

文章编号 1004-924X(2018)09-2267-11

噪声动态光散射数据 Tikhonov 与截断奇异值正则化反演

王雅静*, 袁曦, 申晋, 窦震海, 孙贤明
(山东理工大学 电气与电子工程学院, 山东 淄博 255049)

摘要: Tikhonov 与截断奇异(TSVD)正则化是动态光散射数据反演中的两种重要方法,不同的正则化方法会对噪声 DLS 数据测量结果产生不同的影响。分别采用二阶差分矩阵的 Tikhonov 与 TSVD 方法,在 6 种噪声水平下,对宽窄不同的单峰与双峰分布颗粒进行了反演研究。结果表明:Tikhonov 具有较好的光滑性;对于单峰分布颗粒,TSVD 峰值误差更小、对于窄分布以及强噪声宽分布颗粒系反演,其抗噪性能更强、反演误差更小;对于双峰分布颗粒,Tikhonov 具有较小的反演误差、较强的双峰分辨能力与抗噪声能力;对于窄分布颗粒的反演,一般 TSVD 峰值误差更小。在同样噪声情况下,Tikhonov 与 TSVD 的双峰分辨力与颗粒的粒径峰值比有关。Tikhonov 双峰分辨力较强,能够分辨出峰值比较低的颗粒。对实测 200 nm 单峰颗粒进行反演,Tikhonov、TSVD 的反演峰值误差分别为 3%和 1.85%,TSVD 峰值位置更准确,能够验证模拟数据的结论。

关键词: 动态光散射, Tikhonov 正则化, 截断奇异值正则化, 颗粒粒径反演
中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20182609.2267

Inversion of tikhonov and truncated singular value decomposition regularization for noisy dynamic light scattering data

WANG Ya-jing*, YUAN Xi, SHEN Jin, DOU Zhen-hai, SUN Xian-ming

(School of Electrical and Electronic Engineering,
Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)
* Corresponding author, E-mail: wangyjing0725@126.com

Abstract: Tikhonov and truncated singular value decomposition regularization (TSVD) are two important methods in the dynamic light-scattering (DLS) data inversion. Different regularization methods will have different effects on the results of noisy measurement data. By using the Tikhonov of second-order differential matrix and TSVD method, the unimodal and bimodal distribution particles with different widths were retrieved under six kinds of noise levels. The results show that Tikhonov had better smoothness, the peak value error of TSVD is smaller for unimodal distribution particles, anti-interference ability is stronger, and the inversion relative error is smaller for a narrow distribution and the strong noise wide distribution particle system. For bimodal distribution particles, Tikhonov has smaller inversion error and higher bimodal peak resolution and anti-interference ability. For the

收稿日期:2018-05-28;修订日期:2018-07-02.

基金项目:山东省自然科学基金资助项目(No. ZR2016EL16, No. ZR2018MF032, No. ZR2017MF009, ZR2017LF026, No. ZR2018PF014);国家自然科学基金资助项目(No. 61601266);淄博市校城融合项目资助(No. 2016ZBXC047)

inversion of narrow distributed particles, the peak value error of TSVD is generally smaller. Under the same noise condition, the bimodal peak resolution of Tikhonov and TSVD is related to the peak value ratio of the particle size. Tikhonov has a high bimodal peak resolution, and it can distinguish particles with lower peak value ratio. The measured data are retrieved for unimodal distribution particles of size 200 nm. The inversion peak errors of Tikhonov and TSVD are 3% and 1.85%, respectively. The results verify the conclusion of the simulated data.

Key words: light scattering; Tikhonov regularization; truncated singular value decomposition regularization; particle size inversion.

1 引言

动态光散射 (Dynamic Light Scattering, DLS) 技术是一种快速可靠的测量超细颗粒粒度分布信息 (Particle Size Distribution, PSD) 的一种光学技术^[1]。被广泛用于化学、生物、高分子材料等领域^[2-3]。该技术需要由布朗运动粒子散射光强的自相关函数 (Autocorrelation Function, ACF) 反演粒度分布信息。但该问题需要求解第一类 Fredholm 病态 (ill-posed) 积分方程, 测量数据中微小噪声可能会导致方程近似解与真解的严重偏离。在实际测量中, 由于 DLS 信号是极微弱的信号, 测量中不可避免地面临很多噪声问题^[4-5]。通常为减少测量噪声的影响, 噪声水平一般可以控制在 0.001 以下^[6]。但是随着 DLS 技术应用范围的拓宽, 一些强噪声场合如聚合物、化学材料测量等会出现, 难以满足传统的测量条件要求^[7-8]。所以, 研究噪声、特别是强噪声数据的测量, 对动态光散射技术的应用具有重要意义。

目前, 针对 DLS 反演问题已经提出了多种反演算法, 如 CONTIN 法^[9]、指数采样法^[10]、极大似然法^[11]、NNLS 法^[12]、Tikhonov 正则化算法^[13]和非负约束 TSVD 法^[14]。这些算法各有特点与适应性。在诸多反演算法中, Tikhonov 与 TSVD 反演方法都具有较高的反演精度与抗噪能力, 是两种非常有潜力的算法。两者的求解原理均是基于奇异值分解技术的正则化方法。Tikhonov 对与噪声相关的小奇异值采用“滤波”技术进行处理。目前, 该方法在 DLS 技术中仍在不断地研究中^[15]。与此同时, 刘伟等^[16]也对 Tikhonov 中正则矩阵的选择进行了研究, 表明二阶差分正则化矩阵的 Tikhonov 方法具有很好的抗噪性能。TSVD 把容易造成解不稳定的小奇异

值进行“截断”处理, 将不适定问题再转化为适定问题进行求解, 该方法具有很好的抗噪能力^[14,17]。但是, 对于这两种方法在噪声 DLS 数据中优劣比较的研究却很少。王雅静等^[18]人对单位正则化矩阵的 Tikhonov 与 TSVD 进行了简单比较, 研究表明 TSVD 抗噪性能更好。但是对于抗噪性最好的二阶差分矩阵情况的 Tikhonov 并未进行讨论。实际应用发现, 不同的正则化方法会对噪声 DLS 数据测量结果产生不同的影响, 目前还没有一个正则化方法适合于各种应用场合。因此, 本文针对不同噪声的实验数据, 分析了两种正则方法对反演结果的影响, 从而得出相应的结论。该结论可以为噪声 DLS 数据测量中的两种正则化方法选择提供依据。

2 动态光散射 Tikhonov 与 TSVD 反演原理

2.1 动态光散射测量原理

在动态光散射测量中, PSD 可以通过如下的归一化光强自相关函数进行求解:

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

式(1)为第一类 Fredholm 积分方程, 是个病态方程。其中 τ, Γ 分别为延迟时间及衰减线宽, $G(\Gamma)$ 是衰减线宽分布函数, 满足 $\int_0^{\infty} G(\Gamma) d\Gamma = 1$ 。

通过对式(1)的求解可得到 $G(\Gamma)$, 由平移扩散系数公式和 Stokes-Einstein 关系可得到相应的 PSD。

为求解式(1)的 PSD, 将其离散化为:

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

其中: j 为相关器通道数, i 为测量颗粒反演分级数。式(2)可表示为矩阵方程:

$$\mathbf{Ax}=\mathbf{b}, \quad (3)$$

其中: $x_i=G(\Gamma_i)$, $b_j=g(\tau_j)$, \mathbf{A} 矩阵元素为 $a_{i,j}=\exp(-\Gamma_i\tau_j)$, 求解方程(3)即得到 $G(\Gamma_i)$ 。

2.2 Tikhonov 正则化反演

理论上方程式(3)的求解问题表示为如下的最小二乘问题:

$$\|\mathbf{Ax}-\mathbf{b}\|_2^2=\min=\mathbf{x}_{LS}. \quad (4)$$

由于式(1)的不适定性,根据奇异值分解的理论得知,当测量数据 b 中含有微小噪声时,式(4)的最小二乘解会出现很大的随机波动,解呈现出不稳定现象。Tikhonov 方法是解决这类病态问题的有效方法。其通过引入如下展平泛函构造正则算子对问题进行求解:

$$M^\alpha[\mathbf{x},\mathbf{b}]=\|\mathbf{Ax}-\mathbf{b}\|_2^2+\lambda^2\|\mathbf{L}(\mathbf{x}-\mathbf{x}_0)\|_2^2, \quad (5)$$

其中: \mathbf{L} 为微分算子, \mathbf{x}_0 为解的初始估计, λ 为正则化参数。实际中,正则化矩阵可以选择单位阵、一阶差分矩阵以及二阶差分矩阵^[16]。

当 $x_0=0$ 时, Tikhonov 正则化可表示为:

$$\min\{\|\mathbf{Ax}-\mathbf{b}\|_2^2+\lambda^2\|\mathbf{L}(\mathbf{x})\|_2^2\}. \quad (6)$$

式(6)的解等价于如下的最小二乘问题:

$$\min\left\{\left\|\begin{bmatrix} \mathbf{A} \\ \lambda\mathbf{L} \end{bmatrix}\mathbf{x}-\begin{bmatrix} \mathbf{b} \\ 0 \end{bmatrix}\right\|_2^2\right\}. \quad (7)$$

2.3 TSVD 正则化反演

TSVD 正则化的原理是把对噪声起放大作用的小奇异值去掉,将不适定方程变为适定方程进行求解,从而达到减小求解误差的目的。

假设矩阵 $\mathbf{A}\in\mathbf{R}^{m\times n}(m\geq n)$, 利用奇异值分解技术, \mathbf{A} 能够表示为:

$$\mathbf{A}=\mathbf{U}\Sigma\mathbf{V}^T=\sum_{i=1}^n u_i\sigma_i\mathbf{v}_i^T, \quad (8)$$

其中: σ_i 为奇异值, $\Sigma\text{diag}(\sigma_1,\sigma_2,\dots,\sigma_n)$, $\mathbf{U}=(u_1,u_2,\dots,u_n)\in\mathbf{R}^{m\times n}$, $\mathbf{V}=(v_1,v_2,\dots,v_n)\in\mathbf{R}^{m\times n}$ 分别为左、右奇异向量。

为了避免小奇异值对解的影响,当任意 $k<\text{rank}(\mathbf{A})$ 时,截取掉后 $k\times k$ 维系数矩阵可得:

$$\mathbf{A}_k=\sum_{i=1}^k u_i\sigma_i\mathbf{v}_i^T. \quad (9)$$

此时,矩阵 \mathbf{A}_k 是秩为 k 的矩阵中最接近原矩阵 \mathbf{A} 的。因此,将原问题 $\mathbf{Ax}=\mathbf{b}$ 转化为方程 $\mathbf{A}_k\mathbf{x}=\mathbf{b}$ 的求解。其中 k 为正则参数。式(8)的求解问题也可以表示为:

$$\min\|\mathbf{A}_k\mathbf{x}-\mathbf{b}\|_2^2. \quad (10)$$

在两种正则化求解中,均需要确定正则化参

数,本文采用应用广泛的 L-curve 曲线法^[19]。为了保证解的非负性,统一采用 Trust 非负约束法^[20]进行约束。

3 模拟颗粒的反演分析

3.1 模拟实验参数及条件

为了研究 Tikhonov 与 TSVD 两种正则方法对 DLS 数据反演结果的影响,通过模拟方法产生各种噪声水平的 ACF 数据进行反演研究。在模拟实验中,模拟粒径为 Johnson's SB 分布^[21],其表达式为:

$$f(x)=\frac{\sigma}{\sqrt{2\pi}(x_{\max}-x_{\min})}[t(1-t)]^{-1}\cdot\exp\left\{-0.5\left[u+\ln\left(\frac{t}{1-t}\right)\right]^2\right\}, \quad (11)$$

其中: $t=(x-x_{\min})/(x_{\max}-x_{\min})$ 是归一化尺寸, x_{\max} 和 x_{\min} 分别是最大和最小粒径, u 和 σ 是分布参数,调整各个参数,能够模拟各种粒径分布。模拟实验参数分别为:分散介质(水)折射率 1.331,入射光波长 632.8 nm,测量温度为 25 °C,散射角 90°,水的黏度系数 $0.89\times 10^{-3}\text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$,波尔兹曼常数 $1.3807\times 10^{-23}\text{ J}/\text{K}$ 。

模拟 ACF 数据 $G(\tau)$ 采用以下方法获得^[22]:

$$G(\tau)=g(\tau)+\delta\cdot\epsilon, \quad (12)$$

其中: $g(\tau)$ 为模拟的无噪声相关函数, ϵ 为正太分布的随机数, δ 为噪声水平。本文模拟噪声的 ACF 噪声水平分别为 0.000 1, 0.000 5, 0.001, 0.005, 0.01, 0.02。

为了描述两种方法的反演结果,引入以下参数作为依据:

峰值(Peak Value, PV):表示 PSD 的最大值对应的粒径值 d_{ps} 。

峰值误差(Peak Value Error, PVE):表示反演峰值与真实峰值误差的大小:

$$\text{PVE}=\left|d_{ps}-d'_{ps}\right|/d'_{ps}\times 100\%. \quad (13)$$

相对误差(Relative Error, RE):表示反演 PSD 与真实 PSD 误差的大小:

$$\text{RE}=\|\mathbf{x}-\mathbf{x}'\|_2/\|\mathbf{x}'\|_2. \quad (14)$$

峰值粒径比(Peak Value Size Ratio, PVSR):描述双峰分布颗粒系两峰的距离:

$$\text{PVSR}=d_{ps2}/d_{ps1}, \quad (15)$$

其中: x, d_{ps}, x', d'_{ps} 分别为反演 PSD、反演峰值、真实 PSD、真实峰值, d_{ps1}, d_{ps2} 分别为双峰颗粒系的两峰值粒径。

3.2 模拟反演分析

3.2.1 单峰窄分布颗粒系的反演

单峰窄峰分布颗粒系模拟参数分别为：

$u=3.8, \sigma=2, \alpha_{\max}=400 \text{ nm}, \alpha_{\min}=100 \text{ nm}$ ；反演结果以及相应的实验数据如图 1 及表 1 所示。

通过图 1、表 1 可以看出，TSVD 的反演峰值

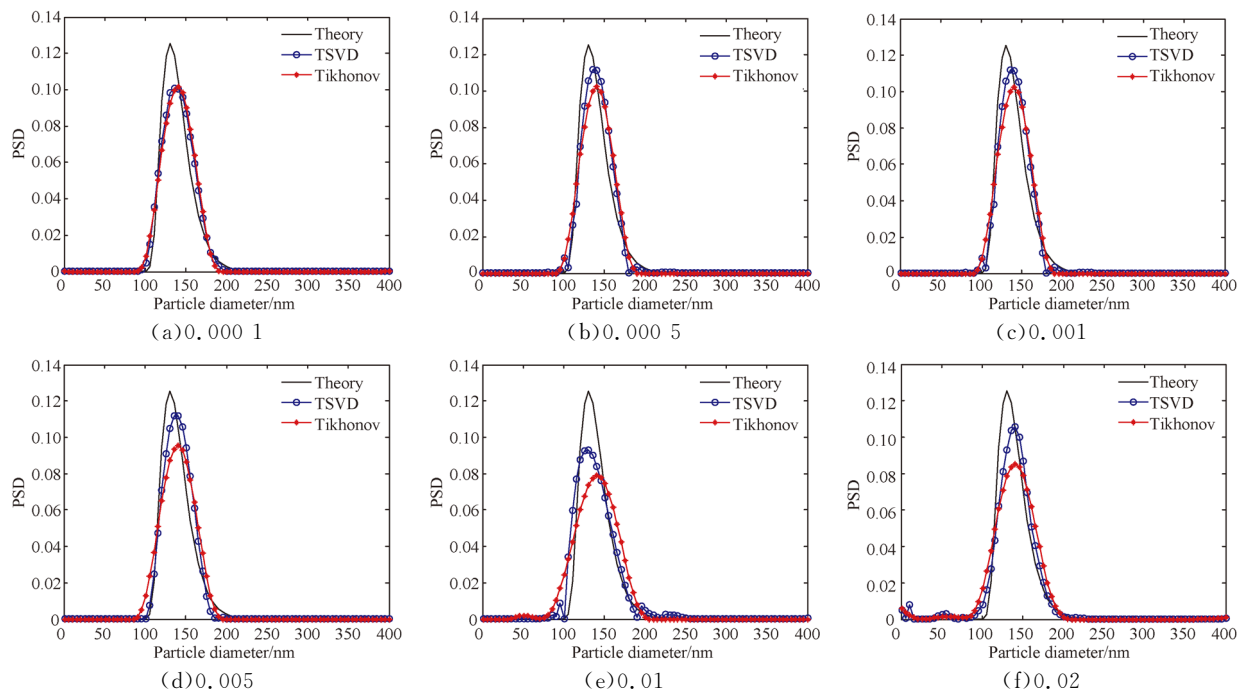


图 1 100~400 nm 单峰分布颗粒系的反演粒径分布

Fig. 1 Inverse PSDs of unimodal distribution particles with particle size 100—400 nm at different noise levels

表 1 100~400 nm 单峰分布颗粒的反演数据

Tab. 1 Inverse data of unimodal distribution particles with particle size 100—400 nm

Noise levels	TSVD			Tikhonov		
	PV/nm	PVE/%	RE	PV/nm	PVE/%	RE
0.000 1	135.66	3.82	0.225 9	140.65	7.63	0.269 4
0.000 5	135.66	3.82	0.226 1	140.65	7.63	0.273 9
0.001	135.66	3.82	0.226 5	140.65	7.63	0.277 0
0.005	135.66	3.82	0.226 7	140.65	7.63	0.297 6
0.01	130.67	0	0.270 6	140.65	7.63	0.393 1
0.02	135.66	3.82	0.282 1	140.65	7.63	0.315 2

更准确，从 PVE 的角度看，TSVD 的 PVE 明显低于 Tikhonov，对于 100~400 nm 窄分布颗粒至少低 Tikhonov 3.81%；从反演 PSD 的误差角度看，TSVD 的误差均不同程度地低于 Tikhonov，最多可低于 0.122 5。从反演 PSD 的平滑性角度看，TSVD 的平滑性相对较差，图 1(b)、(c)、(e)、(f) 的反演 PSD 含有不同程度的毛刺，而 Tikhonov

的光滑性相对更好。

4 单峰宽分布颗粒系的反演

单峰宽分布颗粒系模拟参数分别为： $u=2.8, \sigma=2.1, \alpha_{\max}=700 \text{ nm}, \alpha_{\min}=100 \text{ nm}$ ；反演结果以及相应的实验数据如图 2 及表 2 所示。

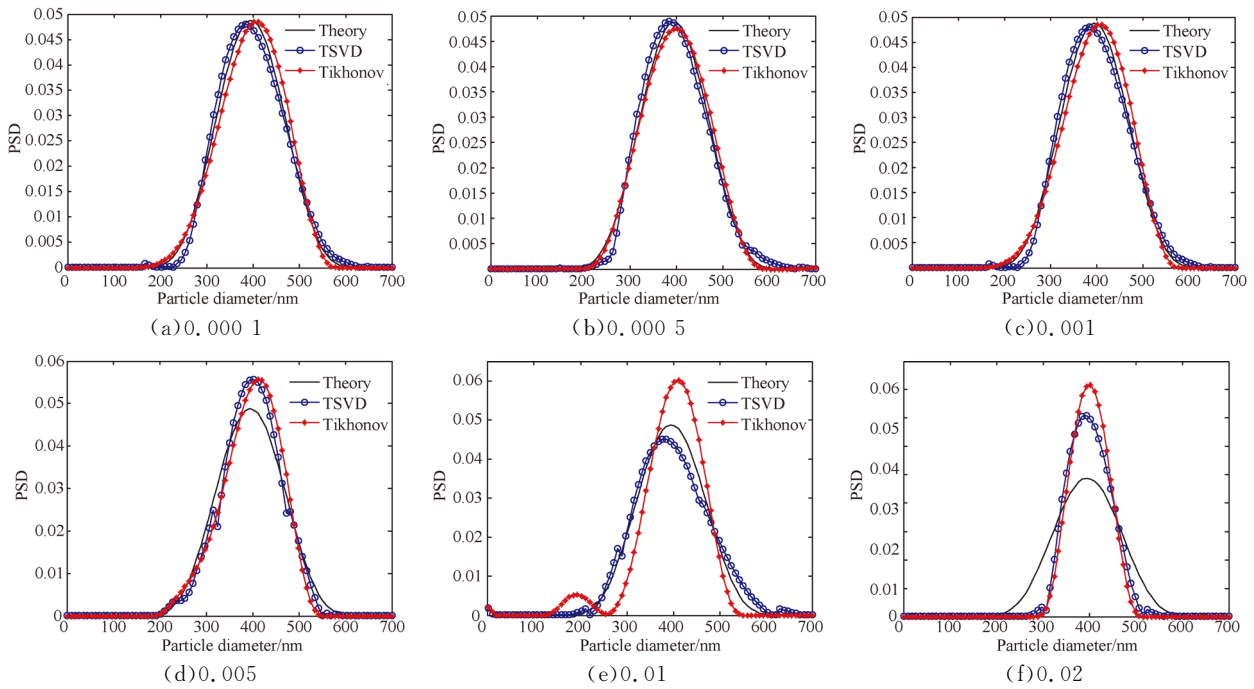


图 2 100~700 nm 单峰分布颗粒系的反演粒径分布

Fig. 2 Inverse PSDs of unimodal distribution particles with particle size 100—700 nm at different noise levels

表 2 100~700 nm 单峰分布颗粒的反演数据

Tab. 2 Inverse data of unimodal distribution particles with particle size 100—700 nm

Noise levels	TSVD			Tikhonov		
	PV/nm	PVE/%	RE	PV/nm	PVE/%	RE
0.0001	394.18	0	0.064 6	402.92	2.21	0.046 6
0.0005	394.18	0	0.069 8	402.92	2.21	0.045 0
0.001	385.45	2.21	0.076 8	411.66	4.43	0.083 0
0.005	402.92	2.21	0.134 3	385.45	2.21	0.174 0
0.01	394.18	0	0.292 3	411.66	4.43	0.462 7
0.02	394.18	0	0.408 2	402.92	2.21	0.545 2

通过图 2 和表 2 可以看出,对宽分布颗粒反演,TSVD 的反演峰值也更准确,其 PVE 至少低于 Tikhonov 2.22%;从反演误差角度看,对于宽分布颗粒,在噪声水平大于 0.001 时,TSVD 的误差低于 Tikhonov,在噪声水平为 0.001,0.005,0.01,0.02 时,其反演结果呈现明显的单峰特性,而 Tikhonov 在噪声水平为 0.01 时,由于其抗噪性能差,反演结果表现一个主峰与一个小弱峰。但在 0.000 1,0.000 5 两种弱噪声情况下,Tikhonov 则具有更小的反演误差。由此可以看出,TSVD 对于强噪声宽分布单峰颗粒系具有更

好的抗噪性,对弱噪声宽分布颗粒反演,Tikhonov 抗噪性能更好。从反演 PSD 的平滑性角度看,与窄分布颗粒反演一样,TSVD 的平滑性相对较差。

综合上述两种宽窄不同单峰颗粒反演可以得出:对于单峰分布颗粒,TSVD 峰值误差更小、平滑性较差。对于窄分布与强噪声宽分布颗粒系,它具有较强的抗噪性、较小的反演误差,而对于低噪声宽分布颗粒系反演,则 Tikhonov 反演误差更小。

5 双峰窄分布颗粒系的反演

双峰窄分布颗粒系模拟参数分别为： $u_1 = 4.8$ ； $\sigma_1 = 3.0$ ； $u_2 = -4.8$ ； $\sigma_2 = 2$ ； $\alpha_{\max} = 800 \text{ nm}$ ；

$\alpha_{\min} = 1 \text{ nm}$ 反演结果以及相应的实验数据如图 3 及表 3 所示。

动态光散射技术对于双峰分布颗粒反演一直是难点，从图 3 和表 3 的数据可以看出：由于 TSVD 对奇异值采取完全截断的策略，不可避免

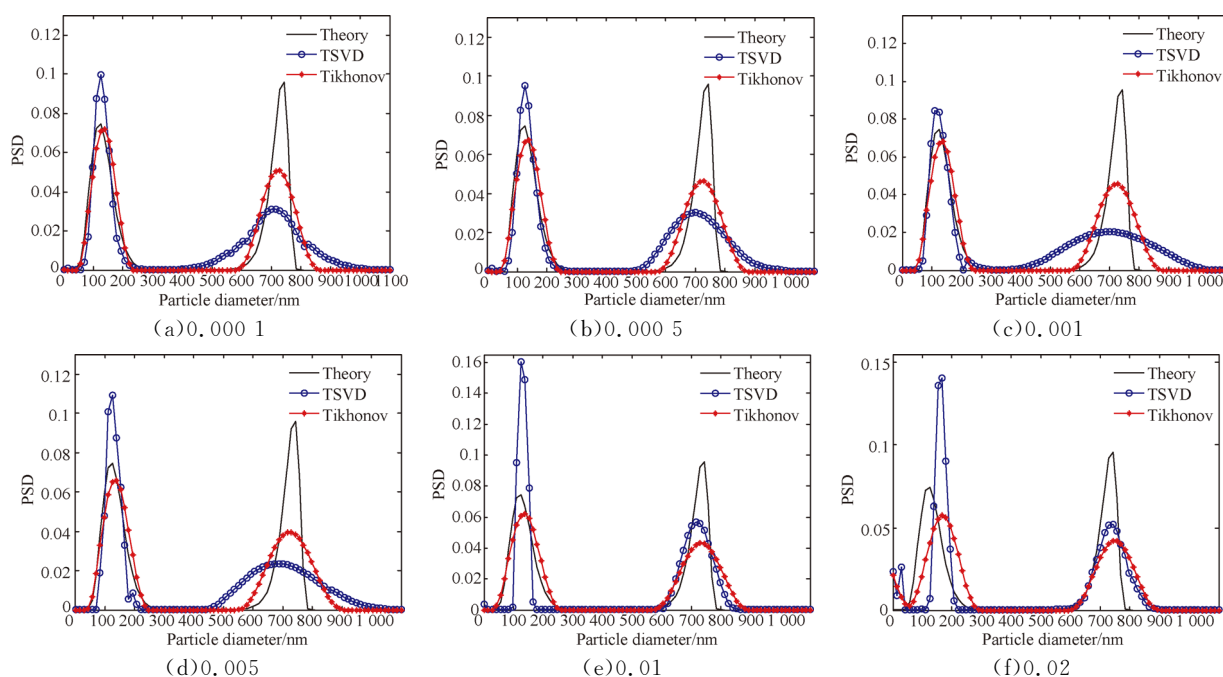


图 3 1~800 nm 双峰分布颗粒系的反演粒径分布

Fig. 3 Inverse PSDs of unimodal distribution particles with particle size 1—800 nm at different noise levels

表 3 1~800 nm 双峰分布颗粒的反演数据

Tab. 3 Inverse data of bimodal distribution particles with particle size 1—800 nm

Noise levels	TSVD			Tikhonov		
	PV/nm	PVE/%	RE	PV/nm	PVE/%	RE
0.000 1	124.63/715.35	0/3.69	0.538 7	138.37/729.08	11.02/1.85	0.375 7
0.000 5	124.63/701.61	0/5.55	0.549 6	138.37/729.08	11.02/1.85	0.408 3
0.001	110.90/701.61	11.02/5.55	0.611 8	138.37/729.08	11.02/1.85	0.411 3
0.005	124.63/687.87	0/7.39	0.637 5	138.37/729.08	11.02/1.85	0.458 7
0.01	124.63/715.35	0/3.69	0.698 5	138.37/729.08	11.02/1.85	0.445 1
0.02	165.85/742.82	33.07/0	0.867 6	165.85/742.82	33.07/0	0.622 5

地丢失了数据的双峰粒度信息^[23]，因此在 6 种噪声情况下，TSVD 反演结果都呈现出较大的偏差，而 Tikhonov 的反演误差更小，其低于 TSVD 0.141 3~0.253 4。从双峰分辨力的角度来看，TSVD 与 Tikhonov 都能区分出双峰分布颗粒，但相对而言，Tikhonov 双峰分辨能力更强，如噪

声水平低于 0.01 时，Tikhonov 的 PSD 双峰特征都很显著，而 TSVD 第 2 个峰不如 Tikhonov 的显著。当噪声水平为 0.01、0.02 时，虽然 TSVD 的第二个峰特征明显，但此时粒径反演误差偏差很大；从以上两个方面都能够得出结论，Tikhonov 具有很好的抗噪性能。从峰值误差看，

总体而言,TSVD 峰值误差更小,Tikhonov 峰值误差偏大。当噪声水平低于 0.000 1~0.01 时,Tikhonov 的峰值误差都达到 11.02%,而 TSVD 峰值误差仅在噪声水平为 0.001 时,误差才达到 11.02%,其他情况都相对偏低。从平滑性角度看,双峰分布 PSD 的平滑性规律一致于单峰分布颗粒系。

6 双峰宽分布颗粒系的反演

双峰宽峰分布颗粒系模拟参数分别为: $u_1 = 2.8; \sigma_1 = 2.5; u_2 = -2.8; \sigma_2 = 2.3; \alpha_{\max} = 850 \text{ nm}$;反演结果以及相应的实验数据如图 4 及表 4 所示。

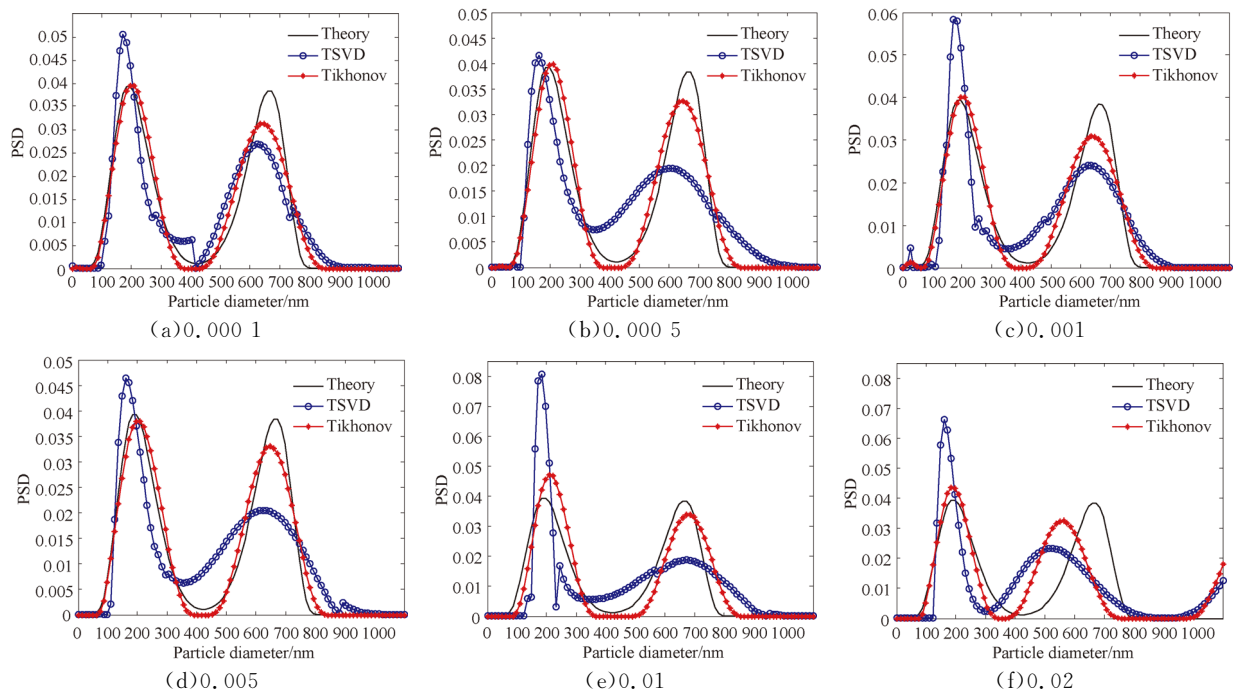


图 4 1~850 nm 双峰分布颗粒系的反演粒径分布

Fig. 4 Inverse PSDs of unimodal distribution particles with particle size 1—850 nm at different noise levels

表 4 1~850 nm 双峰分布颗粒的反演数据

Tab. 4 Inverse data of bimodal distribution particles with particle size 1—850 nm

Noise levels	TSVD			Tikhonov		
	PV/nm	PVE/%	RE	PV/nm	PVE/%	RE
0.000 1	171.95/623.77	12.43/5.55	0.337 3	196.38/648.19	0/1.84	0.169 2
0.000 5	171.95/635.98	12.43/3.69	0.422 0	208.59/648.19	6.22/1.84	0.169 9
0.001	171.95/635.98	12.43/3.69	0.423 8	196.38/635.98	0/3.69	0.183 7
0.005	171.95/635.98	12.43/3.69	0.456 7	220.80/660.40	12.43/0	0.286 4
0.01	184.17/672.61	6.22/1.84	0.654 0	208.59/684.82	6.22/3.69	0.300 2
0.02	159.74/513.87	18.65/22.18	0.714 9	184.17/562.71	6.22/14.79	0.615 9

从图 4 和表 4 的数据可以看出:从反演误差角度看,宽峰与窄峰颗粒的规律一致,由于 TSVD

对奇异值采取完全截断的策略,丢失了数据的粒度信息,反演误差更大,Tikhonov 误差更小。

Tikhonov 均不同程度地低于 TSVD 0.099 ~ 0.353 8; 从双峰分辨力的角度来看, 在 6 种噪声情况下, TSVD 与 Tikhonov 都能区分出双峰分布颗粒, 但相对而言, Tikhonov 双峰分辨能力更强, 其 PSD 双峰特征都很显著, 而 TSVD 第二个峰不如 Tikhonov 的显著。从峰值误差看, 对宽分布颗粒系, 大多数情况下则 Tikhonov 峰值误差更小。由于数据的随机性, 该规律偶尔也会出现偏差; 从平滑性角度看, 双峰分布 PSD 的平滑性规律也一致于单峰分布颗粒系。

综合上述两种双峰分布颗粒的结论可以得出: 对于双峰分布颗粒反演, Tikhonov 具有较小的反演误差、很强的双峰分辨能力与抗噪声能力、较好的平滑性。对于宽窄不同的双峰分布颗粒,

Tikhonov 与 TSVD 的峰值误差呈现不一致的规律, 总体而言, 对于窄峰分布颗粒, TSVD 的峰值误差更小, 对宽峰分布颗粒系, Tikhonov 的峰值误差更小。

7 不同峰值粒径比的双峰颗粒系的反演

根据式(11), 通过改变 1~850 nm 颗粒的分布参数, 可以调整双峰分布颗粒系的两峰值比 (PVSr)。分别模拟出 PVSr 为 2.1 : 1、3.3 : 1 这 3 种颗粒系。在噪声水平为 0.001 时, 对 3 种颗粒的 ACF 进行反演, 反演结果及其对应的数据如图 5 及表 5 所示。

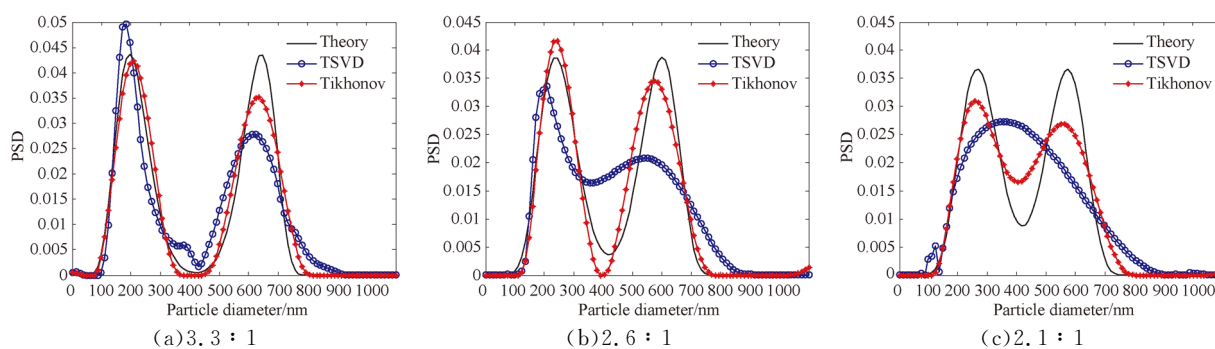


图 5 1~850 nm 双峰分布颗粒在不同峰值粒径比下的反演粒径分布

Fig. 5 Inverse PSDs of bimodal distribution particles with particle size 1—850 nm at different PVSr

表 5 不同峰值粒径比的 1~850 nm 双峰颗粒的反演数据

Tab. 6 Inverse data of bimodal distribution particles with particle size 1—850 nm at different PVSr

Noise levels	TSVD			Tikhonov		
	PV/nm	PVE/%	RE	PV/nm	PVE/%	RE
3.3 : 1	184.17/611.56	6.21/5.65	0.313 6	208.59/635.98	6.21/1.88	0.158 8
2.6 : 1	196.37/550.50	15.72/8.14	0.441 6	245.22/574.92	5.24/4.02	0.173 3
2.1 : 1	—/—	—/—	0.466 3	257.43/550.50	4.46/4.09	0.230 2

通过图 5 和表 5 可以看出, Tikhonov 与 TSVD 的双峰分辨力与颗粒的峰值粒径比有关。当 PVSr 为 3.3 : 1 (较大) 时, 即两峰值距离较远, Tikhonov 与 TSVD 均能分辨出双峰颗粒, Tikhonov 双峰分辨力更强, 反演误差也越小。随着 PVSr 减小, 即两峰越接近时, 两种方法的双峰分辨力均减弱, 当 PVSr 为 2.6 : 1 (居中) 时, Tikhonov、TSVD 双峰特征均减弱, Tikhonov 减

弱趋势不显著, 但 TSVD 比较显著, 其 PSD 虽有双峰特征, 但不明显, 相应的反演误差也增大。当两峰相距较近时, 即 PVSr 为 2.1 : 1 (最小) 时, TSVD 反演结果为单峰分布, Tikhonov 虽然分辨能力也随之下降, 但是仍能看出双峰分布特征。

上述可以看出, 在同等的噪声水平下, Tikhonov 与 TSVD 的双峰分辨力与颗粒的 PVSr 有关。Tikhonov 双峰分辨力较强, 能够分

辨出 PVSR 较低的颗粒,相应的反演误差也较小,而 TSVD 反之。

8 实验数据的反演分析

采用 Brookhaven 实验装置,对 200 nm 单峰分布标准聚苯乙烯颗粒进行测量。测量实验条件为:He-Ne 激光器、测量角度 90°、实验温度 25 °C、分散介质为水。由于动态光散射技术采用相关去

噪法对信号进行去噪,其去噪效果与信号采样数量有关,数据量越大、信噪比越低^[24]。实际测量中,一般要求数据量在 100 万点以上才能得到较高的测量精度。为了得到强弱噪声不同的相关函数数据,分别在光强信号采样点数约 2×10^4 和 1×10^6 时获取相关函数实验数据,并采用 Tikhonov 与 TSVD 对 ACF 进行反演,反演结果如图 6 所示。

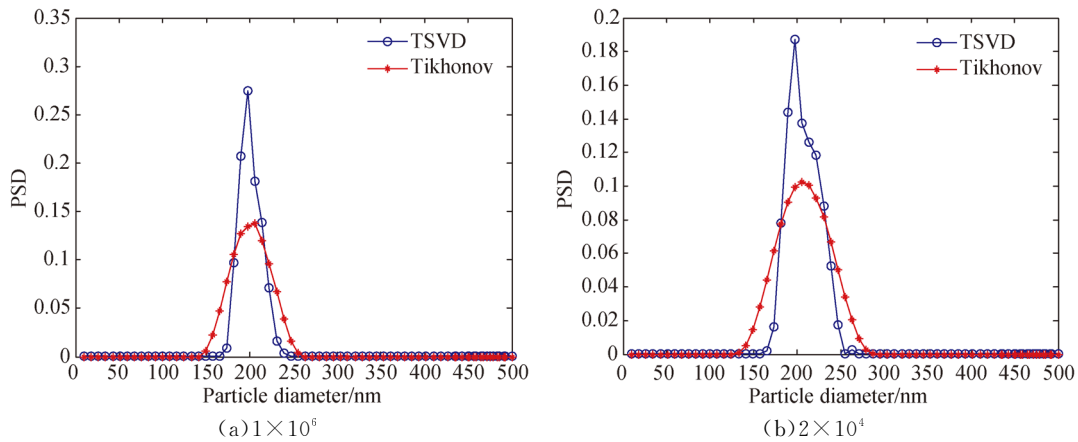


Fig. 6 200 nm 颗粒在不同采样数量下的正则化算法反演粒径分布

Fig. 6 Inverse PSDs of 200 nm particles at different sampling points

表 6 200 nm 颗粒在不同采样数量下正则化方法的反演数据

Tab. 6 Inverse data of 200 nm particles at different sampling points

method	1×10^6		2×10^4	
	PV/nm	PVE/%	PV/nm	PVE/%
TSVD	197.83	1.85	197.8	1.85
Tikhonov	206	3	206	3

通过图 6 及表 6 可以看出,不论在强噪声还是弱噪声情况下,Tikhonov 误差为 3%,相对较大,粒径分布较宽,TSVD 峰值误差为 1.85%,相对较小,峰值位置更准确,并且粒径分布较窄。相对而言,TSVD 的结果更接近标准颗粒的分布。从粒径分布的平滑性而言,Tikhonov 呈现较好的平滑性。可以看出,实验数据的反演结果可以验证模拟数据的结论。

9 结 论

采用二阶差分矩阵的 Tikhonov 及 TSVD 正

则化方法对噪声动态光散射数据进行反演时,两种方法在均较强的抗噪声能力,但是选择不同的正则化方法对反演结果有着不同的影响。通过模拟宽窄不同的单峰、双峰以及不同峰值比的双峰颗粒的分析可以得出以下结论:

对于 DLS 数据的反演,Tikhonov 具有较好的光滑性,TSVD 较差;对于单峰分布颗粒反演,TSVD 峰值误差更小。对于窄分布与强噪声宽分布颗粒系,TSVD 具有较好的抗噪性及较小的反演误差,而对低噪声宽分布颗粒反演,则 Tikhonov 反演误差更小。对于单峰颗粒反演,一

般可以选择 TSVD 方法。对于双峰分布颗粒反演, Tikhonov 具有较小的反演误差、较强的双峰分辨能力与抗噪声能力。对于窄分布颗粒的反演, 一般 TSVD 峰值误差更小, 而对宽分布颗粒系则 Tikhonov 更小。在同等的噪声水平下,

Tikhonov 与 TSVD 的双峰分辨力与颗粒的粒径峰值比有关。Tikhonov 双峰分辨力较强, 能够分辨出峰值比较低的颗粒, 相应的反演误差也较小, 而 TSVD 反之。对于双峰分布颗粒反演, 一般可优先选择二阶差分矩阵的 Tikhonov 方法。

参考文献:

- [1] 杨晖, 郑刚, 张仁杰. 用动态光散射时间相干度法测量纳米颗粒粒径[J]. 光学精密工程, 2011, 19(7): 1546-1551.
YANG H, ZHENG G, ZHANG R J. Measurement of nano-particle sizes by variance of temporal coherence of dynamic light scattering [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2011, 19(7): 1546-1551. (in Chinese)
- [2] 田慧欣, 彭晓, 朱新军, 等. 动态光散射颗粒分布软测量[J]. 光学精密工程, 2016, 24(11): 2814-2820.
TIAN H X, PENG X, ZHU X J, *et al.*. Soft sensing of particle size distribution in dynamic light scattering measurement [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2016, 24(11): 2814-2820. (in Chinese)
- [3] 王雅静, 申晋, 郑刚, 等. Tikhonov 正则化与多重网格技术相结合的动态光散射反演方法[J]. 光学精密工程, 2012, 20(5): 58-66.
WANG Y J, SHEN J, ZHENG G, *et al.*. Inversion of dynamic light scattering combining tikhonov regularization with multi-grid technique [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2012, 20(5): 58-66. (in Chinese)
- [4] SHEN J, THOMAS J C, ZHU X J, *et al.*. Wavelet denoising Experiments in dynamic light scattering [J]. *Optics Express*, 2011, 19(13): 12284-90.
- [5] GAO S S, SHEN J, THOMAS J C, *et al.*. Analysis of noisy Multi-angle dynamic light scattering data [J]. *Applied Optics*, 2014, 53(26): 6001-6007.
- [6] 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.
YU L SH, YANG G L, HE ZH J, LI Y F. Iterative CONTIN algorithm for particle sizing in dynamic light scattering [J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2006, 33(8): 64-69. (in Chinese).
- [7] RUIGANG L, XIA G, WILHELM O. Dynamic light scattering studies on random cross-linking of polystyrene in semi-dilute solution [J]. *Polymer*, 2006, 47(26): 8488-8494.
- [8] KARL F, MANFRED S. Pitfalls and novel applications of particle sizing by dynamic light scattering [J]. *Biomaterials*, 2016, 98: 79-91.
- [9] PROVENCHER S W, CONTIN: A general purpose constrained regularization program for inverting noisy linear algebraic and integral equations [J]. *Comput Phy Commun*, 1982, 27(3): 229-242.
- [10] MCWHIRTER J G, PIKE E R. On the numerical inversion of the Laplace transform and similar Fredholm integral equations of the first kind [J]. *Phys A: Math Gen*, 1978, 11 (9): 1729-1745.
- [11] SUN Y F, WALKER J G. Maximum likelihood data inversion for photon correlation spectroscopy [J]. *Meas Sci Technol*, 2008, 19(11): 115302.
- [12] MORRISON I D, GRABOWSKI E F. Improved techniques for particle size determination by quasi-elastic light scattering [J]. *Langmuir*, 1985, 1: 496-501.
- [13] BUTTGEREIT R, ROTHS T, HONERKAMP J, *et al.*. Simultaneous regularization method for the determination of radius distributions from experimental multiangle correlation functions [J]. *Phys. Rev. E*, 2001, 64, 1515-1523.
- [14] 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(36): 6591-6596.
- [15] LI L, YU L, YANG K, *et al.*. Angular dependence of multiangle dynamic light scattering for particle size distribution inversion using a self-adapting regularization algorithm [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2018, 209: 91-102.
- [16] 刘伟, 王雅静, 陈文钢, 等. 正则矩阵对双峰分布 DLS 数据反演的影响[J]. 中国激光, 2015, 42(9): 0908003-1.
LIU W, WANG Y J, CHEN W G, *et al.*. Influence of the regularization matrix on the inversion of bimodal dynamic light scattering data [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2015, 42(9): 0908003-1. (in Chinese)

- [17] LI ZH M, WANG Y J, SHEN J, *et al.*. The measurement system of nanoparticle size distribution from dynamic light scattering data [J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2014, 56(5): 94-98.
- [18] 王雅静, 窦智, 申晋, 等. TSVD-Tikhonov 正则化多尺度动态光散射反演[J]. *中国激光*, 2017, 44(1): 1014003.
WANG Y J, DOU ZH, SHEN J, *et al.*. Multi-scale dynamic light scattering inversion combined with TSVD and tikhonov regularization [J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2017, 44(1): 1014003. (in Chinese)
- [19] HANSEN P C. The Use of the L-Curve in the regularization of discrete ill-posed problems [J]. *Siam J Sci Comput*, 1993, 14:1487-1503.
- [20] COLEMAN T F, LI Y. An interior trust region approach for nonlinear minimization subject to bounds [J]. *SIAM Journal on Optimization*, 1996, 6(2):418-445.
- [21] YU A B, STANDISH N. A study of particle size distribution [J]. *Powder Technology*, 1990, 62(2): 101-118.
- [22] MIGUEL X J J, FERNANDES N C, SANTOS, MIGUEL A R B. Continuous particle size distribution analysis with dynamic light scattering [J]. *Maxamper: A regularization method using the maximum amplitude for the average error and the Lagrange's multipliers method*. *J. Biochem. Biophys. Methods*, 1998, 36: 101-117.
- [23] 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.
HUANG Y, SHEN J, XU M, *et al.*. Truncated singular value decomposition inversion based on extended nuclear matrix in dynamic light scattering [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, 47(7): 0729001. (in Chinese)
- [24] 王雅静, 申晋, 郑刚, 等. 短数据量动态光散射颗粒测量信号去噪方法[J]. *强激光与粒子束*, 2010, 22(6):1388-1392.
WANG Y J, SHEN J, ZHENG G, *et al.*. Denoising method adapted for dynamic light scattering particle-sizing signals of short data [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2010, 22(6): 1388-1392. (in Chinese)

作者简介:



王雅静(1971—),女,河北承德人,博士,副教授,2003年于山东科技大学获得硕士学位,2011年于上海理工大学获得博士学位,主要从事光电精密测试技术方面的研究。E-mail: wangyjing0725@126.com



申晋(1962—),男,山西晋城人,博士,教授,1996年于中国农业大学获得硕士学位,2004年于上海理工大学获得博士学位,主要从事光电精密测试技术方面的研究。E-mail: shenjin@sdu.edu.cn



袁曦(1995—),男,山东淄博人,硕士研究生,2018年于山东理工大学获得学士学位,主要从事光电精密测试技术方面的研究。E-mail: 940878211@qq.com