

基于颗粒粒度信息分布特征的动态光散射加权反演

徐敏 申晋 黄钰 徐亚南 朱新军 王雅静 刘伟 高明亮

Weighting inversion of dynamic light scattering based on particle-size information distribution character

Xu Min Shen Jin Huang Yu Xu Ya-Nan Zhu Xin-Jun Wang Ya-Jing Liu Wei Gao Ming-Liang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 134201 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20172377

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172377>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I13>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[卢卡斯光子筛的聚焦特性研究](#)

Focusing properties of Lucas sieves

物理学报.2018, 67(10): 104201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172260>

[多尺度水下偏振成像方法](#)

Multi-scale analysis method of underwater polarization imaging

物理学报.2018, 67(5): 054202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172009>

[远程多光束激光相干场成像拍频误差校正研究](#)

Beat frequency error rectifying in multi-beam laser coherent remote tminging

物理学报.2018, 67(4): 044201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.044201>

[利用衍射光栅探测涡旋光束轨道角动量态的研究进展](#)

Progress of detecting orbital angular momentum states of optical vortices through diffraction gratings

物理学报.2018, 67(3): 034201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.034201>

[光学元件波前畸变对驱动器光路设计的影响](#)

Influence of phase error of optical elements on optical path design of laser facilities

物理学报.2018, 67(2): 024201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20171877>

基于颗粒粒度信息分布特征的动态光散射 加权反演*

徐敏¹⁾ 申晋^{1)†} 黄钰¹⁾ 徐亚南¹⁾ 朱新军²⁾ 王雅静¹⁾
刘伟¹⁾ 高明亮¹⁾

1) (山东理工大学电气与电子工程学院, 淄博 255049)

2) (天津工业大学电气工程与自动化学院, 天津 300387)

(2017年11月3日收到; 2018年4月18日收到修改稿)

宽分布和双峰分布颗粒的准确反演是动态光散射技术至今未能有效解决的难题, 尤其峰值位置比小于 2 : 1 且含有大粒径颗粒 (> 350 nm) 的双峰分布. 造成这一难题的主要原因包括: 1) 单角度测量数据的粒度信息含量不足; 2) 常规反演方法对测量数据的噪声抑制以及粒度信息利用缺乏针对性. 对测量数据 (即光强自相关函数) 的研究发现, 数据噪声主要分布在长延迟时段, 而粒度信息集中分布在衰减延迟时段. 基于此, 本文提出了采用粒度信息分布为底数、调节参数为指数的权重系数对自相关函数进行加权反演的约束正则化方法. 由于采用了与粒度信息分布一致的权重系数, 该方法既充分利用了衰减延迟时段的粒度信息, 又有效地抑制了长延迟时段的数据噪声. 不同噪声水平下, 宽分布和双峰分布颗粒体系的反演结果表明, 与常规反演方法相比, 这一方法可以获得更为准确的宽分布和近双峰分布的反演结果.

关键词: 动态光散射, 粒度分布, 反演, 约束正则化

PACS: 42.25.Fx, 42.40.My, 02.30.Zz

DOI: 10.7498/aps.67.20172377

1 引言

动态光散射技术 (dynamic light scattering, DLS) 是测量亚微米及纳米颗粒粒度及分布的有效方法, 广泛应用于科学研究和工业生产中^[1,2]. 应用光子相关光谱理论^[3], 该技术通过对散射光的光强信号进行自相关运算获得光强自相关函数 (autocorrelation function, ACF), 通过反演光强 ACF 获得待测颗粒的粒度分布 (particle size distribution, PSD), 具有测量速度快、灵敏度高、非接触测量且能够给出颗粒物的连续分布等诸多优点. 但对宽分布和双峰分布颗粒而言, 由于单角度测量数据的粒度信息“含量”不足, 这一方法仍难以给出理想的测量结果.

与单角度相比, 多角度动态光散射技术 (multi-angle dynamic light scattering, MDLS) 可以提供更多的粒度信息^[4-7]. 随着 DLS 逐渐向多角度测量的方向发展, 基于不同优化原理的反演方法, 包括正则化方法^[8,9]、贝叶斯方法^[10,11]、神经网络方法^[12]、Chahine 方法^[13] 等相继用于 MDLS. 这些反演方法 (包括智能算法) 通过算法各自的特点或优势来克服颗粒粒度反演对第一类 Fredholm 积分方程求解的病态性, 均未涉及 ACF 数据中粒度信息与噪声的分布特征问题, 宽分布和双峰分布颗粒的测量仍然存在诸多问题. 特别是双峰位置比小于 2 : 1 的情况或高噪声水平下的测量, 通常无法得到双峰分布或所得结果严重偏离真实分布. 一般认为, 测量数据中的噪声增加了粒度反演的病态性. 2015年, Zhu 等^[14] 提出了利用噪声分布对

* 国家自然科学基金 (批准号: 61601266) 和山东省自然科学基金 (批准号: ZR2018MF032, ZR2017LF026, ZR2016EL16) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: shenjin@sdut.edu.cn

ACF加权的反演思路, 削弱或消除了长延迟时段的数据噪声, 得到了小粒度 (≤ 350 nm) 范围内峰值位置比达 1.7 : 1 的双峰分布. 2017年, Xu等^[15]分析了双峰颗粒ACF中的粒度信息分布 (particle size information distribution, PSID), 并提出根据PSID对ACF加权的正则化方法. 该方法采用测量数据为底数、PSID为指数的权重设置方法, 通过增大衰减延迟时段ACF数据的权重, 提高了粒度信息的利用率, 改善了双峰识别能力, 使得反演的双峰位置比达到 1.2 : 1. 这一结果表明该方法具有较高的双峰分辨能力, 其不足之处在于对测量数据的信噪比有较高要求, 当噪声水平超过 0.3% 时, 则不能得到准确的反演结果, 这使其难以应用于粒度变化的过程监测以及在线测量时对短数据量信号的分析, 因为对DLS而言, 随着测量数据量的减少, 信噪比会急剧下降.

本文进一步分析了ACF中的粒度信息和数据噪声的分布特征, 在此基础上提出利用PSID对ACF针对性加权的约束正则化方法 (character-weighted constrained regularization, CW-CR方法). 通过使用与PSID一致的权重, 大大提高了粒度信息利用率和噪声抑制能力, 在高于文献^[15] 1个数量级的噪声水平下获得了准确的宽分布和双峰分布.

2 DLS理论

DLS中, 散射角 θ 处的光强ACF为

$$G_{\theta}^{(2)}(\tau) = \langle i_{\theta}(t) \cdot i_{\theta}(t + \tau) \rangle = \lim_{T_0 \rightarrow \infty} \int_0^{T_0} i_{\theta}(t) \cdot i_{\theta}(t + \tau) dt / T_0, \quad (1)$$

式中, $i_{\theta}(t)$ 和 $G_{\theta}^{(2)}(\tau)$ 分别是散射角 θ 处的散射光光强信号和与之对应的光强ACF, T_0 和 τ 分别是测量时间和延迟时间. 在实测中, 光强ACF数据可通过使用光子相关器获得

$$G_{\theta}^{(2)}(\tau_j) = \lim_{M \rightarrow \infty} \sum_{k=1}^M i_{\theta}(\tau_k) \cdot i_{\theta}(\tau_{k+j}) / M, \quad (2)$$

式中, $G_{\theta}^{(2)}(\tau_j)$ 是离散的光强ACF数据, $i_{\theta}(\tau_k)$ 表示 τ_k 时刻散射角 θ 处的散射光光强信号, τ_j 是离散的延迟时间, M 是光子相关器的通道数. 电场ACF数据可通过光强ACF数据获得, 二者之间的关系可表示为

$$G_{\theta}^{(2)}(\tau_j) = B(1 + \beta(\theta)|g_{\theta}^{(1)}(\tau_j)|^2), \quad (3)$$

式中, B 是光强ACF数据的测量基线, $\beta(\theta)$ (≤ 1) 是空间相干因子, $g_{\theta}^{(1)}(\tau_j)$ 是归一化的电场ACF数据, 其中参数 j ($1 \leq j \leq M$) 表示光子相关器的第 j 通道.

MDLS中, 对于稀溶液的散射颗粒, 散射角 θ_r 处的电场ACF为

$$g_{\theta_r}^{(1)}(\tau_j) = k_{\theta_r} \sum_{i=1}^N \exp\left(-\frac{16\pi k_B T n_m^2 \sin^2(\theta_r/2)}{3\eta d_i \lambda_0^2} \cdot \tau_j\right) \times C_{I\theta_r}(d_i) f(d_i), \quad (4)$$

式中, λ_0 , k_B , T , η , n_m , d , θ 分别是入射光在真空中的波长、Boltzmann常数、样品溶液的绝对温度、溶液的黏度系数、溶液的折射率、颗粒粒度和散射角; $C_{I\theta_r}(d_i)$ 是粒径为 d_i 的颗粒在散射角 θ_r 处的Mie散射光强与总光强的比值, 可通过Mie散射理论^[16,17] 获得; $f(d_i)$ 是离散的PSD, 共有 N 个离散点; 先验权重系数 k_{θ_r} 满足 $k_{\theta_r} = 1 / \sum_{i=1}^N C_{I\theta_r}(d_i) f(d_i)$. (4)式可简化为

$$g_{\theta_r}^{(1)} = k_{\theta_r} A_{\theta_r} f, \quad (5)$$

式中, $g_{\theta_r}^{(1)}$ 是由散射角 θ_r 处的归一化电场ACF数据组成的向量, 元素为 $g_{\theta_r}^{(1)}(\tau_j)$, 维数为 $M \times 1$; f 是由离散的PSD组成的向量, 元素为 $f(d_i)$, 维数为 $N \times 1$; A_{θ_r} 是与散射角 θ_r 处的电场ACF数据对应的核矩阵, 维数为 $M \times N$, 元素为

$$A_{\theta_r}(j, i) = \exp\left(-\frac{16\pi k_B T n_m^2(\lambda_0) \sin^2(\theta_r/2)}{3\eta d_i \lambda_0^2} \cdot \tau_j\right) \times C_{I\theta_r}(d_i). \quad (6)$$

3 ACF中的噪声抑制与粒度信息利用

3.1 ACF中的噪声分布

实测中, DLS的光强和电场ACF (图1(a)和图1(b)所示) 具有相同的指数衰减特征, 并在衰减过程中受到数据噪声影响, 尤其在长延迟时段. 由于在电场ACF的计算过程中光强ACF的开方过程 ((3)式所示) 放大了其中的数据噪声, 电场ACF中的数据噪声对测量结果的影响明显大于光强ACF中数据噪声的影响, 这一情况增加了反演过程的病态性.

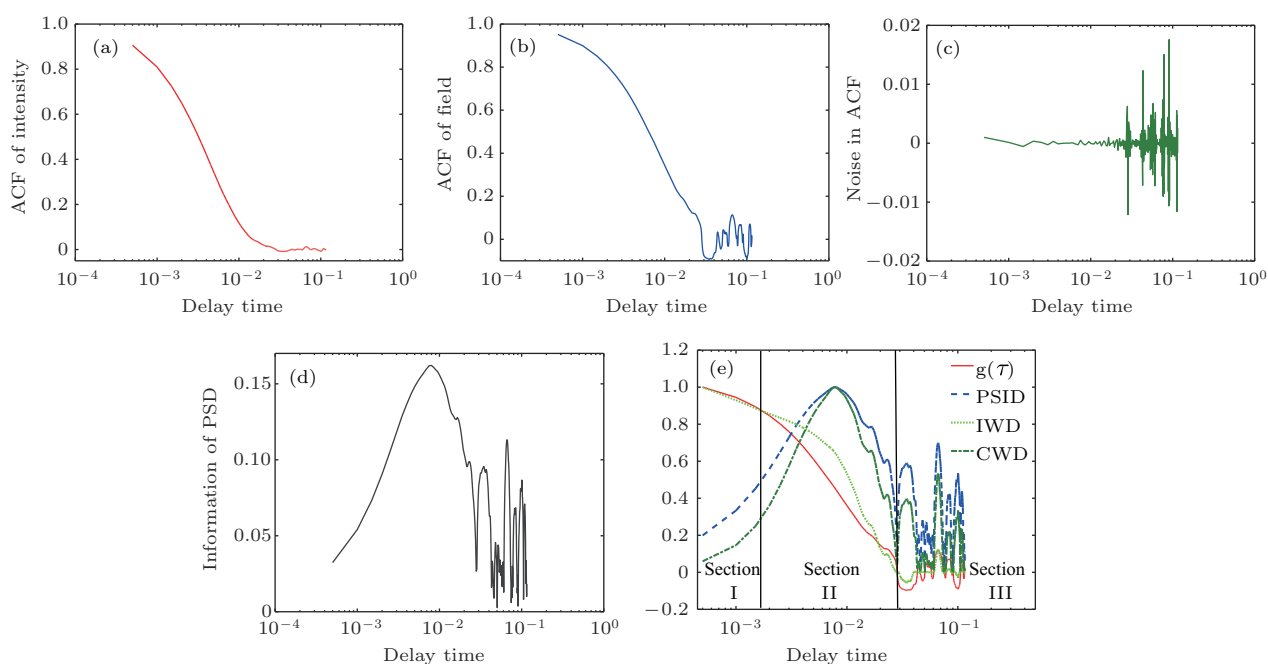


图1 DLS中的归一化光强自相关函数(a), 归一化电场自相关函数(b), 电场自相关函数中的数据噪声(c)和粒度信息分布(d)以及IWCR方法所用权重系数分布(IWD)和CWCR方法所用权重系数分布(CWD)(e)

Fig. 1. Normalized ACF of intensity (a) and field (b) in DLS; the distribution of the data noise (c) and the particle size information (d) in the field ACF, and the distribution of the weighted parameter in the IWCR method (IWD) as well as the distribution of the weighted parameter in the CWCR method (CWD) (e).

采用 Daubechies 小波函数对实测电场 ACF 进行频率分解后得到的噪声分布如图 1(c) 所示, 可见长延迟时段的数据噪声远大于短延迟时段的数据噪声. 在粒度反演过程中, 这一噪声直接干扰了反演 PSD 对应的 ACF 与实测 ACF 之间的残差计算, 从而导致 PSD 反演失真.

3.2 ACF 中的粒度信息分布

对于不同 PSD, 粒度信息在 ACF 中的分布是不同的. 对此, 文献 [15] 使用平均粒度重构了等效单峰数据, 采用重构数据与原始数据之差的绝对值得到了粒度信息分布 (如图 1(d) 所示), 可见粒度信息集中分布在 ACF 的衰减延迟时段, 而长延迟时段 ACF 的粒度信息含量极少.

3.3 ACF 的噪声抑制与粒度信息利用

在颗粒粒度反演中, 常规正则化方法在全部相关通道中平均计算 ACF 的残差模值, 未考虑数据噪声和粒度信息在 ACF 中的分布特征. 这一方面使得长延迟时段的高水平噪声未能得到有效抑制, 另一方面对衰减延迟时段影响峰值分辨的关键粒度信息没能充分利用. 因此, 通过常规正则化方法

很难获得准确的宽分布和双峰分布. 针对 ACF 中的数据噪声问题, Zhu 等 [14] 提出了采用 ACF 作为权重对残差进行加权的正则化方法, 通过使用逐渐衰减的权重系数抑制了长延迟时段的数据噪声, 从而在单角度测量中得到了峰值比达 1.7 : 1 的双峰 PSD. 此后, Xu 等 [15] 采用测量数据为底数、粒度信息分布为指数的权重设置方法, 通过使用较大权重 (或较小权重) 处理所含粒度信息较多 (或较少) 的测量数据, 在有效抑制数据噪声的同时提高了粒度信息的利用率, 从而在 MDLS 测量中得到了峰值比达 1.2 : 1 的双峰 PSD. 但是, 上述方法的测量条件均限于不高于 10^{-3} 量级的噪声水平.

文献 [15] 中, 以 ACF 为底数、PSID 为指数的权重系数分布 (IWD) 如图 1(e) 所示, 在数据噪声大的长延迟时段 (Section III), ACF 与 IWD 的数值均接近零值, 因此无论采用 ACF 加权的 WCR 方法还是采用 IWD 加权的 IWCR 方法, 均能有效抑制 Section III 的数据噪声对粒度反演的影响. 在粒度信息集中的衰减延迟时段 (Section II), IWD 的数值大于 ACF 的数值, 因此 IWCR 方法对粒度信息的利用优于 WCR 方法. 在粒度信息含量较少的初始延迟时段 (Section I), 两种加权方法所用权重参数均大于其他延迟时段, 这一与粒度信息分布不相

一致的加权策略, 削减了两种加权方法对 Section II 粒度信息的利用效果.

本文提出的 CW-CR 方法, 通过采用与粒度信息分布更趋一致的权重系数 CWD (如图 1(e) 所示), 可在抑制 Section III 数据噪声的同时, 避免 Section I 权重系数对 Section II 粒度信息利用的影响, 进而提高了对粒度信息的利用率和抗噪声的能力. 基于该方法, 由权重系数结合的加权多角度电场 ACF 数据为

$$\mathbf{g}_{\mathbf{W}_C}^{(1)} = \begin{bmatrix} \mathbf{W}_{C1}\mathbf{g}_{\theta_1}^{(1)} \\ \mathbf{W}_{C2}\mathbf{g}_{\theta_2}^{(1)} \\ \mathbf{W}_{Cm}\mathbf{g}_{\theta_m}^{(1)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_{\theta_1}\mathbf{W}_{C1}\mathbf{A}_{\theta_1} \\ k_{\theta_2}\mathbf{W}_{C2}\mathbf{A}_{\theta_2} \\ k_{\theta_m}\mathbf{W}_{Cm}\mathbf{A}_{\theta_m} \end{bmatrix} \mathbf{f} \\ = \mathbf{A}_{\mathbf{W}_C}\mathbf{f}. \quad (7)$$

式中, $\mathbf{g}_{\mathbf{W}_C}^{(1)}$ 和 $\mathbf{A}_{\mathbf{W}_C}$ 分别是加权的电场 ACF 数据和相应的加权核矩阵, \mathbf{W}_{Cr} ($1 \leq r \leq m$) 是与散射角 θ_r 处的测量数据相对应的加权矩阵, 满足 $\mathbf{W}_{Cr} = \text{diag}[w_{Cr_j}]$, $w_{Cr_j} = \text{PSID}_{\theta_r}(\tau_j)^{Pr/2}$, 其中 diag 是主对角线矩阵, Pr 是加权调节参数. $\text{PSID}_{\theta_r}(\tau_j) = |g_{\theta_r_T}^{(1)}(\tau_j) - g_{\theta_r_R}^{(1)}(\tau_j)|$ 是散射角 θ_r 处测量数据的粒度信息分布, 其中 $g_{\theta_r_T}^{(1)}(\tau_j)$ 和 $g_{\theta_r_R}^{(1)}(\tau_j)$ 分别是实测的 ACF 数据和采用平均粒度重构的 ACF 数据, 平均粒度可通过累积量分析法^[18,19] 获得. CW-CR 方法是通过调节参数 Pr 的值来提高粒度信息利用率和噪声抑制能力, 参数 Pr 的选取是改善反演性能的关键. Pr 的取值越大, 长延迟时段 (Section III) 的权重系数越接近于 0, 噪声抑制能力越强, 但衰减延迟时段 (Section II) 的权重系数分布趋于偏离粒度信息分布, 粒度信息的利用率会有所降低; 随着参数 Pr 取值的减小, 衰减延迟时段 (Section II) 和长延迟时段 (Section III) 的权重系数会逐渐增大, 粒度信息的利用率逐渐提高, 但噪声抑制能力会有所降低, 甚至失去噪声抑制能力. 本文在反演颗粒粒度分布时, 将 ACF 残差范数最小值对应的 Pr 值作为参数 Pr 的最终取值.

通常, (7) 式的求解可表示为

$$M^\alpha(\mathbf{f}) = \|\mathbf{A}_{\mathbf{W}_C}\mathbf{f} - \mathbf{g}_{\mathbf{W}_C}^{(1)}\|^2 + \alpha\|\mathbf{L}\mathbf{f}\|^2 \\ \text{s.t. } \mathbf{f} \geq 0, \quad (8)$$

式中, M , α , \mathbf{L} , $\|\cdot\|$, $\|\mathbf{L}\mathbf{f}\|^2$ 分别是稳定泛函、正则参数、正则矩阵、欧几里得范数、惩罚因子, (8) 式的极小解便是 (7) 式的解, 即反演所得 PSD. 其中, 正则化参数 α 通过 \mathbf{L} 曲线准则^[20,21] 确定, 用来控制解的准确性和稳定性, 同时选用单位矩阵作为正则矩阵.

4 模拟数据的特征加权反演

采用对数正态分布^[22], 本文模拟了不同 PSD (单峰窄/宽分布、双峰分布) 的 MDLS 数据, 且采用 CW-CR 方法得到了不同噪声水平 (3×10^{-4} , 3×10^{-3} , 3×10^{-2}) 下的反演结果. 通过比较常规反演方法 (Tik-CR) 所得的结果, 研究了 CW-CR 方法对不同 PSD 的反演性能和抗噪声能力. 其中, 对数正态分布为

$$f(d) = \frac{a}{d\sigma_1\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-0.5\left[\frac{\ln(d/d_1)}{\sigma_1}\right]^2\right\} \\ + \frac{b}{d\sigma_2\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-0.5\left[\frac{\ln(d/d_2)}{\sigma_2}\right]^2\right\}, \quad (9)$$

式中, d_1 和 d_2 是颗粒的标称直径, σ_1 和 σ_2 是相应的标准偏差, a 和 b 是用来调节峰值高度的分布参数, d 和 $f(d)$ 是颗粒粒度及其分布. 相应的光强 ACF 数据通过结合 (3) 式和 (5) 式获得, 含噪 ACF 数据通过添加高斯噪声获得.

$$G_{\theta_r_noise}^{(2)}(\tau_j) = G_{\theta_r}^{(2)}(\tau_j) + \delta n(\tau_j). \quad (10)$$

式中, $G_{\theta_r_noise}^{(2)}(\tau_j)$ 和 $G_{\theta_r}^{(2)}(\tau_j)$ 分别是含有噪声和没有噪声的光强 ACF 数据, $n(\tau_j)$ 是高斯噪声, δ 是噪声水平; 其中 $r = 1, 2, \dots, m$, $j = 1, 2, \dots, M$, m 为选用散射角的个数, M 为数字相关器的通道个数.

MDLS 的模拟条件为 $k_B = 1.3807 \times 10^{-23}$ J/K, $T = 298.15$ K, $\eta = 0.89$ cP, $n_m = 1.3316$, $\lambda_0 = 632.8$ nm, $\theta_r = 30^\circ, 40^\circ, \dots, 140^\circ$; $B = 1$, $\beta = 0.7$; $d_{\min} = 0.01$ nm, $d_{\max} = 800.01$ nm, 其中 d_{\min} 和 d_{\max} 分别是最小和最大的颗粒粒度, 而且离散粒度共 150 点.

表 1 是 PSD 的分布参数及相应属性, 其中 PP 是峰值位置、 R_{PP} 是峰值位置比、 R_{PH} 是双峰高度比, D 是累积量分析法得到的平均粒度. 此外, 为表征 PSD 反演的准确性, 本文引入了三个性能评价指标: 双峰高度比 (R_{PH})、峰值位置相对误差 (E_{PP})、分布误差 (V):

$$R_{PH} = HIP_1/HIP_2, \\ E_{PP} = |(PP_{\text{true}} - PP_{\text{meas}})/PP_{\text{true}}|, \\ V = \left\{ \left(\sum_1^K [f_{\text{true}}(d) - f_{\text{meas}}(d)]^2 \right) / K \right\}^{1/2}, \quad (11)$$

表1 PSD 的分布参数和属性
Table 1. Parametes and properties of the simulated PSDs.

Sample	PP/nm	R_{PP}	R_{PH}	d_1	σ_1	d_2	σ_2	a	b	δ	D
Unimodal	Narrow	475	—	—	—	475	0.050	—	1.00	3×10^{-4}	468
										3×10^{-3}	466
										3×10^{-2}	442
	Broad	464	—	—	—	464	0.143	—	1.00	3×10^{-4}	473
										3×10^{-3}	470
										3×10^{-2}	443
Bimodal	150/500	3.33 : 1	1.019 : 1	150	0.100	500	0.030	0.50	0.50	3×10^{-4}	468
										3×10^{-3}	462
										3×10^{-2}	452
	350/500	1.43 : 1	0.632 : 1	350	0.080	500	0.035	0.50	0.50	3×10^{-4}	395
										3×10^{-3}	393
										3×10^{-2}	385

式中, $f(d)$, HIP , PP 是 PSD 及其分布峰值和峰值位置; true 和 meas 分别表示真实值和反演测量值.

475 nm 单峰窄分布、464 nm 单峰宽分布、150 nm/ 500 nm 双峰分布、350 nm/500 nm 双峰分布的模拟反演结果分别如图 2—图 5 所示, 对应的性能评价参数如表 2—表 5 所示. 图中 ‘True’, ‘Tik-CR’ 和 ‘CW-CR’ 分别表示 ‘真实’ 的 PSD, Tikhonov 约束正则化和特征加权约束正则化的反演结果. 图 (a1), (a2), (a3) (或 (b1), (b2), (b3), (c1), (c2), (c3)) 分别表示 3×10^{-4} (或 3×10^{-3} , 3×10^{-2}) 噪声水平下的单角度 (90°)、三角度 (70° , 90° , 110°)、六角度 (30° , 50° , \dots , 130°) PSD 反演的结果. 表中 δ , ‘True’, ‘One’, ‘Three’ 和 ‘Six’ 分别表示噪声水平、‘真实’ 的 PSD 以及上述单角度、三角度和六角度 PSD 反演的结果.

对 475 nm 单峰窄分布而言, 无论 Tik-CR 方法还是 CW-CR 方法, 所得结果的分布误差均随散射角个数的增加而减小; 在反演条件相同时, CW-CR 方法所得结果的分布误差普遍小于 Tik-CR 方法. 六角度 DLS 测量中, CW-CR 方法所得结果的分布误差在 3×10^{-4} , 3×10^{-3} , 3×10^{-2} 噪声水平下分别为 0.0014, 0.0021, 0.0031.

此外, Tik-CR 方法的结果受噪声的影响较大, 尤其在高噪声水平下反演结果会严重偏离真实值. 其中, 单角度测量的峰值位置相对误差为 0.101; 多角度 (三角度和六角度) 测量的峰值位置相对误差低于 0.020, 同时出现虚假峰 (前者为 103 nm 虚假

峰, 后者为 204 nm 虚假峰). 与 Tik-CR 方法相比, CW-CR 方法的反演结果受噪声的影响较小, 即便在高噪声水平下也能保证反演结果的准确性, 避免了虚假峰出现, 此时的峰值位置相对误差为 0. 在低噪声水平下, 两种反演方法均可得到低于 0.03 的峰值位置相对误差, 但 Tik-CR 方法所得结果受噪声的影响比 CW-CR 方法显著.

对于 464 nm 单峰宽分布, 反演结果的分布误差具有与 475 nm 单峰窄分布相同的特点. 在 3×10^{-4} 噪声水平下, 采用 CW-CR 方法反演六个角度的 ACF 数据可使测量结果具有更小的分布误差 (0.008); 而在 3×10^{-3} 和 3×10^{-2} 噪声水平下, 三角度 PSD 反演的结果具有更小的分布误差 (0.006 和 0.005).

此外, Tik-CR 和 CW-CR 方法均能使反演结果的峰值位置相对误差低于 0.032, 但 Tik-CR 方法所得结果受噪声的影响比 CW-CR 方法显著. 与 Tik-CR 方法相比, 在单个散射角测量中, CW-CR 方法可以在高噪声水平下获得比较准确的峰值位置, 使得峰值位置相对误差低至 0.002; 在三个散射角测量中, CW-CR 方法在不同噪声水平下均可获得比较准确的峰值位置, 并使峰值位置相对误差低于 0.01, 而 Tik-CR 方法高于 0.02; 在六个散射角的测量中, CW-CR 方法在 3×10^{-4} 噪声水平下可获得更小的峰值位置相对误差 (0.009), Tik-CR 方法为 0.037, 但 3×10^{-3} 和 3×10^{-2} 噪声水平下的反演结果仍存在偏差.

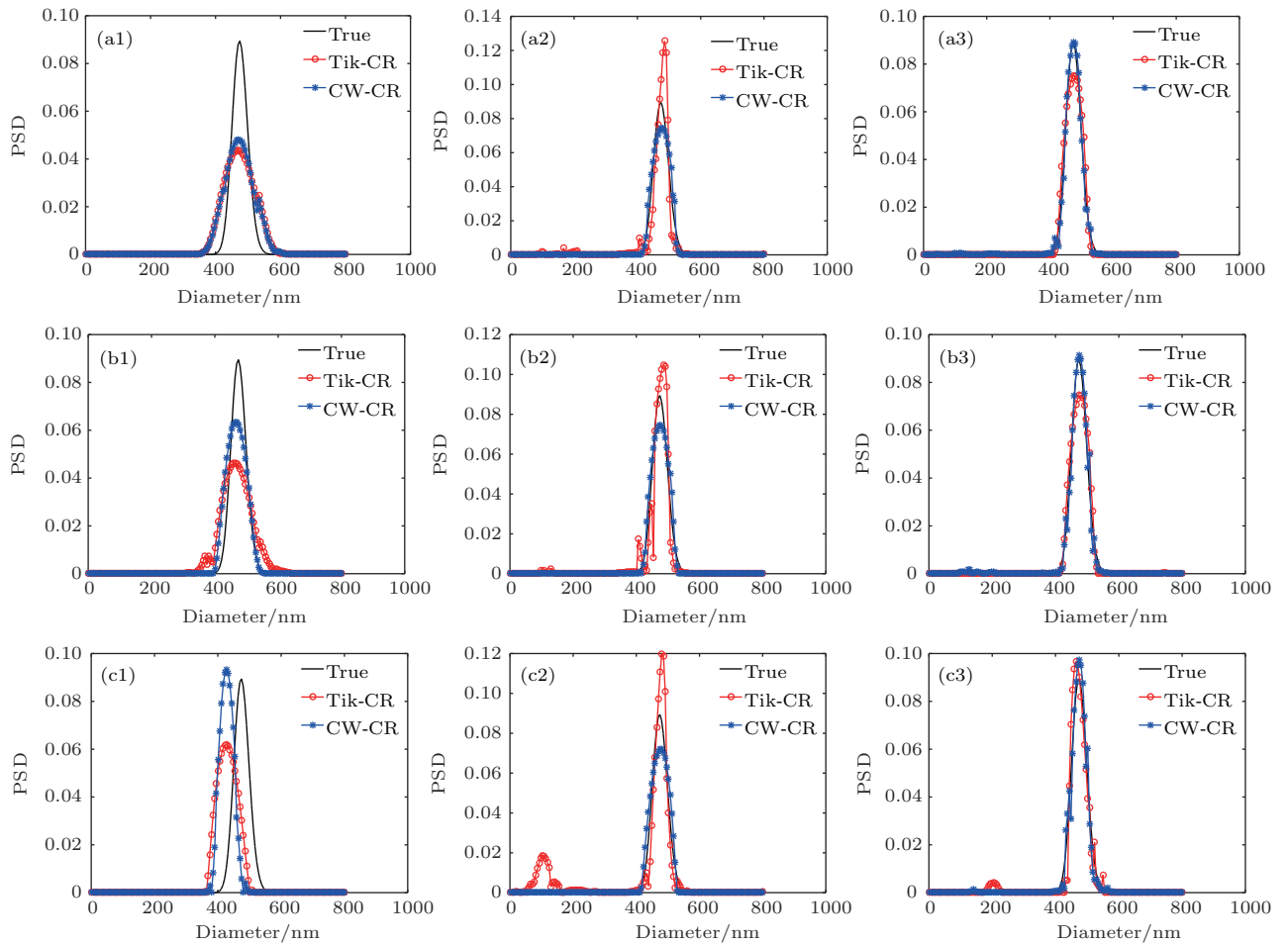


图2 475 nm 单峰窄分布在 3×10^{-4} (a), 3×10^{-3} (b), 3×10^{-2} (c) 噪声水平下的单 (1)、三 (2) 和六 (3) 角度粒度反演结果
 Fig. 2. The recovery of 475 nm unimodal narrow PSD by using single-(1), three-(2) and six-(3) angle analysis at 3×10^{-4} (a), 3×10^{-3} (b), 3×10^{-2} (c) noise levels.

表2 475 nm 单峰窄分布颗粒粒度反演的性能参数

Table 2. The performance values about the recovery of 475 nm unimodal narrow PSD.

δ			PP/nm	E_{PP}	R_{PH}	V
	True		475	0	—	0
3×10^{-4}	One	Tik-CR	470	0.011	—	0.0105
		CW-CR	470	0.011	—	0.0093
	Three	Tik-CR	486	0.023	—	0.0079
		CW-CR	475	0	—	0.0037
	Six	Tik-CR	475	0	—	0.0033
		CW-CR	475	0	—	0.0014
3×10^{-3}	One	Tik-CR	465	0.021	—	0.0100
		CW-CR	465	0.021	—	0.0067
	Three	Tik-CR	486	0.023	—	0.0074
		CW-CR	475	0	—	0.0035
	Six	Tik-CR	475	0	—	0.0035
		CW-CR	475	0	—	0.0021
3×10^{-2}	One	Tik-CR	427	0.101	—	0.0191
		CW-CR	427	0.101	—	0.0248
	Three	Tik-CR	103/480	—/0.011	0.156 : 1	0.0074
		CW-CR	475	0	—	0.0042
	Six	Tik-CR	204/465	—/0.021	0.045 : 1	0.0046
		CW-CR	475	0	—	0.0031

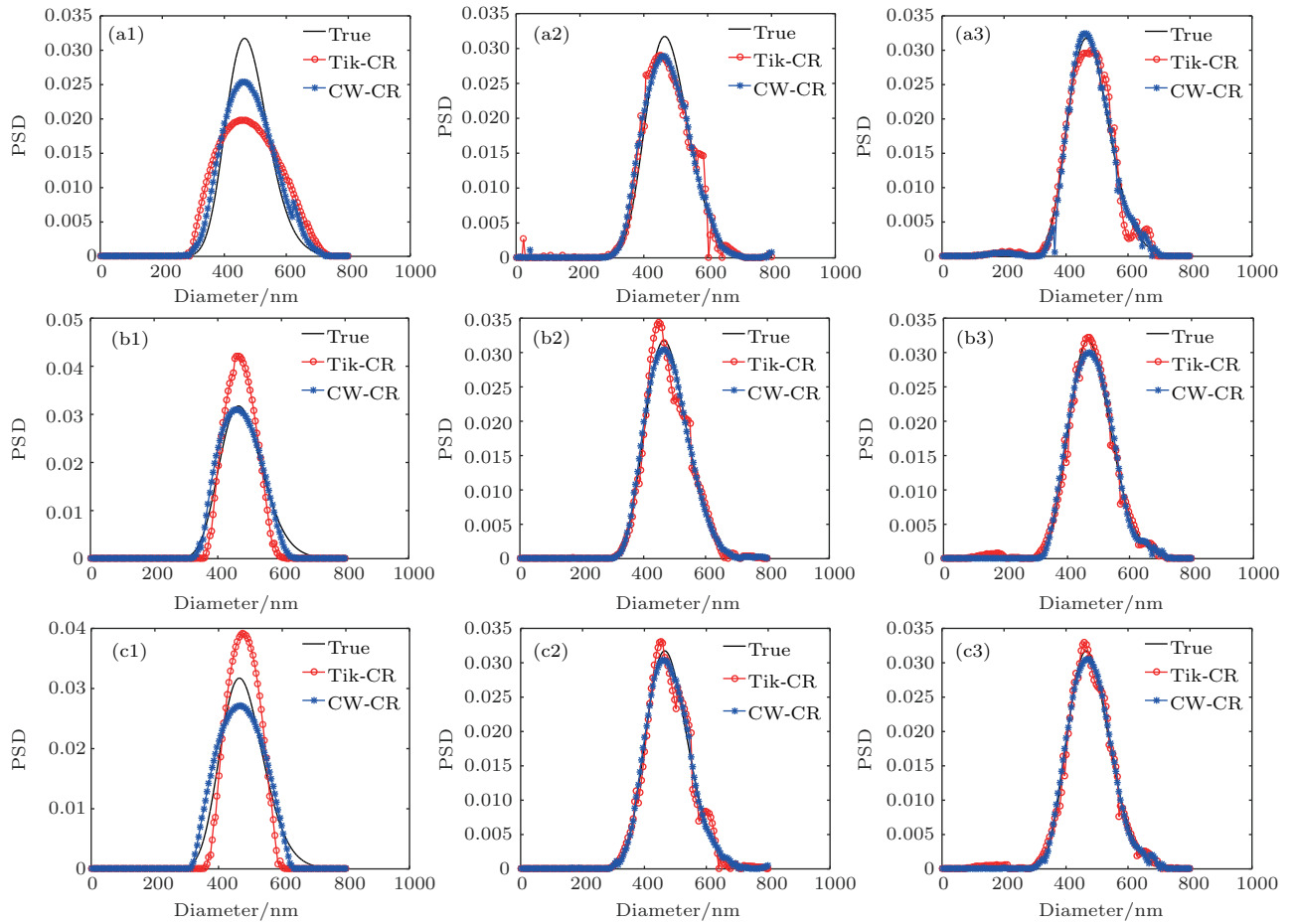


图3 464 nm 单峰宽分布在 3×10^{-4} (a), 3×10^{-3} (b), 3×10^{-2} (c) 噪声水平下的单(1)、三(2)和六(3)角度粒度反演结果
 Fig. 3. The recovery of 464 nm unimodal broad PSD by using single-(1), three-(2) and six-(c) angle analysis at 3×10^{-4} (a), 3×10^{-3} (b), 3×10^{-2} (c) noise levels.

表3 464 nm 单峰宽分布颗粒粒度反演的性能参数
 Table 3. The performance values about the recovery of 464 nm unimodal broad PSD.

δ			PP/nm	E_{PP}	R_{PH}	V
	True		464	0	—	0
3×10^{-4}	One	Tik-CR	464	0	—	0.0044
		CW-CR	459	0.011	—	0.0022
	Three	Tik-CR	449	0.032	—	0.0018
		CW-CR	460	0.009	—	0.0013
	Six	Tik-CR	481	0.037	—	0.0014
		CW-CR	460	0.009	—	0.0008
3×10^{-3}	One	Tik-CR	465	0.002	—	0.0038
		CW-CR	460	0.009	—	0.0015
	Three	Tik-CR	449	0.032	—	0.0015
		CW-CR	465	0.002	—	0.0006
	Six	Tik-CR	465	0.002	—	0.0008
		CW-CR	470	0.013	—	0.0007
3×10^{-2}	One	Tik-CR	476	0.026	—	0.0035
		CW-CR	465	0.002	—	0.0021
	Three	Tik-CR	454	0.022	—	0.0013
		CW-CR	460	0.009	—	0.0005
	Six	Tik-CR	460	0.009	—	0.0008
		CW-CR	470	0.013	—	0.0005

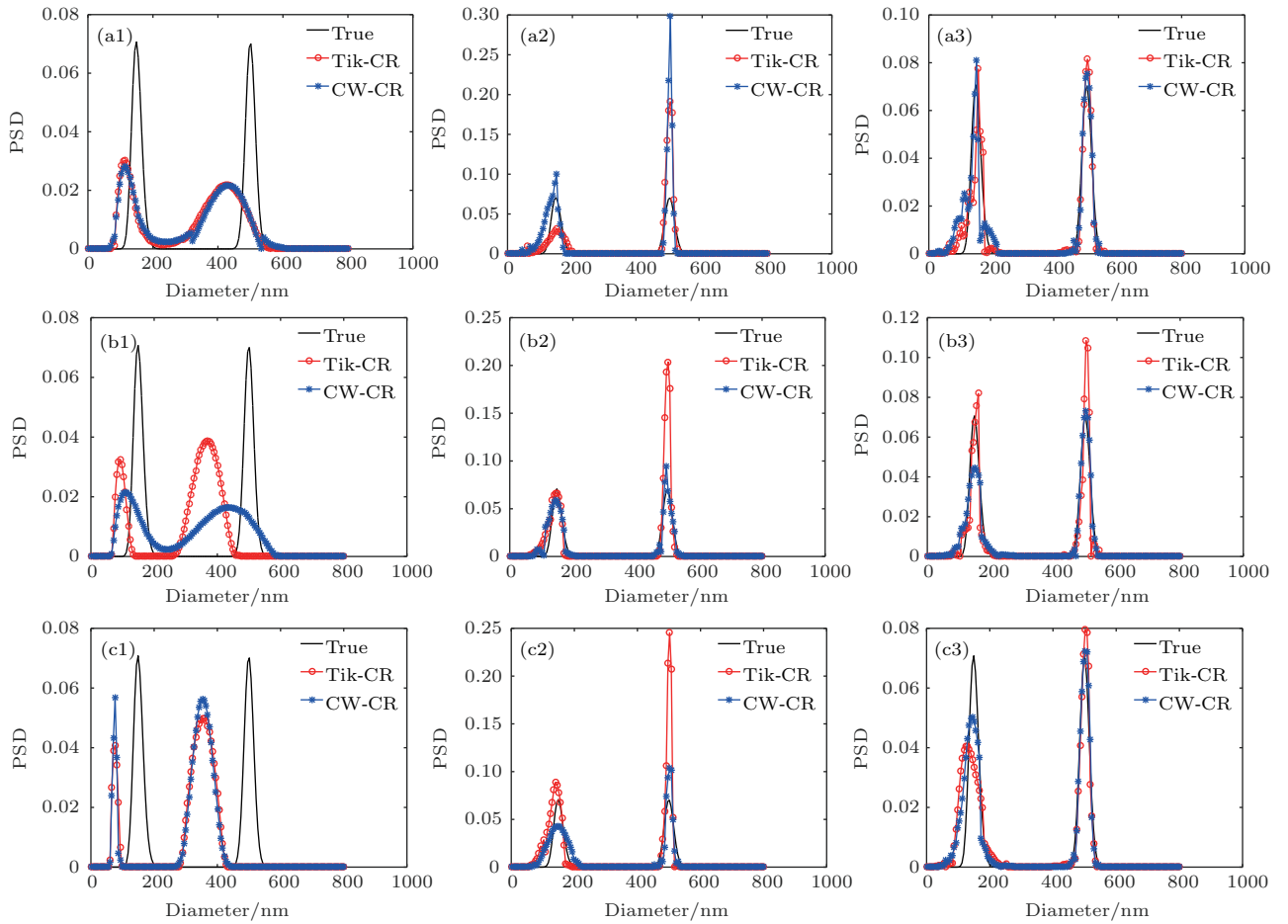


图4 150 nm/500 nm 双峰分布在 3×10^{-4} (a), 3×10^{-3} (b), 3×10^{-2} (c) 噪声水平下的单(1)、三(2)和六(3)角度粒度反演结果
 Fig. 4. The recovery of 150 nm/500 nm bimodal PSD by using single-(1), three-(2) and six-(3) angle analysis at 3×10^{-4} (a), 3×10^{-3} (b), 3×10^{-2} (c) noise levels.

表4 150 nm/500 nm 双峰分布颗粒粒度反演的性能参数
 Table 4. The performance values about the recovery of 150 nm/500 nm bimodal PSD.

δ	True		PP/nm	E_{PP}	R_{PH}	V
			150/500	0/0	1.019 : 1	0
3×10^{-4}	One	Tik-CR	114/428	0.240/0.144	1.384 : 1	0.0173
		CW-CR	114/432	0.240/0.136	1.299 : 1	0.0167
	Three	Tik-CR	151/502	0.007/0.004	0.522 : 1	0.0195
		CW-CR	151/502	0.007/0.004	0.106 : 1	0.0263
	Six	Tik-CR	156/502	0.004/0.004	0.949 : 1	0.0061
		CW-CR	151/502	0.007/0.004	1.074 : 1	0.0060
3×10^{-3}	One	Tik-CR	92/369	0.387/0.262	0.841 : 1	0.0227
		CW-CR	108/438	0.280/0.124	1.311 : 1	0.0157
	Three	Tik-CR	146/502	0.027/0.004	0.325 : 1	0.0198
		CW-CR	146/497	0.027/0.006	0.624 : 1	0.0062
	Six	Tik-CR	162/502	0.080/0.004	0.756 : 1	0.0078
		CW-CR	151/502	0.007/0.004	0.608 : 1	0.0049
3×10^{-2}	One	Tik-CR	77/353	0.487/0.294	0.816 : 1	0.0242
		CW-CR	77/353	0.487/0.294	1.007 : 1	0.0247
	Three	Tik-CR	140/502	0.067/0.004	0.362 : 1	0.0244
		CW-CR	151/502	0.007/0.004	0.415 : 1	0.0087
	Six	Tik-CR	124/502	0.173/0.004	0.508 : 1	0.0087
		CW-CR	146/502	0.027/0.004	0.694 : 1	0.0059

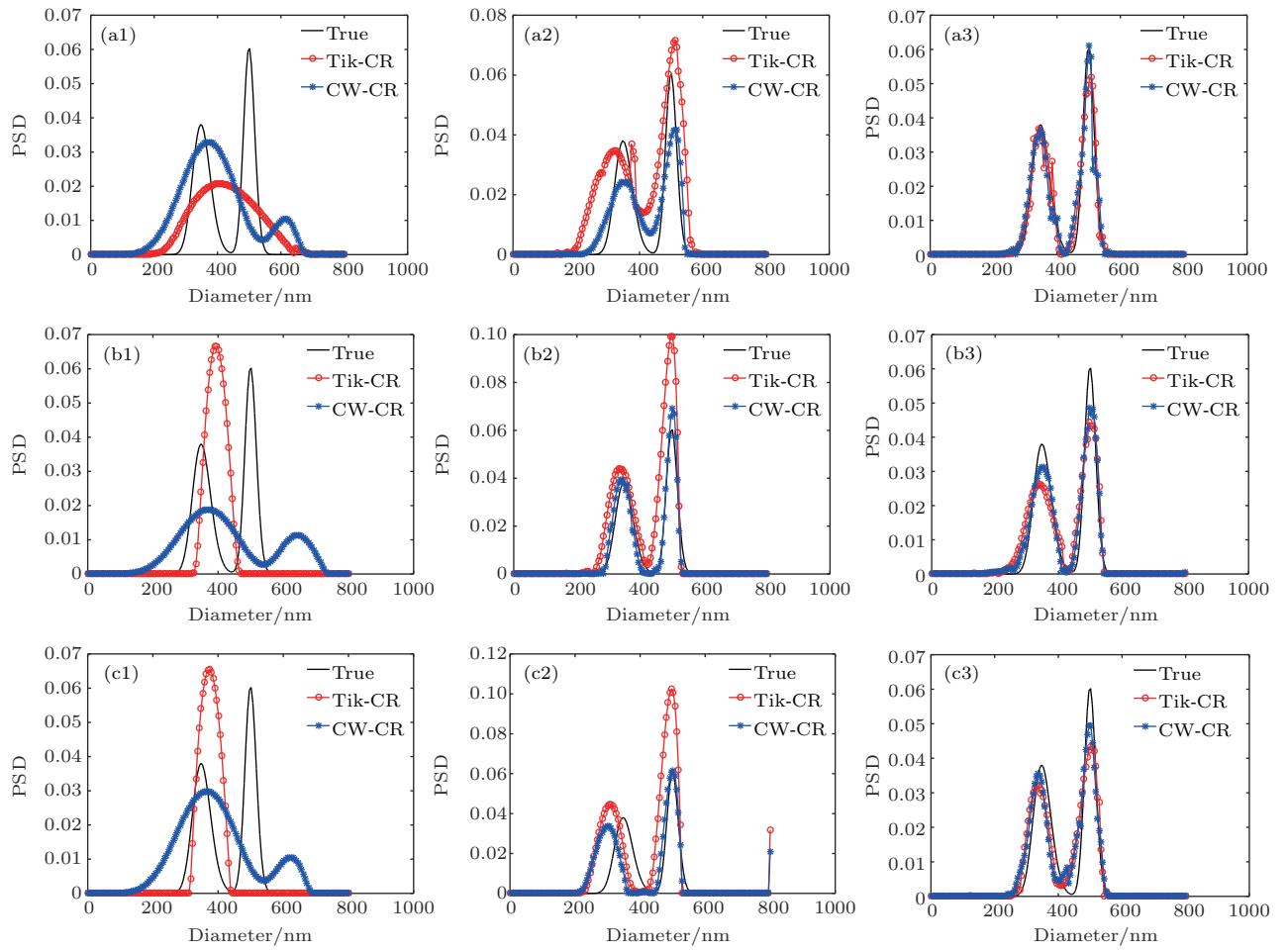


图5 350 nm/500 nm 双峰分布在 3×10^{-4} (a), 3×10^{-3} (b), 3×10^{-2} (c) 噪声水平下的单 (1)、三 (2) 和六 (3) 角度粒度反演结果
 Fig. 5. The recovery of 350 nm/500 nm bimodal PSD by using single-(1), three-(2) and six-(3) angle analysis at 3×10^{-4} (a), 3×10^{-3} (b), 3×10^{-2} (c) noise levels.

表5 350 nm/500 nm 双峰分布颗粒粒度反演的性能参数
 Table 5. The performance values about the recovery of 350 nm/500 nm bimodal PSD.

δ			PP/nm	E_{PP}	R_{PH}	V
	True		350/500	0/0	0.632 : 1	0
3×10^{-4}	One	Tik-CR	406	—	— : 1	0.0107
		CW-CR	369/614	0.054/0.228	3.140 : 1	0.0133
	Three	Tik-CR	327/375/513	—/—/0.026	0.485/0.516 : 1	0.0130
		CW-CR	348/512	0.006/0.024	0.584 : 1	0.0505
	Six	Tik-CR	343/508	0.020/0.016	0.707 : 1	0.0037
		CW-CR	348/502	0.006/0.004	0.594 : 1	0.0034
3×10^{-3}	One	Tik-CR	396	—	— : 1	0.0193
		CW-CR	369/640	0.054/0.280	1.658 : 1	0.0127
	Three	Tik-CR	332/497	0.051/0.010	0.444 : 1	0.0133
		CW-CR	343/502	0.020/0.007	0.567 : 1	0.0032
	Six	Tik-CR	343/497	0.020/0.010	0.591 : 1	0.0048
		CW-CR	347/502	0.009/0.007	0.638 : 1	0.0031
3×10^{-2}	One	Tik-CR	374	—	— : 1	0.0167
		CW-CR	364/625	0.040/0.250	2.834 : 1	0.0132
	Three	Tik-CR	310/497	0.114/0.006	0.433 : 1	0.0177
		CW-CR	300/502	0.167/0.004	0.547 : 1	0.0106
	Six	Tik-CR	332/502	0.051/0.004	0.739 : 1	0.0052
		CW-CR	337/502	0.037/0.004	0.718 : 1	0.0047

在 150 nm/500 nm 双峰分布的粒度反演中, 两种方法在单角度测量下的峰值位置均严重偏离真实值, 分布误差偏大, 但相对而言 CW-CR 方法所得结果的双峰高度比更加接近真实值; 多角度测量结果的峰值位置相对误差远小于单角度测量的数值, 尤其 CW-CR 方法可以得到更加准确的峰值位置、双峰高度比或更小的分布误差. 尤其在六角度测量中, 采用 CW-CR 方法可以获得更为准确的反演结果: 其中 3×10^{-4} 噪声水平下的峰值位置相对误差为 0.007:0.004, 双峰高度比为 1.074 : 1, 分布误差为 0.0060; 3×10^{-3} 噪声水平下的峰值位置相对误差为 0.007 : 0.004, 双峰高度比为 0.608 : 1, 分布误差为 0.0049; 3×10^{-2} 噪声水平下的峰值位置相对误差为 0.027 : 0.004, 双峰高度比为 0.694 : 1, 分布误差为 0.0059.

对于 350 nm/500 nm 双峰分布, 通过反演单角度 ACF 数据, Tik-CR 方法仅获得单峰分布, 而 CW-CR 方法获得了双峰分布. 相对而言, CW-CR 方法具有比 Tik-CR 方法更小的分布误差, 但随噪声水平增加其数值有所增大. 在多角度测量中, 两种反演方法均可获得相对准确的反演结果, 并且 CW-CR 方法受噪声的影响小. 相同反演条件下, CW-CR 方法可以获得比 Tik-CR 方法更准确的反

演结果, 具有更加准确的峰值位置、双峰高度比, 或更小的分布误差, 尤其在六角度测量中 CW-CR 方法可获得更加准确的反演结果. 其中, 3×10^{-4} 噪声水平下的峰值位置相对误差为 0.006 : 0.004, 双峰高度比为 0.594 : 1, 分布误差为 0.0034; 3×10^{-3} 噪声水平下的峰值位置相对误差为 0.009 : 0.007, 双峰高度比为 0.638 : 1, 分布误差为 0.0031; 3×10^{-2} 噪声水平下的峰值位置相对误差为 0.037 : 0.004, 双峰高度比为 0.718 : 1, 分布误差为 0.0047.

对比图 2 和图 3, 在单峰分布中, 宽分布反演结果的分布误差小于窄分布, CW-CR 方法所得结果的分布误差小于 Tik-CR 方法. 在高噪声水平下, Tik-CR 方法所得窄分布结果出现了明显偏差, 而 CW-CR 方法可避免这一偏差出现; 而宽分布反演结果未出现这一偏差. 这样的结果可从数据噪声、粒度信息以及颗粒粒度反演的相互关系中得到解释. 475 nm 单峰窄分布和 464 nm 单峰宽峰分布的粒度信息分布如图 6 (a) 所示, 可见 475 nm 单峰窄分布的粒度信息呈单峰值分布, 容易受到高水平噪声的影响, 其结果易出现偏差; 与 475 nm 单峰窄分布相比, 464 nm 单峰宽峰分布的粒度信息呈双峰值分布, 在相同条件下可提供更多的粒度信息, 进而改善反演结果的准确性.

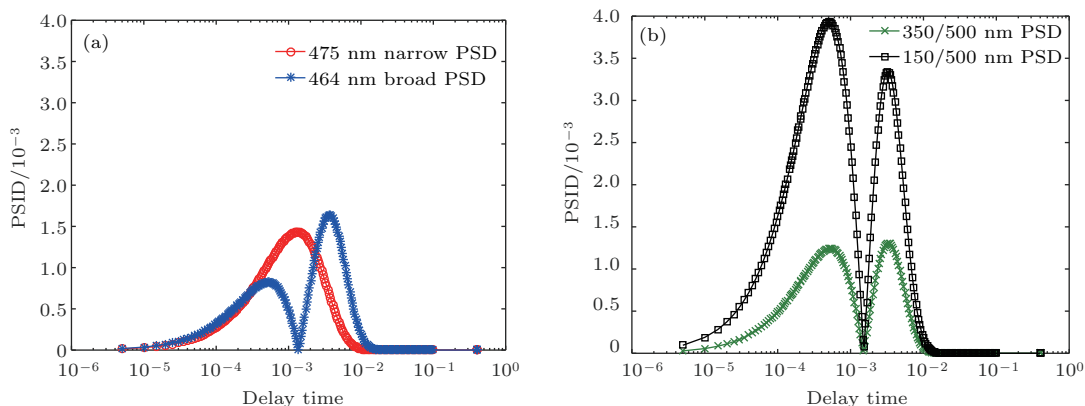


图 6 475 nm 单峰窄分布与 464 nm 单峰宽分布 (a) 以及 150 nm/500 nm 双峰分布与 350 nm/500 nm 双峰分布 (b) 颗粒的粒度信息在对应 ACF 中的分布

Fig. 6. The distribution of the particle size information in the ACFs from 475 nm unimodal narrow PSD and 464 nm unimodal broad PSD (a), as well as 150 nm/500 nm and 350 nm/500 nm bimodal PSD (b).

双峰分布中, 与近双峰分布相比, 远双峰分布反演结果的峰值位置相对误差更小, 双峰高度比更准确. 在单角度测量中, 近双峰颗粒只能获得单峰分布, 即便 CW-CR 方法可以获得双峰分布, 其与真实分布之间仍存在严重偏差; 而远双峰分布仍可获得相对准确的双峰分布. 这一结果同样可从数据

噪声、粒度信息以及颗粒粒度反演的相互关系中得到解释. 350 nm/500 nm 和 150 nm/500 nm 双峰分布的粒度信息分布如图 6 (b) 所示, 可见双峰分布的粒度信息呈双峰值分布, 其中远双峰分布的粒度信息远远大于近双峰分布的粒度信息, 受噪声的影响较小. 相同条件下, 远双峰分布可以提供更多的

粒度信息用以改善结果的准确性.

此外, CW-CR方法通过使用较大(或较小)的权重系数处理粒度信息多(或少)的自相关数据,可提高粒度信息的利用率,结合多角度动态光散射技术后可进一步改善反演结果的准确性.

5 实验验证

本文对标准聚苯乙烯乳胶颗粒(Duke Scientific, California)的单峰体系($300\text{ nm} \pm 3\text{ nm}$)和双峰体系($300\text{ nm} \pm 3\text{ nm}/502\text{ nm} \pm 4\text{ nm}$)进行了MDLS测量,其中双峰颗粒体系的双峰高度比(即颗粒数比)为5:1,测量装置由一个波长为 632.8 nm 的垂直偏振He-Ne激光器、一个步进电机控制的测角仪(Brookhaven Instruments, Inc. BI-200SM)和一个64通道的数字相关器(Brookhaven Instruments Inc. BI-2030 AT)组成,散射角分别

为 $30^\circ, 40^\circ, \dots, 120^\circ$.此外,经 1 mM NaCl 溶液稀释后的标准聚苯乙烯乳胶悬浊液需放在 25 mm 直径的高质量立体石英样品池中待测并保持恒温 298.15 K ;为获得高度连续的光强ACF数据,使用单模光纤探针探测接收散射光信号.为确保测量准确,检测前还须对测角仪进行角对齐检查.不同噪声水平下的光强ACF数据可根据(10)式通过对归一化的光强ACF数据添加不同噪声水平的高斯噪声获得.

针对以上所述单峰和双峰颗粒体系,本文进行了单角度(90°)、三角度($70^\circ, 90^\circ, 110^\circ$)和六角度($30^\circ, 50^\circ, \dots, 110^\circ$ 和 120°) PSD反演,所得结果分别如图7和图8所示,对应性能参数分别列于表6和表7.图中,‘Tik-CR’和‘CW-CR’分别表示Tikhonov约束正则化和特征加权约束正则化的反演结果,其中图(a1), (a2), (a3) (或(b1), (b2), (b3), (c1), (c2), (c3)) 分别表示 3×10^{-4} (或 3×10^{-3} ,

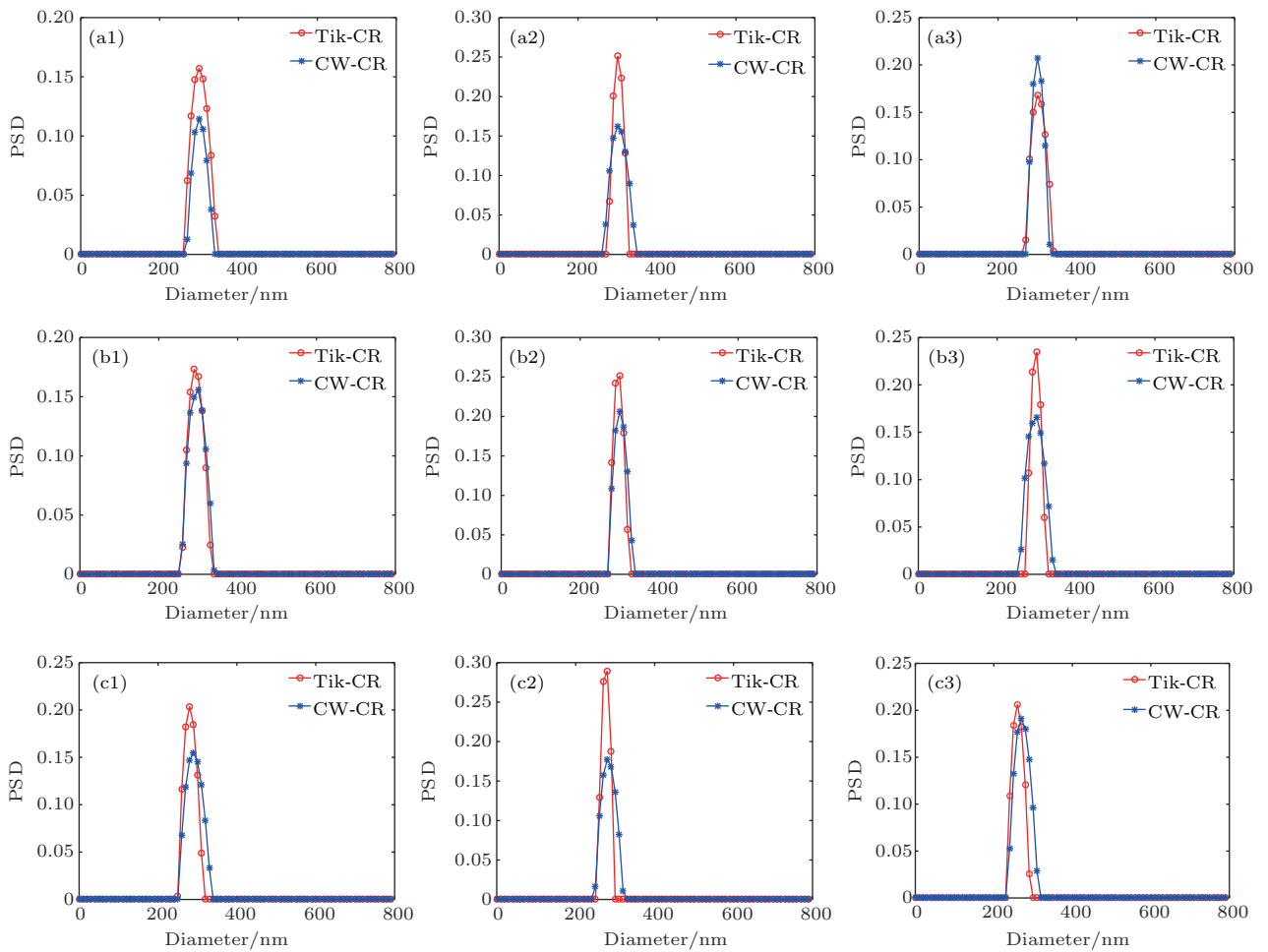


图7 300 nm 标准聚苯乙烯乳胶颗粒在 3×10^{-4} (a), 3×10^{-3} (b), 3×10^{-2} (c) 噪声水平下的单(1)、三(2)和六(3)角度粒度反演结果

Fig. 7. The recovery result from the 300 nm unimodal standard polystyrene latex particle by using single-(1), three-(2) and six-(3) angle analysis at 3×10^{-4} (a), 3×10^{-3} (b), 3×10^{-2} (c) noise levels.

表6 300 nm 标准聚苯乙烯乳胶颗粒的粒度反演性能参数
Table 6. The performance values about the recovery of the 300 nm unimodal polystyrene latex particle.

δ	PP/nm		E_{PP}	R_{PH}	
	True				
3×10^{-4}	One	Tik-CR	300	0	—
		CW-CR	300	0	—
	Three	Tik-CR	300	0	—
		CW-CR	300	0	—
	Six	Tik-CR	300	0	—
		CW-CR	300	0	—
3×10^{-3}	One	Tik-CR	290	0.033	—
		CW-CR	300	0	—
	Three	Tik-CR	300	0	—
		CW-CR	300	0	—
	Six	Tik-CR	300	0	—
		CW-CR	300	0	—
3×10^{-2}	One	Tik-CR	280	0.067	—
		CW-CR	290	0.033	—
	Three	Tik-CR	280	0.067	—
		CW-CR	280	0.067	—
	Six	Tik-CR	260	0.133	—
		CW-CR	270	0.100	—

3×10^{-2} 噪声水平 (δ) 下的单角度 (one)、三角度 (three) 和六角度 (six) DLS 测量的结果. 表中 ‘True’ 表示 ‘真实’ 的颗粒粒度分布. 此外, 反演所用角度权重通过迭代递归方法 [7] 求取; 因待测颗粒体系的具体分布未知, 实测中采用峰值位置 (PP)、峰值位置相对误差 (E_{PP})、双峰高度比 (R_{PH}) 评价反演结果.

在 300 nm 单峰分布颗粒体系的粒度反演中, Tik-CR 和 CW-CR 方法在低噪声水平下均可获得准确的峰值位置. 对 Tik-CR 方法而言, 除 3×10^{-4} 噪声水平下的峰值位置相对误差为 0.033 外, 其他情况的反演结果均为 0. 在高噪声水平下, CW-CR 方法可获得比 Tik-CR 方法更加准确的峰值位置, 特别在单角度测量中, CW-CR 方法可使反演结果的峰值位置相对误差低至 0.033, 但 Tik-CR 方法为 0.067.

对于峰值位置比 1.67 : 1 的 300 nm/502 nm 双峰分布颗粒体系, 采用 CW-CR 方法处理相同的动

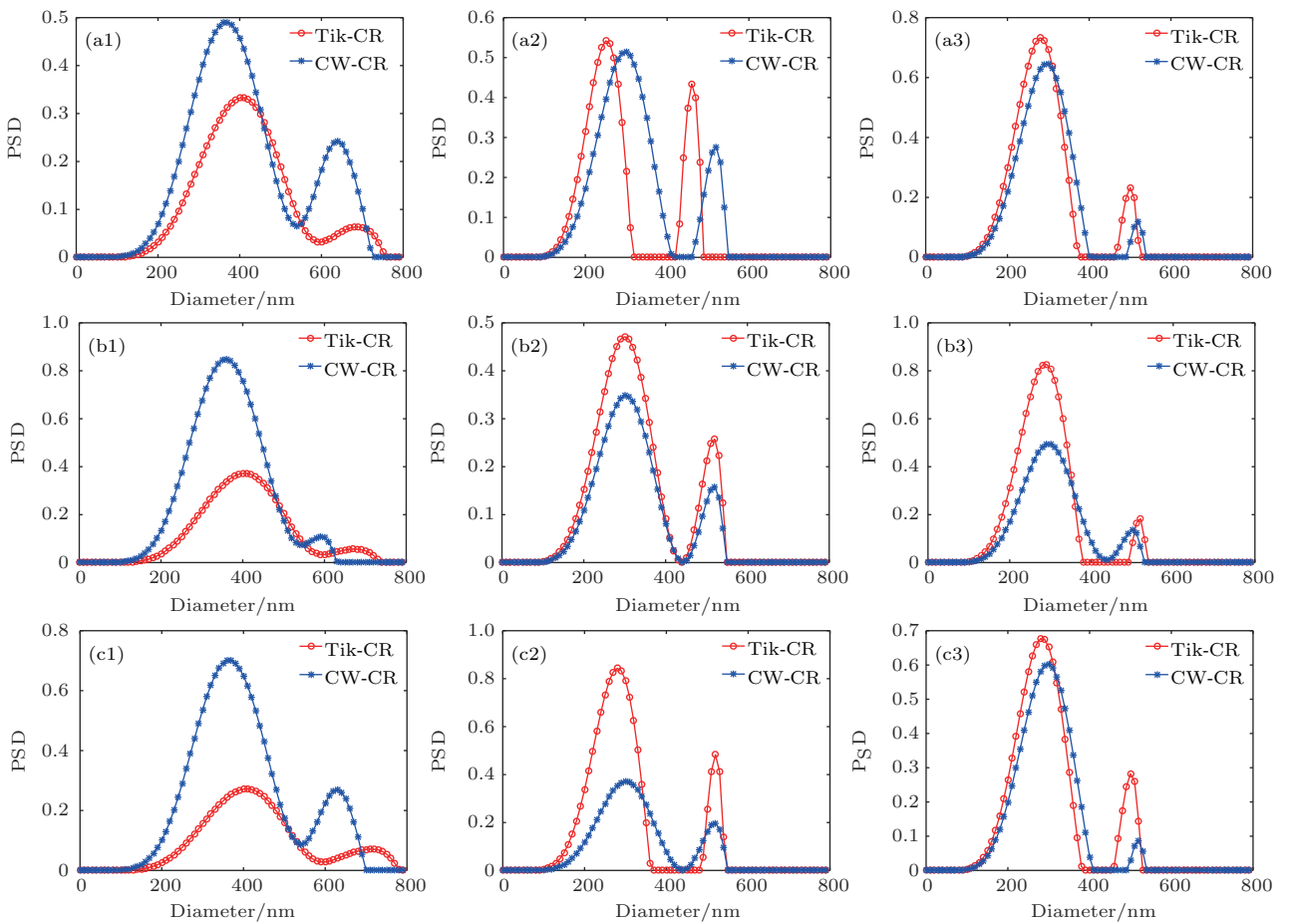


图8 300 nm/502 nm 标准聚苯乙烯乳胶颗粒在 3×10^{-4} (a), 3×10^{-3} (b), 3×10^{-2} (c) 噪声水平下的单(1)、三(2)和六(3)角度反演结果

Fig. 8. The recovery result from the 300 nm/502 nm bimodal standard polystyrene latex particle by using single-(1), three-(2) and six-(3) angle analysis at 3×10^{-4} (a), 3×10^{-3} (b), 3×10^{-2} (c) noise levels.

表7 300 nm/502 nm 标准聚苯乙烯乳胶颗粒的粒度反演性能参数

Table 7. The performance values about the recovery of the 300 nm/500 nm bimodal polystyrene latex particle.

δ			PP/nm	E_{PP}	R_{PH}
		True	300/502	0/0	5.000 : 1
3×10^{-4}	One	Tik-CR	410/690	0.367/0.375	5.237 : 1
		CW-CR	370/640	0.100/0.275	2.031 : 1
	Three	Tik-CR	250/460	0.167/0.084	1.248 : 1
		CW-CR	300/520	0/0.036	1.859 : 1
	Six	Tik-CR	280/500	0.067/0.004	3.145 : 1
		CW-CR	300/520	0/0.036	5.396 : 1
3×10^{-3}	One	Tik-CR	410/680	0.367/0.355	6.617 : 1
		CW-CR	360/590	0.133/0.175	7.821 : 1
	Three	Tik-CR	300/520	0/0.036	1.831 : 1
		CW-CR	300/520	0/0.036	2.200 : 1
	Six	Tik-CR	290/520	0.033/0.036	4.503 : 1
		CW-CR	300/500	0/0.004	3.662 : 1
3×10^{-2}	One	Tik-CR	410/720	0.367/0.434	3.840 : 1
		CW-CR	370/630	0.100/0.255	2.607 : 1
	Three	Tik-CR	280/520	0.067/0.036	1.746 : 1
		CW-CR	300/520	0/0.036	1.885 : 1
	Six	Tik-CR	280/500	0.067/0.004	2.400 : 1
		CW-CR	300/520	0/0.036	6.894 : 1

态光散射数据可获得比 Tik-CR 方法更为准确的峰值位置; 采用同一方法, 反演结果的峰值位置相对误差随所用散射角个数的增加而减小. 特别在多角度颗粒测量中, CW-CR 方法所得结果不但具有更加准确的峰值位置, 还具有更加准确的双峰高度比, 其中六角度颗粒粒度反演的结果更准确: 3×10^{-4} 噪声水平下的峰值位置相对误差为 $0 : 0.036$, 双峰高度比为 $5.396 : 1$; 3×10^{-3} 噪声水平下的峰值位置相对误差低至 $0 : 0.004$, 而 Tik-CR 方法为 $0.033 : 0.036$; 3×10^{-2} 噪声水平下的峰值位置相对误差为 $0 : 0.036$, 双峰高度比为 $6.894 : 1$.

6 结 论

与单角度相比, MDLS 通过反演含有更多粒度信息的 ACF 数据, 改善了粒度反演的结果. 同时, 改善的效果受到了 ACF 中的数据噪声和反演方法信息利用率的影响. 在提供更多粒度信息的基础上, 能否有效抑制数据噪声、充分利用粒度信息成为提高 PSD (尤其宽分布和双峰分布) 反演准确性的关键. DLS 测量中, ACF 中的数据噪声和颗粒粒度信息均具有非均匀分布的特点, 前者主要分布在 ACF 的长延迟时段, 而后者则主要分布在衰减延迟

时段. 采用平均处理方式的常规反演方法, 未能有针对性地抑制在长延迟时段的数据噪声和充分利用影响峰值分辨的关键时段的粒度信息.

针对粒度反演过程中的粒度信息利用与数据噪声抑制问题, 本文提出了利用粒度信息分布为权重对 ACF 加权, 以提高信息利用与噪声抑制针对性的 CW-CR 方法. 模拟与实测 ACF 数据在不同噪声水平下的 PSD 反演结果表明: 与常规约束正则化方法相比, CW-CR 方法可在抑制长延迟时段数据噪声的同时, 充分利用衰减延迟时段的粒度信息, 进而实现了在高于文献 [15] 1 个数量级的噪声水平下对宽分布和双峰分布的准确反演. 对单峰和双峰分布颗粒的粒度信息分布以及反演结果的进一步分析表明: 对单峰分布颗粒而言, ACF 中的数据噪声是影响 PSD 反演的主要因素, 在反演过程中直接干扰了反演所得 PSD 的 ACF 与实测 ACF 之间的残差计算, 导致 PSD 反演结果失真. 相对而言, 双峰分布颗粒 (特别是近双峰颗粒) 粒度反演准确性还显著受制于反演方法对 ACF 中粒度信息的利用率. 当颗粒粒度信息不能有针对性地提取和利用时, 即便在噪声很小的情况下也难以获得准确的反演结果, 尤其对于近双峰分布. 因此, 在提高自相关函数中粒度信息“含量”的基

础上, 如何提高反演方法的信息提取与噪声抑制能力, 是进一步提高动态光散射测量准确性的关键.

本文采用的单峰分布 (300 nm) 和双峰分布 (300 nm/502 nm) 聚苯乙烯乳胶颗粒实验数据由澳洲 Group Scientific Pty Ltd 的 Thomas 教授提供, 感谢其对本文工作提供有意义的建议.

参考文献

- [1] Pecora R 1985 *Dynamic Light Scattering: Applications of Photon Correlation Spectroscopy* (New York: Plenum) pp1–6
- [2] Goll J H, Stock G B 1977 *Biophys. J.* **19** 265
- [3] Gulari E, Gulari E, Tsunashima Y, Chu B 1979 *J. Chem. Phys.* **70** 3965
- [4] Cummins P G, Staples E J 1987 *Langmuir* **3** 1109
- [5] Bryant G, Thomas J C 1995 *Langmuir* **11** 2480
- [6] Vega J R, Gugliotta L M, Gonzalez V D G, Meira G R 2003 *J. Colloid Interf. Sci.* **261** 74
- [7] Liu X, Shen J, Thomas J C, Shi S, Sun X, Liu W 2012 *Appl. Opt.* **51** 846
- [8] Buttgerit R, Roths T, Honerkamp J, Aberle L B 2001 *Phys. Rev. E* **64** 1515
- [9] Gugliotta L M, Vega J R, Meira G R 2000 *J. Colloid Interf. Sci.* **228** 14
- [10] Clementi L A, Vega J R, Gugliotta L M, Orlande H R B 2011 *Chemometr. Intell. Lab.* **107** 165
- [11] Naiim M, Boualem A, Ferre C, Jabloun M, Jalocha A, Ravier P 2015 *Soft Matter* **11** 28
- [12] Gugliotta L M, Stegmayer G S, Clementi L A, Gonzalez V D G, Minari R J, Leiza J R, Vega J R 2009 *Part. Part. Syst. Char.* **26** 41
- [13] Liu X, Shen J, Thomas J C, Clementi L A, Sun X 2012 *J. Quant. Spectrosc. Ra.* **113** 489
- [14] Zhu X, Shen J, Song L 2015 *IEEE Photon. Tech. L.* **28** 311
- [15] Xu M, Shen J, Thomas J C, Huang Y, Zhu X L, Clementi A, Vega J R 2018 *Opt. Express* **26** 15
- [16] Mie G 1908 *Ann. Phys. New York* **25** 377
- [17] Wiscombe W J 1980 *Appl. Opt.* **19** 1505
- [18] Frisken B J 2001 *Appl. Opt.* **40** 4087
- [19] Mailer A G, Clegg P S, Pusey P N 2015 *J. Phys.: Condens. Matter* **27** 145102
- [20] Hansen P C, O’Leary D P 1993 *SIAM J. Sci. Comput.* **14** 1487
- [21] Rezaghi M, Hosseini S M 2009 *J. Comput. Appl. Math.* **231** 914
- [22] Thomas J C 1987 *J. Colloid Interf. Sci.* **117** 187

Weighting inversion of dynamic light scattering based on particle-size information distribution character*

Xu Min¹⁾ Shen Jin^{1)†} Huang Yu¹⁾ Xu Ya-Nan¹⁾ Zhu Xin-Jun²⁾ Wang Ya-Jing¹⁾
Liu Wei¹⁾ Gao Ming-Liang¹⁾

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

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

(Received 3 November 2017; revised manuscript received 18 April 2018)

Abstract

In particle sizing with dynamic light scattering (DLS) technique, the determination of particle size distribution (PSD), via inverting the autocorrelation function (ACF) of scattering light, is usually limited by the inherently low particle size information in ACF data and, the lack of targeted inversion on the noise restriction and the particle size information utilization. For the ACF data in DLS measurement, most of particle size information is centrally contained in the decay section and the larger noise is contained in the larger delay section. However, no consideration of the particle size information distribution in the ACF data for the routine inversion method increases the difficulty of the accurate PSD inversion, especially the broad and bimodal PSDs. Until now, it is still a difficult problem to obtain an accurate recovery of the broad and bimodal PSDs, specifically the bimodal PSD with a peak position ratio less than 2 : 1 and containing large particles (> 350 nm). In this paper, a character-weighted constrained regularization (CW-CR) method is proposed, in which, the particle size information distribution in the ACF as the base and the adjustment parameter as the exponent are used to weight the ACF. By using the weighting coefficients corresponding to the particle size information distribution along the delay time in ACF, the CW-CR method can enhance the utilization of the particle size information in ACF data, and effectively weaken the effect of noise at large delay time. With this method, the closely spaced bimodal PSD (with nominal diameters of 350 nm : 500 nm in simulation, 300 nm : 502 nm in experiment) is recovered successfully at a high noise level of 0.01. It shows that the CW-CR method, combined with the multiangle DLS (MDLS) measurement, can effectively make the best use of the particle size information hiding in the noisy ACF data, and improve the resolution of bimodal PSD as well as the capability of noise suppression. So it can make the advantages of MDLS more highlighted than the routine method in the recovery of the broad and bimodal PSDs.

Keywords: dynamic light scattering, particle size distribution, inversion problem, constrained regularization

PACS: 42.25.Fx, 42.40.My, 02.30.Zz

DOI: 10.7498/aps.67.20172377

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61601266) and the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant Nos. ZR2018MF032, ZR2017LF026, ZR2016EL16).

† Corresponding author. E-mail: shenjin@sdut.edu.cn