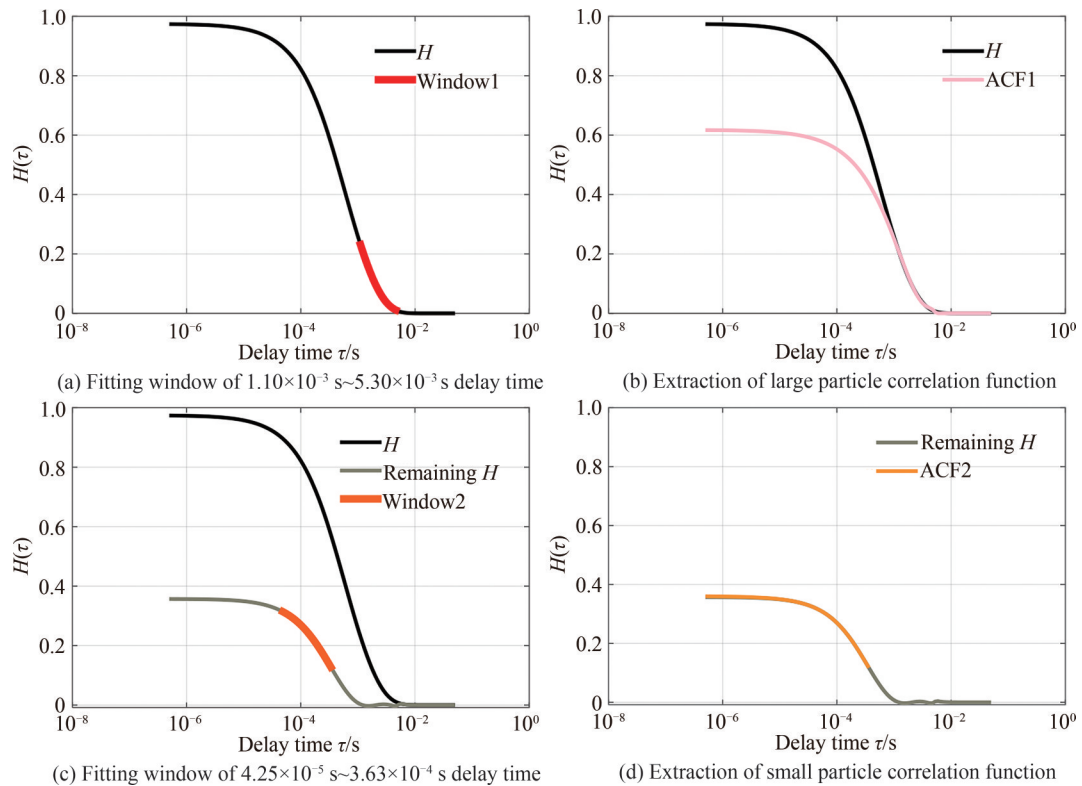


图7 第二种拟合窗口下SELE方法对95 nm/285 nm双峰颗粒相关函数提取结果

Fig.7 Extraction results of 95 nm/285 nm bimodal particle correlation function by SELE method under the second fitting window

下面依次提取大粒子和小粒子相关函数,在长延时部分选取一个相关函数拟合窗口,如图6(a)、(c)和图7(a)、(c),使用幂级数展开法将数据拟合为等式9中的形式,提取出的大颗粒相关函数如图6(b)和图7(b)所

表1 使用SELE方法对模拟双峰相关函数计算的结果
Table 1 Results of the simulated bimodal correlation function calculation using SELE method

$D_{\text{mean}}/$ nm	$D_{\text{max}}/$ nm	$D_{\text{min}}/$ nm	$D_1/$ nm	$D_2/$ nm	$E_{\text{dd1}}/$ %	$E_{\text{dd2}}/$ %	$D_{\text{peak1}}/$ nm	$D_{\text{peak2}}/$ nm	$E_{\text{pp1}}/$ %	$E_{\text{pp2}}/$ %	V_{rms}	Window1	Window2
			134.8	4.5	52.6	95.2	187.3	3.5	34.2	96.3	0.104	$3.63 \times 10^{-4}; 1.10 \times 10^{-3}$	$4.25 \times 10^{-5}; 1.245 \times 10^{-4}$
	285.0	95.0	159.1	78.5	44.1	17.3	231.0	1000.0	18.9	95.2	0.122	$6.20 \times 10^{-4}; 1.80 \times 10^{-3}$	$1.45 \times 10^{-5}; 4.25 \times 10^{-5}$
			250.8	85.4	11.9	10.0	265.6	70.5	6.8	25.7	0.277	$1.10 \times 10^{-3}; 5.30 \times 10^{-3}$	$4.25 \times 10^{-5}; 3.63 \times 10^{-4}$
			365.0	94.1	8.7	5.8	376.4	75.6	5.8	24.3	0.306	$1.10 \times 10^{-3}; 9.00 \times 10^{-3}$	$1.45 \times 10^{-5}; 3.63 \times 10^{-4}$
140.9	400.0	100.0	465.8	100.6	16.4	0.6	464.1	81.1	16.0	18.8	0.361	$1.10 \times 10^{-3}; 1.54 \times 10^{-2}$	$4.25 \times 10^{-5}; 3.63 \times 10^{-4}$
			404.9	99.1	1.2	0.8	432.8	93.2	8.2	6.7	0.524	$1.80 \times 10^{-3}; 9.00 \times 10^{-3}$	$1.245 \times 10^{-4}; 6.20 \times 10^{-6}$
			517.1	101.7	17.9	3.0	600.5	86.9	4.6	17.1	0.349	$1.80 \times 10^{-3}; 9.00 \times 10^{-3}$	$1.45 \times 10^{-5}; 3.63 \times 10^{-4}$
630.0	105.0		570.6	108.5	9.4	3.3	705.4	86.9	11.9	17.1	0.380	$3.10 \times 10^{-3}; 9.00 \times 10^{-3}$	$4.25 \times 10^{-5}; 3.63 \times 10^{-4}$
			702.0	111.4	11.4	6.1	811.1	100.0	28.7	4.7	0.519	$3.10 \times 10^{-3}; 1.71 \times 10^{-2}$	$7.30 \times 10^{-5}; 5.57 \times 10^{-4}$
			156.5	52.0	8.7	8.4	162.9	49.7	13.1	3.6	0.222	$1.10 \times 10^{-3}; 3.10 \times 10^{-3}$	$1.45 \times 10^{-5}; 3.63 \times 10^{-4}$
144.0	48.0		95.6	42.8	33.6	10.7	114.9	32.7	20.1	31.7	0.213	$3.63 \times 10^{-4}; 1.60 \times 10^{-3}$	$4.25 \times 10^{-5}; 1.245 \times 10^{-4}$
			137.9	46.6	4.2	2.9	141.7	40.3	1.5	15.9	0.354	$6.20 \times 10^{-4}; 3.10 \times 10^{-3}$	$4.25 \times 10^{-5}; 2.125 \times 10^{-4}$
			180.3	50.5	9.8	1.0	215.4	46.4	7.7	7.1	0.459	$1.10 \times 10^{-3}; 3.10 \times 10^{-3}$	$1.45 \times 10^{-5}; 3.63 \times 10^{-4}$
70.6	200.0	50.0	239.2	58.4	19.6	16.9	247.7	53.3	23.8	6.7	0.612	$1.80 \times 10^{-3}; 4.70 \times 10^{-3}$	$4.25 \times 10^{-5}; 4.04 \times 10^{-4}$
			221.2	54.0	10.6	8.0	231.0	46.4	15.5	7.1	0.458	$1.10 \times 10^{-3}; 5.30 \times 10^{-3}$	$7.30 \times 10^{-5}; 2.125 \times 10^{-4}$
			235.4	45.9	21.5	8.0	284.8	40.3	5.0	19.2	0.130	$1.10 \times 10^{-3}; 3.10 \times 10^{-3}$	$1.45 \times 10^{-5}; 2.125 \times 10^{-4}$
300.0	50.0		289.5	48.6	3.4	2.6	327.4	46.4	9.1	7.1	0.066	$1.80 \times 10^{-3}; 4.70 \times 10^{-3}$	$4.25 \times 10^{-5}; 4.04 \times 10^{-4}$
			272.1	46.9	9.2	6.1	305.3	46.4	1.8	7.1	0.059	$1.10 \times 10^{-3}; 5.30 \times 10^{-3}$	$4.25 \times 10^{-5}; 3.63 \times 10^{-4}$

示,从原相关函数中去除大颗粒相关函数,以提取小颗粒对应的相关函数。

表1中 D_{mean} 为等效平均粒径, D_{max} 为已知大颗粒粒径, D_{min} 为已知小颗粒粒径, D_{peak} 为正则化反演得到的粒度分布峰值位置,Window为相关函数拟合窗口的延迟时段。为了评价SELE方法计算结果的准确性,本文定义了三个评价指标:颗粒粒径相对误差(E_{dd}),峰值位置相对误差(E_{pp}),相关函数均方根误差(V_{rms})。式中 H_{fitting} 表示提取大颗粒及小颗粒的相关函数总和,下标meas和true分别表示计算得到的数值与已知颗粒的数值。 D_1 和 D_2 , E_{dd1} 和 E_{dd2} , D_{peak1} 和 D_{peak2} , E_{pp1} 和 E_{pp2} ,Window1和Window2分别对应模拟大颗粒及小颗粒的相关数据。

$$E_{\text{dd}} = \left| \frac{(D_{\text{meas}} - D_{\text{true}})}{D_{\text{true}}} \right| \times 100\% \quad (10)$$

$$E_{\text{pp}} = \left| \frac{(D_{\text{peak meas}} - D_{\text{peak true}})}{D_{\text{peak true}}} \right| \times 100\% \quad (11)$$

$$V_{\text{rms}} = \left| \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M [H_{\text{fitting}}(\tau_i) - H_{\text{true}}(\tau_i)]^2 \right| \quad (12)$$

式中, M 是相关函数通道数。

对于95 nm/285 nm模拟双峰数据,当大颗粒相关函数拟合窗口选择为 6.20×10^{-4} s~ 1.80×10^{-3} s延迟时段,小颗粒相关函数拟合窗口选择为 1.45×10^{-5} s~ 4.25×10^{-5} s延迟时段,如图6所示,反演得到的大颗粒粒径为159.1 nm,小颗粒粒径为78.5 nm,颗粒粒径相对误差较大,分别为44.1%、17.3%,用提取的相关函数分别进行Tikhonov正则化^[14-15]反演得到的大颗粒峰值为231.0 nm,小颗粒峰值为1000.0 nm,峰值位置相对误差严重偏离真实值,分别为18.9%、95.2%。但当选择大颗粒相关函数拟合窗口为 1.10×10^{-3} s~ 5.30×10^{-3} s延迟时段,小颗粒相关函数拟合窗口选择为 4.25×10^{-5} s~ 3.63×10^{-4} s延迟时段时,如图7所示,用SELE方法反演得到的颗粒粒径相对误差、峰值位置相对误差显著减小。大颗粒、小颗粒的颗粒粒径相对误差减小到11.9%、10.0%,与第一种相关函数拟合窗口(图6)相比减小了32.2%和7.3%,峰值相对误差相对误差严重偏离真实值,分别为6.8%和25.7%,减小了12.1%和69.5%。

可见,粒子反演结果的准确性与相关函数拟合窗口的选择密切相关。由表1所示,其中对于95 nm/285 nm

模拟双峰数据,大颗粒的颗粒粒径相对误差最大为52.6%,最小为11.9%,相差40.7%,小颗粒的颗粒粒径相对误差最大为95.2%,最小为10.0%,相差85.2%;大颗粒峰值位置相对误差最大为34.2%,最小为6.8%,相差27.4%,小颗粒峰值位置相对误差最大为96.3%,最小为25.7%,相差70.6%;相关函数均方根误差最大为0.277,最小为0.104,相差62.4%。又如100 nm/400 nm模拟双峰数据,大颗粒的颗粒粒径相对误差最大为16.4%,最小为1.2%,相差15.2%;小颗粒的颗粒粒径相对误差最大为5.8%,最小为0.6%,相差5.2%;大颗粒峰值位置相对误差最大为16.0%,最小为5.8%,相差10.2%,小颗粒峰值位置相对误差最大为24.3%,最小为6.7%,相差17.6%;相关函数均方根误差最大为0.524,最小为0.306,相差41.6%。综上所述,为了提高反演结果的准确性,有必要充分分析双峰粒子相关函数的相对衰减特性,从而更好地确定相关函数拟合窗口的选择范围。

2.2 相关函数拟合窗口的优化选择

依据双峰颗粒相关函数相对衰减特性(H-RAC)图,确定相关函数拟合窗口的位置。定义 T_j 为H-RAC图横坐标对应延迟时间,变量 j 的取值范围为 $j=1, 2, 3, \dots, M$, Y_j 为H-RAC图的纵坐标值。将大、小颗粒相关函数拟合窗口的间隔点 T_i 定义为 Y_j 极小值点对应的延迟时间,该间隔点 T_i 为大颗粒相关函数拟合窗口的起始点, T_{i-1} 为小颗粒相关函数拟合窗口的终止点。

为了尽可能利用双峰颗粒相关函数的信息,选择小颗粒相关函数拟合窗口的起始点 T_s 为 T_{i-1} 前非0 Y_j 对应的最小延迟时间;大颗粒相关函数拟合窗口的终止点 T_e 为 T_i 后非0 Y_j 对应的最大延迟时间,如图8所示。模拟双峰颗粒体系的数据是理想的,但考虑到实际测量情况,如悬浮液中存在杂质,以及数据噪声的影响,双峰颗粒相关函数曲线会有波动,仅凭上述标准难以确定 T_s 与 T_e 。因此通过多组数据,得出起点 T_s 与终点 T_e 的选取准则,如表2所示。其中, R_j 为纵坐标值 Y_j 与纵坐标最大值 Y_m 的比例。

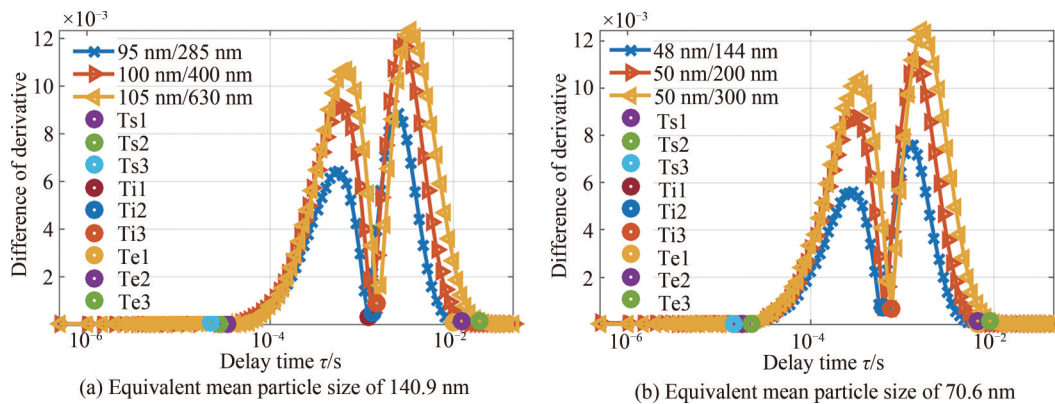


图8 不同等效平均粒径的双峰颗粒相关函数相对衰减特性图及参考点

Fig.8 H-RAC plots and reference points of bimodal particles for different equivalent mean particle sizes

表2 模拟双峰相关函数拟合窗口起点和终点的计算

Table 2 Calculation of start and end point of fitting window of simulated bimodal correlation function

$D_{mean}/$ nm	$D_{max}/$ nm	$D_{min}/$ nm	T_s/s	T_e/s	$Y_s/$ ($\times 10^{-3}$)	$Y_e/$ ($\times 10^{-3}$)	$Y_m/$ ($\times 10^{-3}$)	$R_s = Y_s/Y_m$	$R_e = Y_e/Y_m$
	285.0	95.0	3.45×10^{-5}	1.00×10^{-2}	0.026 4	0.172	8.800	0.003 0	0.019
140.9	400.0	100.0	2.80×10^{-5}	1.24×10^{-2}	0.040 6	0.296	11.900	0.003 4	0.024
	630.0	105.0	2.25×10^{-5}	1.91×10^{-2}	0.039 6	0.260	12.300	0.003 2	0.021
	144.0	48.0	1.80×10^{-5}	6.50×10^{-3}	0.025 0	0.142	7.600	0.003 2	0.018
70.6	200.0	50.0	2.25×10^{-5}	6.50×10^{-3}	0.033 6	0.253	11.200	0.003 0	0.022
	300.0	50.0	1.45×10^{-5}	9.00×10^{-3}	0.039 6	0.300	12.400	0.003 1	0.024

通过表2可知,小颗粒相关函数拟合窗口起始点 T_s 对应的比例 R_s 约为0.003,大颗粒相关函数拟合窗口的终止点 T_e 对应的比例 R_e 约为0.02。综上所述,在起点和终点定义基础上,规定小颗粒相关函数拟合窗口的起始点 T_s 为: T_{i-1} 前 $Y_s = R_s \times Y_m$ 对应的延迟时间;规定大颗粒相关函数拟合窗口的终止点 T_e 为: T_i 后 $Y_e = R_e \times Y_m$ 对应的延迟时间。

本文提出的基于双峰颗粒相关函数相对衰减特性进行拟合窗口选择的SELE方法,命名为基于衰减特性的长延时相关函数相继提取法(Attenuation Characteristics Sequential Extraction of Late Exponentials, ACSELE)。该方法通过三个步骤将相关函数以等式9的形式进行多项式拟合,与传统SELE法相比,在前两个步骤优化了相关函数拟合窗口的选择。ACSELE算法步骤如下:

第一步,计算得到双峰颗粒相关函数相对衰减特性曲线,并定义大、小颗粒相关函数拟合窗口的间隔点 T_i 为H-RAC图极小值对应的延迟时间,该间隔点 T_i 对应大颗粒的拟合窗口的起始点, T_{i-1} 对应小颗粒的拟合窗口的终止点。定义小颗粒相关函数拟合窗口的起始点 T_s : T_{i-1} 前0.003倍H-RAC图最大值 Y_m 对应的 Y_s 的最小延迟时间,即 $R_s = 0.003$ 对应的最小延迟时间;大颗粒相关函数拟合窗口的终止点 T_e : T_i 后0.02倍 Y_m 对应的 Y_e 的最大延迟时间,即 $R_e = 0.02$ 对应的最大延迟时间。双峰颗粒相关函数的H-RAC图以及三个参考点的选取如图8所示,图中 $T_{s1}, T_{s2}, T_{s3}; T_{i1}, T_{i2}, T_{i3}; T_{e1}, T_{e2}, T_{e3}$ 分别表示95 nm/285 nm(48 nm/144 nm), 100 nm/400 nm(50 nm/200 nm), 105 nm/630 nm(50 nm/300 nm)的双峰相关函数拟合窗口的起始点,间隔点和终止点。

第二步,以 T_s, T_i, T_e 为参考点,确定相关函数拟合窗口的位置,其中大颗粒的拟合窗口为 $T_i \sim T_e$,小颗粒的拟合窗口为 $T_s \sim T_{i-1}$ 。

第三步,以幂级数展开的形式,即式(9)进行多项式拟合,提取大颗粒对应的相关函数,从原相关函数中去除大颗粒相关函数,相继提取出小颗粒对应的相关函数。

3 模拟数据的结果

本文模拟了六组不同平均粒径颗粒对应的相关函数,其中,颗粒粒度分布服从对数正态分布

$$f(d) = a \frac{1}{d\sigma_1\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-0.5\left(\frac{\ln(d/d_1)}{\sigma_1}\right)^2\right\} + b \frac{1}{d\sigma_2\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-0.5\left(\frac{\ln(d/d_2)}{\sigma_2}\right)^2\right\} \quad (13)$$

式中, a 和 b 用来调节峰值高度的分布参数值, d 为模拟的颗粒粒径, d_1 和 d_2 为颗粒的标称粒径, $f(d)$ 为颗粒粒度分布, σ_1 和 σ_2 为相对标准偏差。

模拟实验条件为 $K_B = 1.380\ 648\ 8 \times 10^{-23}$ J/K, $\eta = 0.89$ cP, $n = 1.33$, $\lambda = 532$ nm, $T = 298.15$ K, $\theta = 90^\circ$, $d_{\min} = 0.5$ nm, $d_{\max} = 1\ 600$ nm, d_{\min} 和 d_{\max} 分别为模拟数据中最小和最大的颗粒粒径。

选取六组模拟双峰相关函数(95 nm/285 nm, 100 nm/400 nm, 105 nm/630 nm, 等效平均粒径为140.9 nm; 48 nm/144 nm, 50 nm/200 nm, 50 nm/300 nm, 等效平均粒径为70.6 nm), 分别用ACSELE方法进行计算, 结果如表3所示。其中95 nm/285 nm, 100 nm/400 nm的两组双峰模拟数据的反演结果如图9和图10所示, 图中Sum-ACF为提取大颗粒及小颗粒相关函数的和。

表3 使用ACSELE方法对模拟双峰相关函数计算的结果

Table 3 Results of the simulated bimodal correlation function calculation using the ACSELE method

$D_{\text{mean}}/$ nm	$D_{\text{max}}/$ nm	$D_{\text{min}}/$ nm	T_s/s	T_i/s	T_e/s	$D_1/$ nm	$D_2/$ nm	$E_{\text{dd1}}/$ %	$E_{\text{dd2}}/$ %	$D_{\text{peak1}}/$ nm	$D_{\text{peak2}}/$ nm	$E_{\text{pp2}}/$ %	$E_{\text{pp1}}/$ %	V_{rms}
285.0	95.0	3.45 × 10 ⁻⁵	1.20 × 10 ⁻³	9.00 × 10 ⁻³	285.6	95.0	0.2	2.5 × 10 ⁻²	327.4	93.2	14.9	1.8	0.066	
140.9	400.0	100.0	2.80 × 10 ⁻⁴	1.30 × 10 ⁻³	1.12 × 10 ⁻²	403.7	98.6	0.9	1.3	432.8	100.0	8.2	0.0	0.531
630.0	105.0	2.25 × 10 ⁻⁵	1.50 × 10 ⁻³	1.91 × 10 ⁻²	631.6	104.1	0.2	0.8	657.9	107.2	4.4	0.2	0.056	
144.0	48.0	1.80 × 10 ⁻⁵	6.20 × 10 ⁻⁴	5.30 × 10 ⁻³	146.7	51.4	1.9	7.2	162.9	49.7	13.1	3.6	0.043	
70.6	200.0	50.0	2.25 × 10 ⁻⁵	6.20 × 10 ⁻⁴	5.30 × 10 ⁻³	198.9	49.1	0.5	1.6	200.9	49.7	0.4	0.4	0.548
300.0	50.0	1.45 × 10 ⁻⁵	7.68 × 10 ⁻⁴	8.10 × 10 ⁻³	300.7	47.4	0.2	5.0	305.3	49.7	1.8	0.4	0.043	

图9、图10和表3中, WindowT1, WindowT2分别大颗粒相关函数拟合窗口对应的时间轴, 小颗粒相关函数拟合窗口对应的时间轴。

如图9(b)、(d)和图10(b)、(d)所示, 用ACSELE方法能够依次选取大颗粒和小颗粒相关函数的拟合窗口, 提取相关函数, 进而反演得到相应颗粒的衰减线宽。由图9(c)和图10(c), 不难看出, 提取的大颗粒相关

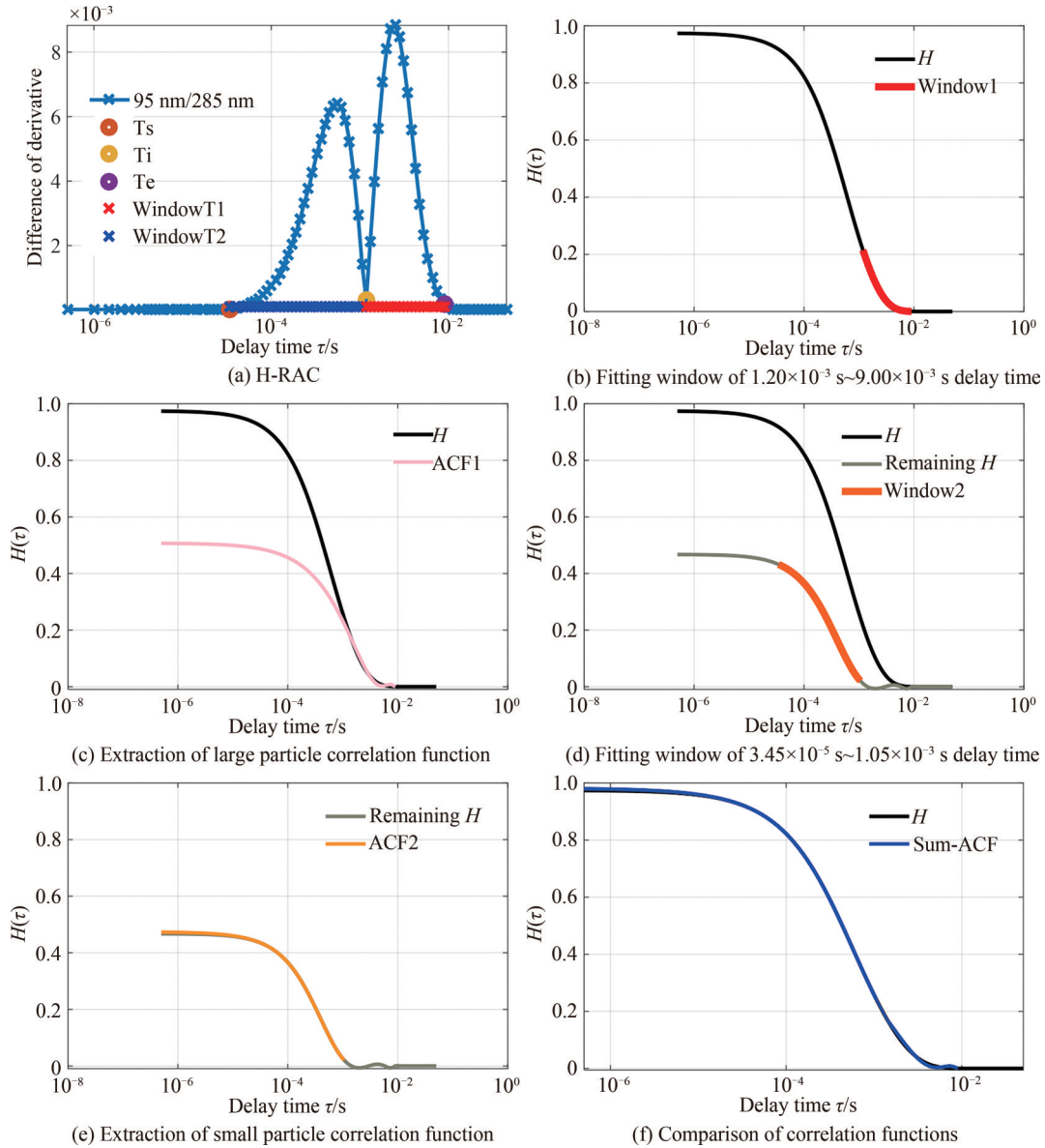


图9 ACSELE方法对95 nm/285 nm模拟双峰颗粒相关函数的提取结果

Fig.9 Extraction results of 95 nm/285 nm bimodal correlation function by ACSELE method

函数曲线与原相关函数曲线的重合度高;由图9(e)和图10(e)可知,小颗粒的相关函数曲线与去除大颗粒相关函数后剩余的相关函数曲线重合度高。上述表3列出的六组双峰颗粒的 E_{dd} 均 $\leq 8\%$,其中模拟双峰数据95 nm/285 nm经ACSELE方法得到的小颗粒 $E_{dd} = 2.5 \times 10^{-2}\%$,误差值极小。将经多项式计算出的电场相关函数代入Tikhonov正则化算法,六组数据的 E_{pp} 均 $\leq 15\%$,其中100 nm/400 nm小粒径颗粒计算所得峰值位置相对误差仅为0。如图9(f)和图10(f)所示,双峰颗粒体系中各组成颗粒的相关函数曲线与原相关曲线的拟合程度高,六组双峰颗粒的相关函数均方根误差均 ≤ 0.6 ,其中48 nm/144 nm双峰颗粒数据经ACSELE法拟合后,相关函数均方根误差只有0.043,50 nm/200 nm的值最大,也仅为0.548。

由表1和表3可知,与盲目选择数据拟合窗口的原SELE方法相比,通过基于双峰颗粒相对衰减特性的ACSELE方法选择相关函数拟合窗口,计算结果的精确性提高。其中对于95 nm/285 nm双峰颗粒,285 nm颗粒的颗粒粒径相对误差减小了11.7%~52.4%,95 nm颗粒的颗粒粒径相对误差减小了9.9%~95.1%,285 nm颗粒峰值位置相对误差减小了4%~19.3%,95 nm颗粒峰值位置相对误差减小了23.9%~94.5%; V_{rms} 减小了36.5%~76.1%。又如105 nm/630 nm双峰颗粒,630 nm颗粒 E_{dd} 减小了9.2%~17.7%,105 nm颗粒 E_{dd} 减小了2.2%~5.3%;630 nm颗粒 E_{pp} 减小了0.2%~24.3%,105 nm颗粒 E_{pp} 减小了4.5%~16.9%; V_{rms} 减小了83.9%~89.2%。

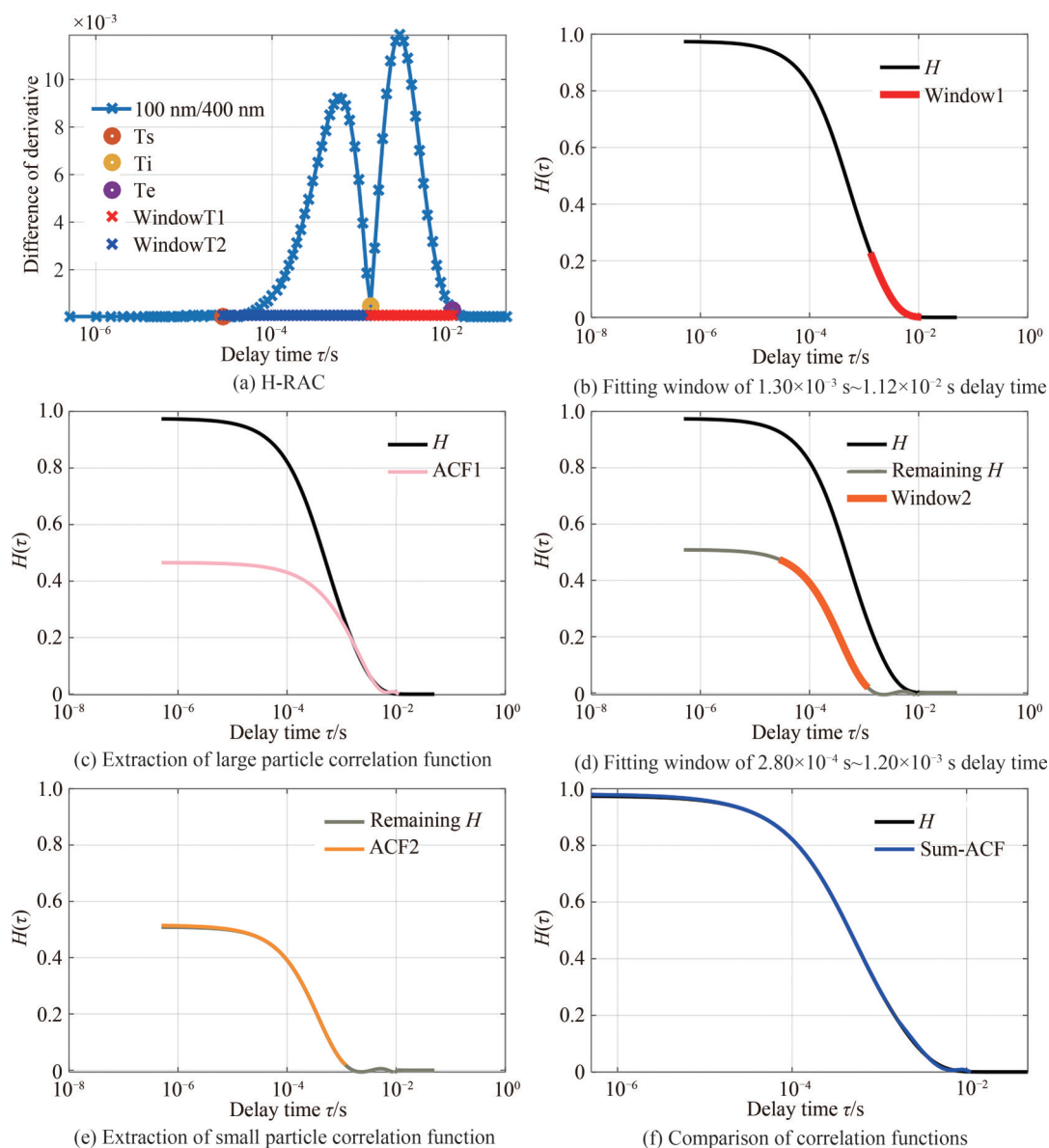


图10 ACSELE方法对100 nm/400 nm模拟双峰颗粒相关函数的提取结果

Fig.10 Extraction results of 100 nm/400 nm bimodal correlation function by ACSELE method

4 实验验证

实验样品为两组聚苯乙烯乳胶球混合物(60 nm/220 nm, 65 nm/450 nm), 实验条件与模拟实验条件相同。使用本文提出的ACSELE算法, 对实测相关函数进行计算得到双峰颗粒体系中各组成部分的颗粒粒径大小, 提取对应相关函数曲线, 并进行正则化反演, 所得结果分别如图11和图12所示, 实验结果见表4。

以60 nm/220 nm双峰颗粒体系为例, 如表4数据所列, 其中‘ T_{i1} ’为传统SELE方法中大颗粒相关函数拟合窗口的起始点。ACSELE方法比SELE方法, 在准确获取颗粒粒径和峰值位置, 以及相关函数曲线的拟合程度等方面都更胜一筹。首先, 使用ACSELE方法计算得到的220 nm颗粒的颗粒粒径相对误差为1.1%, 60 nm颗粒的颗粒粒径相对误差只有4.6%。其次, ACSELE方法得到的两种颗粒的峰值位置相对误差分别为2.0%和5.9%。最后, ACSELE方法的相关函数均方根误差为0.110。大颗粒的颗粒粒径相对误差减小了2.1%, 小颗粒的颗粒粒径相对误差减小了1.7%; 大颗粒峰值位置相对误差减小了1%, 小颗粒峰值位置相对误差减小了10.2%。SELE方法的相关函数均方根误差为1.023, 拟合相关函数曲线的拟合效果很差。如图11(f)所示, 而使用ACSELE方法得到的总相关函数的重合程度高, 相关函数均方根误差减小了89.2%, 相关函数曲线的拟合程度显著提高。同样, 对于65 nm/450 nm双峰颗粒体系, 使用ACSELE方法

较传统 SELE 方法的反演结果也呈现出显著的优越性:大颗粒的颗粒粒径相对误差减小了 1.2%,小颗粒的颗粒粒径相对误差减小了 1.3%;大颗粒峰值位置相对误差减小了 4.4%,小颗粒峰值位置相对误差减小了 3.5%,相关函数均方根误差减小了 98.5%。

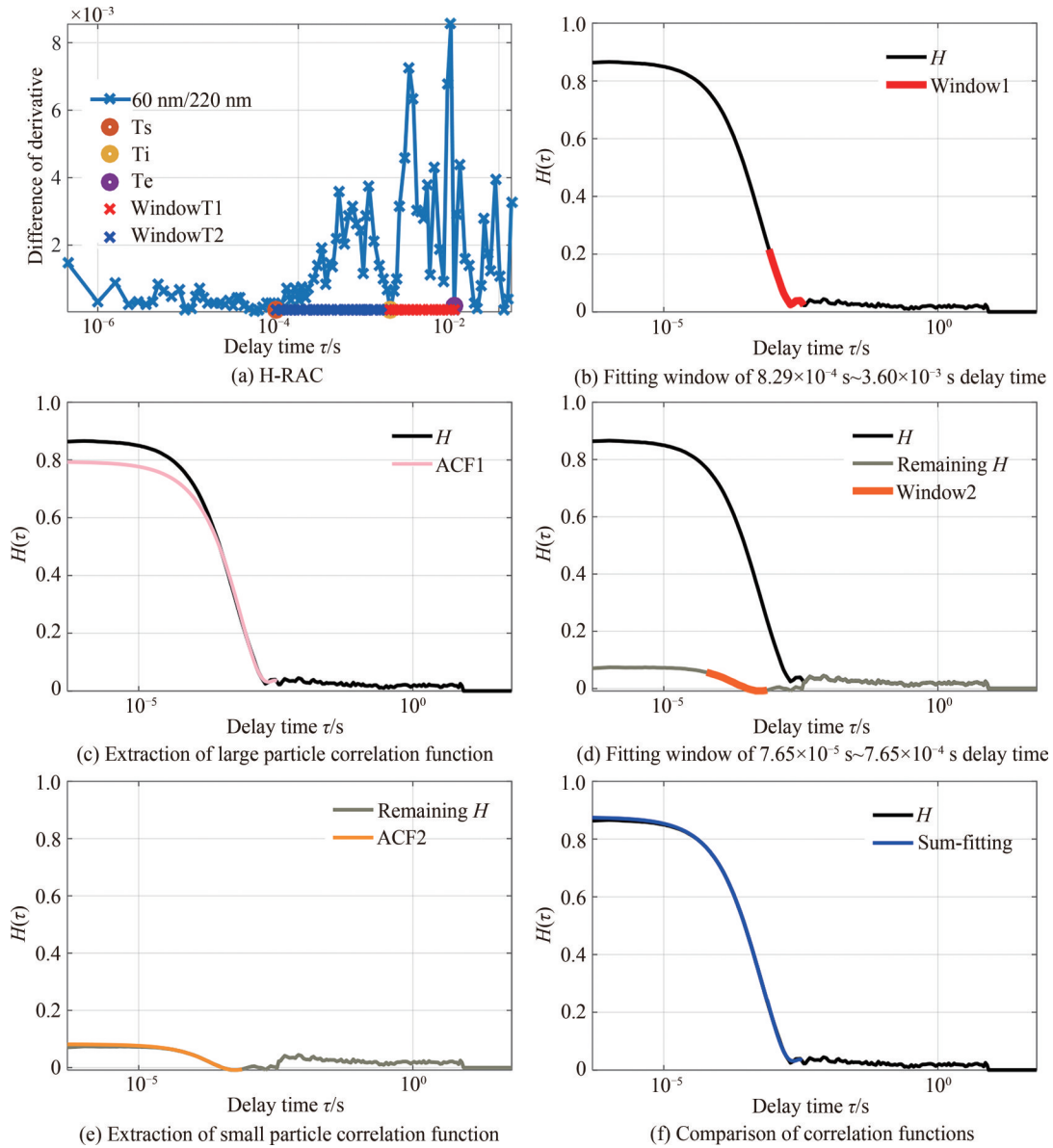
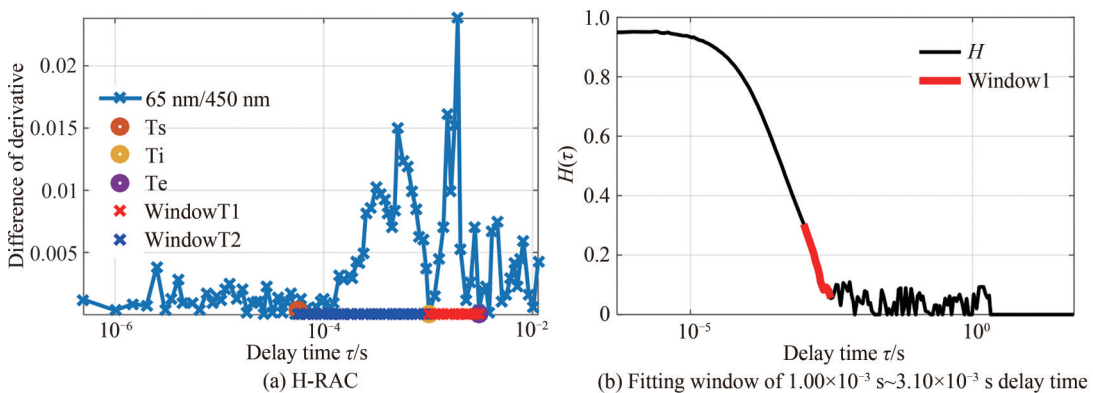


图 11 ACSELE 方法对 60 nm/220 nm 实测双峰颗粒相关函数的提取结果

Fig.11 ACSELE method for 60 nm/220 nm measured bimodal particle correlation function extraction results



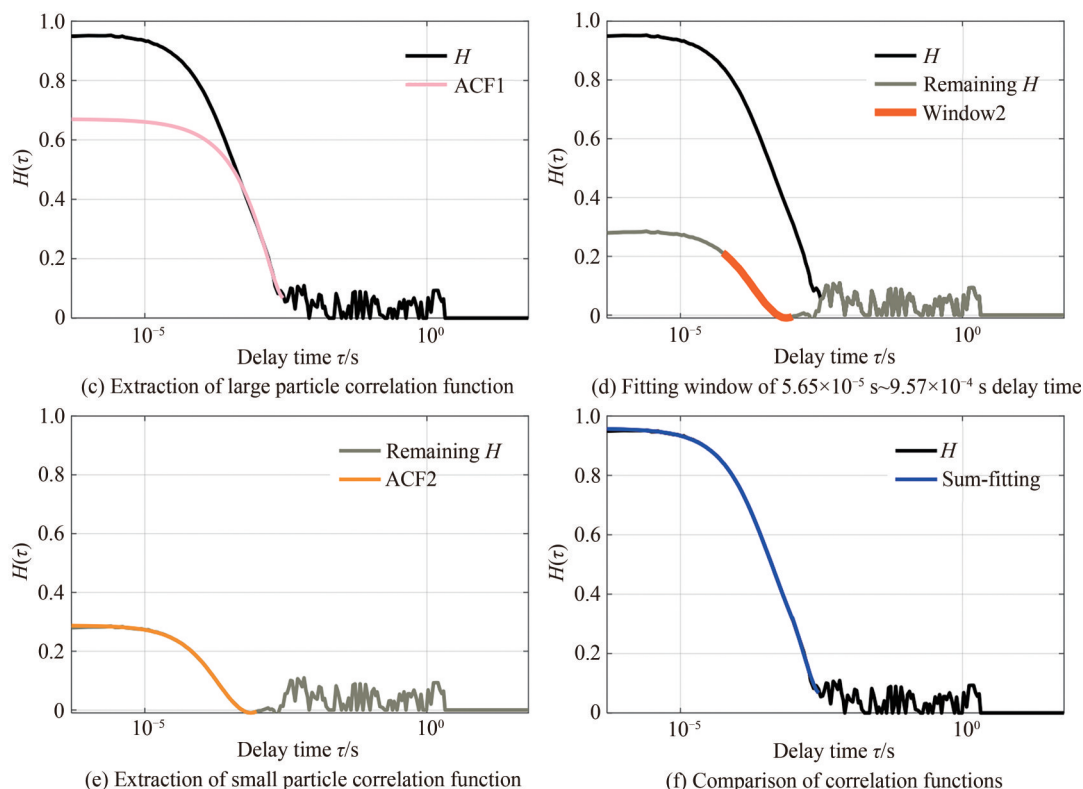


图 12 ACSELE 方法对 65 nm/450 nm 实测双峰颗粒相关函数的提取结果
Fig.12 ACSELE method for 65 nm/450 nm measured bimodal particle correlation function extraction results

表 4 使用不同方法对两组实测双峰颗粒相关函数计算的结果

Table 4 Results of correlation function calculation for two groups of real bimodal particles using different methods

$D_{\max}/D_{\min}/$ nm nm	Method	T_s/s	T_i/s	T_{il}/s	T_e/s	$D_1/$ nm	$D_2/$ nm	$E_{dd1}/$ %	$E_{dd2}/$ %	$D_{\text{peak1}}/$ nm	$D_{\text{peak2}}/$ nm	$E_{pp1}/$ %	$E_{pp2}/$ %	V_{rms}
220 60	ACSELE	7.65×10^{-5}	8.29×10^{-4}	/	3.60×10^{-3}	217.4	62.8	1.1	4.6	215.4	56.4	2.0	5.9	0.110
	SELE	4.45×10^{-5}	2.85×10^{-4}	1.00×10^{-3}	3.60×10^{-3}	227.1	63.7	3.2	6.3	213.3	50.3	3.0	16.1	1.023
450 65	ACSELE	5.65×10^{-5}	1.00×10^{-3}	/	3.10×10^{-3}	452	64.7	0.4	0.4	442.6	62.4	1.6	4.2	0.011
	SELE	2.85×10^{-5}	3.81×10^{-4}	7.01×10^{-4}	3.30×10^{-3}	457.2	66.1	1.6	1.7	422.9	59.9	6.0	7.7	0.735

5 结论

本文在传统 SELE 方法的基础上通过优化选择双峰粒度反演中相关函数拟合窗口,提出基于衰减特性的长延时相关函数相继提取法(ACSELE),计算和实验结果均表明,此方法能够进一步提高反演精度。

ACSELE 方法首先绘制双峰颗粒相关函数相对衰减特性(H-RAC)图,并分别定义了小颗粒相关函数拟合窗口的起始点 T_s ,间隔点 T_i 和大颗粒相关函数拟合窗口的终止点 T_e ,以此三个参考点作为相关函数拟合窗口的选取准则,将大颗粒与小颗粒的相关函数拟合窗口分别定位于 $T_i \sim T_e$ 和 $T_s \sim T_{i-1}$;最后,以幂级数展开的形式进行多项式拟合,计算出大颗粒和小颗粒对应的相关函数。ACSELE 方法减小了数据拟合窗口选择的盲目性,对模拟及实测数据均提高了计算结果的精确性:对于 95 nm/285 nm 双峰颗粒,大颗粒的颗粒粒径相对误差减小了 11.7%~52.4%,小颗粒的颗粒粒径相对误差减小了 9.9%~95.1%;大颗粒峰值位置相对误差减小了 4.0%~19.3%,小颗粒峰值位置相对误差减小了 23.9%~94.5%; V_{rms} 减小了 36.5%~76.1%。对于 60 nm/220 nm 实测双峰数据,使用 ACSELE 方法计算所得大颗粒的颗粒粒径相对误差减小了 2.1%,小颗粒的颗粒粒径相对误差减小了 1.7%;大颗粒峰值位置相对误差减小了 1%,小颗粒峰值位置相对误差减小了 10.2%, V_{rms} 减小了 89.2%。六组模拟双峰数据与实测数据的计算结果表明:与 SELE 方法相比,ACSELE 方法能够显著减少颗粒粒度相对误差、峰值位置相对误差以及相关函数均方根误差。

参考文献

- [1] STETEFELD J, MCKENNA S A, PATEL T R. Dynamic light scattering: a practical guide and applications in biomedical sciences[J]. *Biophysical Reviews*, 2016, 8(4):409-427.
- [2] OSTROWSKY N, SORNETTE D, PARKER P, et al. Exponential sampling method for light scattering polydispersity analysis[J]. *Optica Acta: International Journal of Optics*, 1981, 28(8):1059-1070.
- [3] ZHU Xinjun, SHEN Jin, LIU Wei, 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.
- [4] WANG Yajing, ZHENG Gang, SHEN Jin, et al. Simulation and accuracy analysis of dynamic light scattering signal of ultrafine particles with bimodal distribution[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精度分析[J].*光子学报*, 2009,38(9): 2337-2342.
- [5] WANG Yajing, ZHENG Gang, SHEN Jin, et al. Improved double exponential algorithm for dynamic light scattering particle measurements[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2009, 36(2): 173-177.
王雅静,郑刚,申晋,等.用于动态光散射颗粒测量的改进双指数算法[J].*中国激光*,2009,36(2):173-177.
- [6] XU Min, SHEN Jin, ZHU Xinjun, et al. Recovery of bimodal particle size distributions with multiangle dynamic light scattering[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2017, 46(2): 127-138.
徐敏,申晋,朱新军,等.双峰分布颗粒体系的多角度动态光散射数据反演[J].*光子学报*, 2017, 46(2):127-138.
- [7] XU Min, SHEN Jin, HUANG Yu, et al. Dynamic light scattering weighted inversion based on particle size information distribution features[J]. *Chinese Journal Physics*, 2018, 67(13): 293-307.
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):293-307.
- [8] XU Min, SHEN Jin, 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.
- [9] YUE Chengfeng, YANG Guanling, HE Zhenjiang. Comparison of dynamic light scattering light intensity autocorrelation function with particle distribution and algorithms[J]. *Optoelectronic Technology & Information*, 2004, 17(1): 10-14.
岳成凤,杨冠玲,何振江.动态光散射光强自相关函数与颗粒分布关系及算法比较[J].*光电子技术与信息*, 2004,17(1): 10-14.
- [10] HUANG Yu, SHEN Jin, XU Min, et al. Dynamic light scattering truncated singular value decomposition inversion based on kernel matrix expansion[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, 47(7): 0729001.
黄钰,申晋,徐敏,等.基于核矩阵扩展的动态光散射截断奇异值分解反演[J].*光子学报*, 2018, 47(7):0729001.
- [11] CHANDRAN P L. Sequential Extraction of Late Exponentials (SELE): A technique for deconvolving multimodal correlation curves in dynamic light scattering[J]. *MRS Advances*, 2020, 5(17):865-880.
- [12] DUBOIS-VIOLETTE E, GENNES P G D. Quasi-elastic scattering by dilute, ideal, polymer solutions: II. Effects of hydrodynamic interactions[J]. *Physics*, 1967, 3(4):181-198.
- [13] HORKAY F, BASSER P J, HECHT A M, et al. Gel-like behavior in aggrecan assemblies[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2008, 128(13):135103-135107.
- [14] ITO K, JIN Bangti, ZOU Jun. A new choice rule for regularization parameters in Tikhonov regularization[J]. *Applicable Analysis*, 2011, 90(10): 1521-1544.
- [15] 修文正.基于改进正则化算法的多峰颗粒体系动态光散射数据反演[D].淄博:山东理工大学,2018.

Optimal Selection of Correlation Function Fitting Window in Bimodal Particle Size Inversion by Dynamic Light Scattering

LIU Yuexin, LIU Wei, JIA Hongyan, CHEN Jizhou, WANG Yajin, SHEN Jin
(School of Electrical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

Abstract: In the traditional sequential extraction of late exponentials method, the selection of the correlation function fitting window is the key to the bimodal particle size inversion by dynamic light scattering. The inversion results depend on the selection of the correlation function fitting window of the bimodal data, and the particle sizes retrieved by different fitting windows are different. Based on the traditional sequential extraction of late exponentials method, this paper analyzes the attenuation rate of the correlation function of bimodal particle samples and the difference of particle information distribution at different decay times, and proposes a new improved algorithm named attenuation characteristics sequential extraction of late exponentials method. By analyzing the absolute value of the difference between the

derivative of the electric field correlation function and the derivative of the equivalent average particle size reconstruction electric field correlation function, the method defines it as the relative attenuation characteristics of the correlation function, and based on the relative attenuation characteristics of this correlation function, the starting point of the fitting window for the small particle correlation function, the interval point and the ending point of the fitting window for the large particle correlation function are defined respectively. These following three reference points are the selection criterion of the fitting window for the correlation function. Firstly, the interval point of the fitting window of the correlation function of large and small particles is defined as the delay time corresponding to the minimum value of the relative attenuation characteristics, the interval point corresponds to the starting point of the fitting window of large particles, and the previous delay time of the interval point corresponds to the termination point of the fitting window of small particles. Secondly, the starting point of the fitting window of the correlation function of small particles is defined as: the minimum delay time corresponding to the maximum value of the vertical coordinate of the relative decay characteristic graph of 0.003 times before the termination point of the fitting window of small particles. Thirdly, the termination point of the fitting window of the correlation function of large particles is defined as: the maximum value of the vertical coordinate of the relative decay characteristic graph of 0.02 times after the starting point of the fitting window of large particles the maximum delay time of the vertical coordinate value. Through the above steps, the problem of inaccurate positioning of the fitting window is solved, and the blindness of fitting window selection is reduced, thus improving the accuracy of the particle size inversion results. The inversion of the simulated data (95 nm/285 nm, 100 nm/400 nm, 105 nm/630 nm, equivalent average particle size of 140.9 nm; 48 nm/144 nm, 50 nm/200 nm, 50 nm/300 nm, equivalent average particle size of 70.6 nm) and the experimental data (60 nm/220 nm, 65 nm/450 nm) was performed by using the improved algorithm, simulated data was performed, in which for the 95 nm/285 nm simulated bimodal particles, the relative error of particle size for large particles was reduced by 11.7%~52.4%, and the relative error of particle size for small particles was reduced by 9.9%~95.1%; the relative error of peak position for large particles was reduced by 4.0%~19.3%, and the relative error of peak position for small particles was reduced by 23.9%~94.5%; the root mean square error of the correlation function was reduced by 36.5%~76.1%. For the 60 nm/220 nm measured bimodal data, the relative error of particle size of large particles was reduced by 2.1% and that of small particles was reduced by 1.7%; the relative error of peak position of large particles was reduced by 1% and that of small particles was reduced by 10.2%, and the root mean square error of the correlation function was reduced by 89.2%. The calculated results of both simulated and measured data show that the inversion results of the improved algorithm significantly reduce the relative error of particle size, relative error of peak position and root mean square error of correlation function. The proposed attenuation characteristics sequential extraction of late exponentials method is better than the traditional sequential extraction of late exponentials method.

Key words: Dynamic light scattering; Correlation function; Fitting window selection; Sequential extraction method; Particle size; Inversion algorithm

OCIS Codes: 290.3700; 290.5820; 290.5825