

ОБРАБОТКА СИГНАЛОВ

УДК 535.36: 681.785.5

*А.Н. АНДРЕЕВ, канд. физ.-мат. наук, А.Г. ЛАЗАРЕНКО, канд. физ.-мат. наук,
О.Н. АНДРЕЕВА, канд. физ.-мат. наук*

ОСОБЕННОСТИ ОБРАБОТКИ СИГНАЛА РАССЕЯНИЯ В КОРРЕЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Введение

Общеизвестно, что при распространении лазерного излучения в жидкости, содержащей взвешенные частицы (жидкий раствор), наблюдается квазиупругое рассеяние светового сигнала, обусловленное локальными неоднородностями показателя преломления среды, которые возникают из-за броуновского движения взвешенных частиц. Если объем рассеяния мал, то интенсивность рассеянного света испытывает временные флуктуации. Определяя статистические характеристики этих флуктуаций, например автокорреляционную функцию (АКФ), можно получить информацию о процессах, происходящих в исследуемой системе: внутримолекулярной подвижности и конформационной динамике частиц, коэффициентах трансляционной и вращательной диффузии, размерах частиц [1, 2]. Поэтому методы спектроскопии квазиупругого рассеяния света (корреляционной спектроскопии) получили широкое распространение в различных физических, биофизических и медицинских экспериментах [3, 4].

Основная часть

В корреляционной спектроскопии экспериментально определяется АКФ фототока $R(\tau)$, которая зависит от корреляционной функции поля рассеяния $g^{(1)}(\tau)$ [3]:

$$R(\tau) = i_0^2 \left[1 + \frac{1}{N_k} |g^{(1)}(\tau)|^2 \right] + Me i_0 \delta(\tau), \quad (1)$$

где τ – временная задержка; i_0 – средний ток фотоприемника; N_k – число площадей когерентности, освещенных на фотоприемнике; M – коэффициент усиления фотоприемника; e – заряд электрона; $\delta(\tau)$ – дельта-функция Дирака.

Если в жидкости содержатся не взаимодействующие оптически изотропные частицы одинакового размера (монодисперсная среда), то выражение для модуля АКФ поля рассеяния имеет самый простой вид [1]:

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

где Γ – диффузионное уширение (полуширина) спектра рассеянного сигнала, обусловленное эффектом Доплера [3]:

$$\Gamma = D_T \left(\frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \right)^2, \quad (3)$$

где n – показатель преломления рассеивающей среды; θ – угол рассеяния; λ – длина волны лазерного излучения; D_T – коэффициент трансляционной диффузии частиц, который связан с гидродинамическим радиусом R_h броуновских частиц формулой Стокса – Эйнштейна:

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta D_T}, \quad (4)$$

где k – постоянная Больцмана; T , η – абсолютная температура и коэффициент динамической вязкости жидкости, соответственно.

Если рассеивающие частицы оптически анизотропные или имеют разные размеры (полидисперсная среда), то $|g^{(1)}(\tau)|$ представляет собой суперпозицию экспонент с различными временами корреляции [3]:

$$|g^{(1)}(\tau)| = \int_0^{\infty} F(\Gamma) \exp(-\Gamma \tau) d\Gamma, \quad (5)$$

где $F(\Gamma)$ – нормированное распределение по диффузионным уширениям. Для полидисперсной среды Γ определяется соотношением (3). В случае оптической анизотропии частиц величина Γ зависит еще от коэффициента вращательной диффузии.

Поскольку на входе аналого-цифрового преобразователя измерительной установки (подробное описание которой см. в работе [5]) стоит разделительный конденсатор, то постоянная составляющая фототока отфильтровывается и экспериментальная нормированная АКФ имеет вид [6]

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + c |g^{(1)}(\tau)|^2, \quad (6)$$

где c – постоянная величина, зависящая от условий проведения эксперимента.

Таким образом, основная информация о динамических процессах, происходящих в рассеивающей среде, извлекается из АКФ сигнала рассеяния на стадии обработки и аппроксимации экспериментальных данных. Поэтому в работе были детально исследованы различные алгоритмы аппроксимации АКФ с целью определения их эффективности.

Для определения диффузионного уширения спектра светового сигнала, рассеянного монодисперсной средой, необходимо привести АКФ к линейному виду и воспользоваться методом наименьших квадратов [7]:

$$\Gamma = \left[\left(\sum_{i=1}^N i \right) \left(\sum_{i=1}^N \ln y_i \right) - N \left(\sum_{i=1}^N i \ln y_i \right) \right] \left[2T_0 \left(N \sum_{i=1}^N i^2 - \left(\sum_{i=1}^N i \right)^2 \right) \right]^{-1}, \quad (7)$$

где $y_k = g^{(2)}(kT_0) - 1$; $k = 1, \dots, N$; N – число точек АКФ; T_0 – длительность интервала выборки сигнала рассеяния.

В некоторых случаях, из-за наличия шумов, значения y_k могут стать отрицательными при больших временных задержках. Поэтому в работе [6] предлагается использовать выражение

$$\Gamma = (2T_0)^{-1} \left(\ln \left(\sum_{i=1}^N y_i^2 \right) - \ln \left(\sum_{i=1}^N y_i y_{i+1} \right) \right). \quad (8)$$

Из соотношений (3) и (4) следует, что основной вклад в погрешность измерений R_h вносит погрешность измерений Γ , которая зависит от параметров аппроксимации и характеристик сигнала рассеяния (отношение сигнал/шум, частота дискретизации АЦП).

Для оценки погрешности измерений Γ , обусловленной аппроксимацией АКФ и для определения оптимальной частоты дискретизации ($\sim T_0^{-1}$) фототока, в работе было проведено математическое моделирование. С помощью (2) и (6) рассчитывалась (для заданных Γ и c) АКФ света, рассеянного монодисперсной средой. После к полученным значениям АКФ прибавлялся 0,1%-й или 1%-й шум с нормальным законом распределения, имитирующий экспериментальную погрешность АКФ. Далее определялись постоянная составляющая (фон) и

выполнялась нормировка АКФ. Затем вычислялось диффузионное уширение, с помощью соотношений (7) и (8). Полученные результаты сравнивались с заданными значениями и рассчитывались погрешности. Число точек АКФ, которые использовались для аппроксимации, не изменялось ($N = 50$), длительность выборки T_0 варьировалась в широких пределах. На рис. 1 представлены результаты моделирования, по описанному выше алгоритму, в виде зависимостей погрешности определения диффузионного уширения ($\delta\Gamma$) от отношения максимальной величины задержки ($\tau_{\max} = (N-1)T_0$) к времени корреляции АКФ рассеянного света ($\tau_k = (2\Gamma)^{-1}$). Из рис. 1 видно, что погрешность диффузионного уширения зависит от способа аппроксимации и имеет минимальное значение в случаях: 1) $2\Gamma\tau_{\max} \geq 0,8$, при расчете Γ с помощью соотношения (8); 2) $0,8 \leq 2\Gamma\tau_{\max} \leq 1,4$, при вычислении по формуле (7). Кроме того, аппроксимация экспериментальных данных с помощью соотношения (7) приводит к меньшему значению $\delta\Gamma$ при увеличении «зашумленности» АКФ.

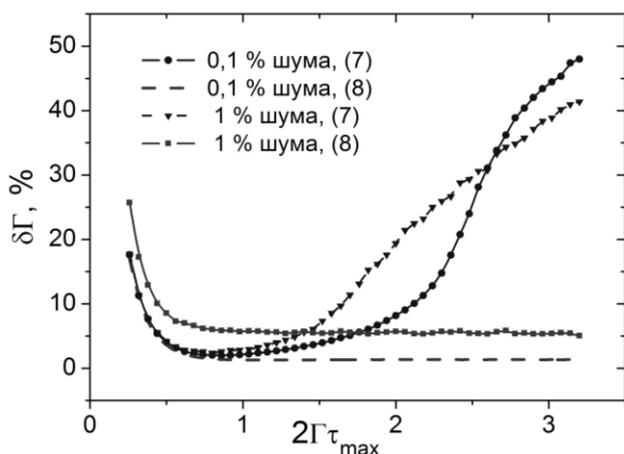


Рис. 1. Зависимости $\delta\Gamma$ от величины $2\Gamma\tau_{\max}$

Если рассеивающая среда является полидисперсной, то согласно (5), АКФ представляет собой сумму (или интеграл) экспонент с разными временами корреляции. Для нахождения функции $F(\Gamma)$ необходимо решить интегральное уравнение Фредгольма первого рода с экспоненциальным ядром. Это является математически некорректной задачей – малые вариации АКФ приводят к большим изменениям решения $F(\Gamma)$, что означает отсутствие алгоритма, сходящегося к точному решению уравнения (5). Вместо нахождения явного вида функции $F(\Gamma)$ можно установить некоторые моменты распределения функции $F(\Gamma)$ путем аппроксимации

экспериментальных данных с помощью метода кумулянтов (моментов) [6, 8].

Суть этого метода заключается в аппроксимации полиномом (в общем случае n -й степени) логарифма функции $c^{0,5} |g^{(1)}(\tau)| = \sqrt{g^{(2)}(\tau) - 1}$, полученной из (6):

$$\ln \left[c^{0,5} |g^{(1)}(\tau)| \right] = \frac{1}{2} \ln c - \langle \Gamma \rangle \tau + \frac{1}{2!} \mu_2 \tau^2 - \frac{1}{3!} \mu_3 \tau^3, \quad (9)$$

где $\langle \Gamma \rangle = \int \Gamma F(\Gamma) d\Gamma$ – среднее значение диффузионного уширения (первый момент); μ_2, μ_3 – центральные моменты распределения функции $F(\Gamma)$:

$$\mu_n = \int (\Gamma - \langle \Gamma \rangle)^n F(\Gamma) d\Gamma. \quad (10)$$

Таким образом, μ_2 и μ_3 характеризуют ширину и асимметрию распределения функции $F(\Gamma)$ соответственно. Отношение второго центрального момента к квадрату первого момента представляет собой относительную дисперсию распределения и называется полидисперсным индексом [9]:

$$p.I. = \langle \Gamma \rangle^{-2} \int_0^{\infty} (\Gamma - \langle \Gamma \rangle)^2 F(\Gamma) d\Gamma. \quad (11)$$

Для исследования эффективности аппроксимации экспериментальных данных по методу кумулянтов было проведено математическое моделирование по следующему алгоритму: 1) задавались $\langle \Gamma \rangle$ и среднеквадратичное отклонение $\langle \Delta\Gamma \rangle$ функции $F(\Gamma)$, которая описывалась функцией Гаусса; 2) по формуле трапеций (с определенной частотой дискретизации),

согласно (5), рассчитывалась нормированная АКФ первого порядка; 3) с помощью соотношения (9) проводилась аппроксимация данных квадратичным полиномом, поскольку для функции Гаусса коэффициент асимметрии равен нулю; 4) рассчитывались среднее диффузионное уширение ($\langle \Gamma \rangle$), второй центральный момент распределения (M) и погрешности аппроксимации этих величин ($\delta\Gamma$, δM). На рис. 2 представлены результаты моделирования: зависимости погрешностей $\delta\Gamma$ и δM от величины относительного среднеквадратичного отклонения $S = \frac{\langle \Delta\Gamma \rangle}{\langle \Gamma \rangle}$ при разных частотах дискретизации (F) сигнала рассеяния ($\langle \Gamma \rangle = 10^4$ рад/с).

Из рис. 2 видно, что δM и $\delta\Gamma$ быстро возрастают при увеличении ширины функции $F(I)$ в случае, когда $S > 20\%$. Причем скорости роста функций $\delta\Gamma(S)$ и $\delta M(S)$ зависят от частоты дискретизации сигнала рассеяния, особенно для погрешности среднего значения диффузионного уширения (рис. 2, рис. 3).

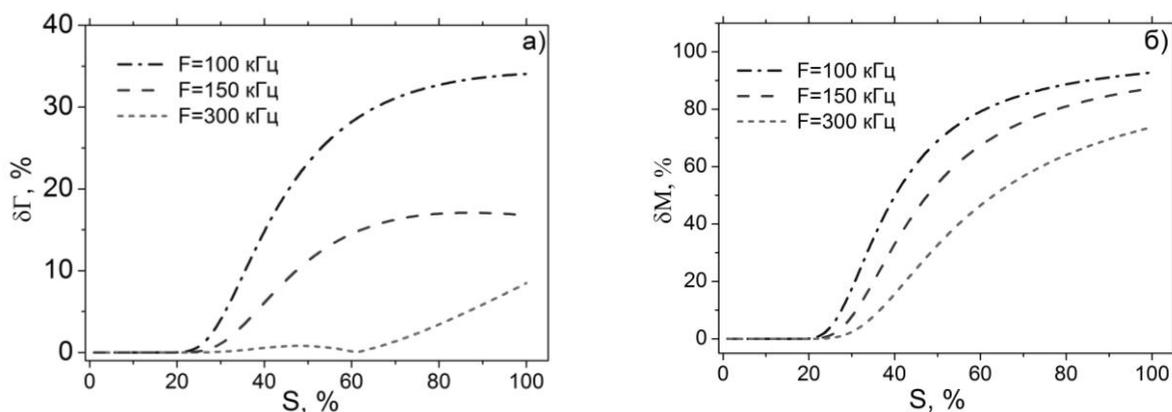


Рис. 2. Зависимость погрешности аппроксимации первого (а) и второго (б) моментов функции $F(I)$ от величины S

Как отмечалось ранее, степень полидисперсности исследуемой среды характеризуется полидисперсным индексом. Поэтому для определения области применимости метода кумулянтов при аппроксимации АКФ света, рассеянного полидисперсной средой, была рассчитана (по описанному выше алгоритму) зависимость относительной погрешности аппроксимации $\langle \Gamma \rangle$ от полидисперсного индекса ($p.I.$) при различных частотах дискретизации сигнала рассеяния (рис. 4).

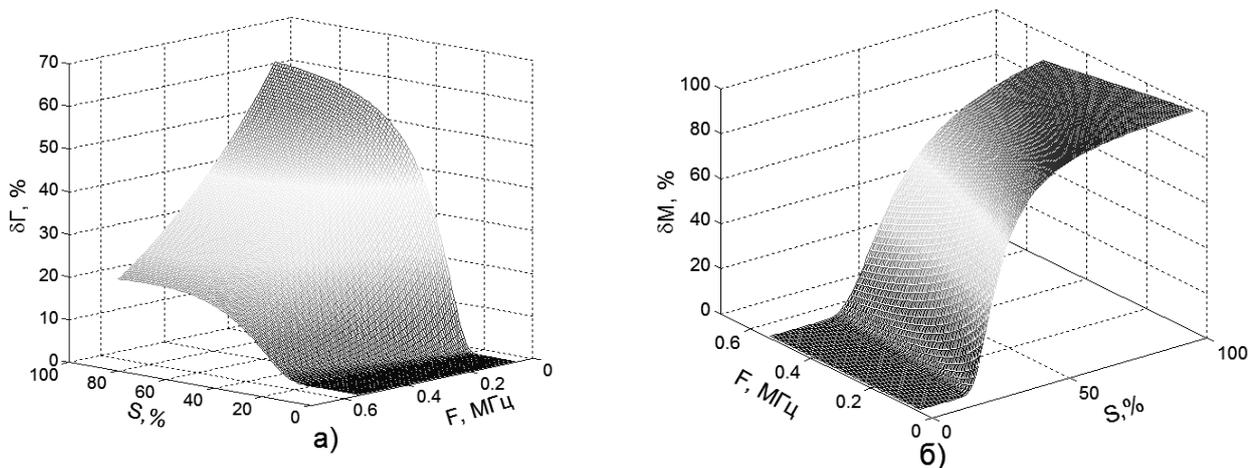


Рис. 3. Зависимость $\delta\Gamma$ (а) и δM (б) от значений F и S .

Из рис. 4 видно, что $\delta\Gamma$ возрастает при увеличении степени полидисперсности с разной скоростью, которая зависит от частоты дискретизации. Кроме того, функция $\delta\Gamma(F)$ достигает минимума при определенном значении частоты дискретизации сигнала рассеяния (рис. 5, а), которое зависит от полидисперсного индекса (рис. 5, б). При увеличении р.И. АКФ рассеянного света медленно убывает с течением времени τ и минимум погрешности аппроксимации среднего диффузионного уширения возникает при меньшей частоте дискретизации (рис. 5).

Таким образом, математическое моделирование показало, что метод моментов дает удовлетворительные результаты при выполнении следующих условий: 1) функция $F(\Gamma)$ описывает узкое одномодальное распределение: р.И. $< 0,3$; 2) для аппроксимации АКФ необходимо использовать точки, находящиеся в интервале $0,005 \leq |g^{(1)}(\tau_{\max})|^2 \leq 0,01$, при этом значение $\delta\Gamma$ будет наименьшим. Полученные результаты согласуются с данными, представленными в [9].

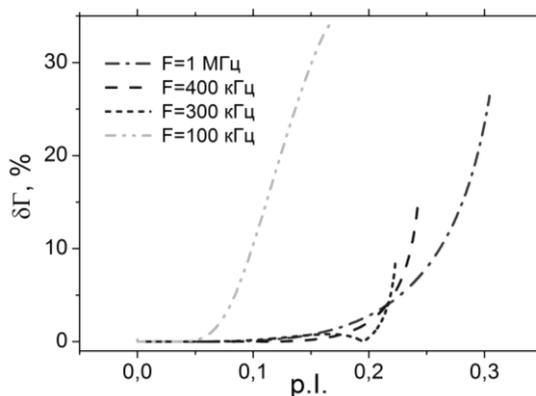


Рис. 4. Зависимость $\delta\Gamma(p.I.)$ при различных частотах дискретизации

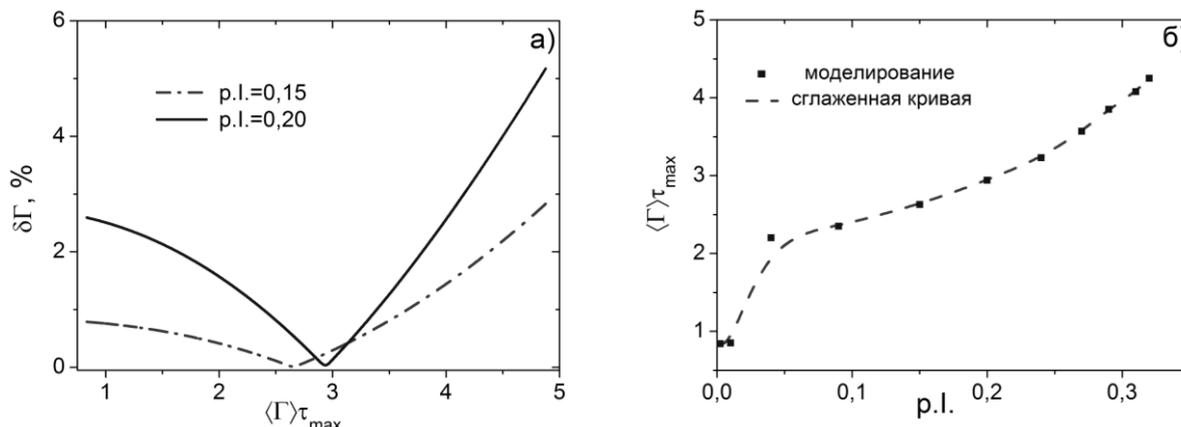


Рис. 5. а – зависимость $\delta\Gamma$ от величины $\langle\Gamma\rangle\tau_{\max}$; б – зависимость $\langle\Gamma\rangle\tau_{\max}$ от полидисперсного индекса при наименьшей величине $\delta\Gamma$

В случае, когда априорно известен вид функции распределения $F(\Gamma)$ с несколькими неизвестными параметрами, то их можно определить с помощью алгоритма Левенберга – Марквардта (LMA) [9, 10], который позволяет минимизировать квадрат функции ошибок:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N (y_i - f(w, \tau_i))^2, \quad (12)$$

где N – число точек АКФ; $y_i = |g^{(1)}(\tau_i)|$ – экспериментальные значения АКФ первого порядка; $f(w, \tau_i)$ – модельная функция (теоретическая нормированная АКФ первого порядка); $w = [w_1, \dots, w_m]^T$ – вектор-столбец параметров, которые необходимо определить в результате аппроксимации (m – число неизвестных параметров, T – обозначает транспонирование); τ_i – абсцисса АКФ (временная задержка).

Предположим, что модельная АКФ представляет собой сумму экспонент с различными временами корреляции (Γ_k^{-1}):

$$f(w, \tau) = \sum_k A_k e^{-\Gamma_k \tau}, \quad (13)$$

где $A_k = F(\Gamma_k)$ – относительный вклад каждого сорта частиц в рассеяние. Тогда вектор неизвестных параметров имеет вид $w = [A_1, \Gamma_1, \dots, A_m, \Gamma_m]^T$. Перед началом работы алгоритма задается начальное значение вектора параметра. И на следующем шаге итерации этот вектор заменяется вектором $w + \Delta w$, где Δw – приращение вектора параметров, которое может уменьшить функцию ошибок [9]:

$$\Delta w = (J^T J + \lambda \cdot \text{diag}(J^T J)) J^T (y - f(w)), \quad (14)$$

где J – матрица Якоби функции $f(w, \tau)$, вычисленная в точке w ; λ – положительный параметр регуляризации; $f(w) = [f(w, x_1), \dots, f(w, x_N)]^T$; $y = [y_1, \dots, y_N]^T$.

Таким образом, алгоритм LMA представляет собой следующую последовательность действий: 1) задается начальный вектор неизвестных параметров и параметр регуляризации; 2) для данного вектора параметров вычисляется функция ошибок (12); 3) с помощью соотношения (14) определяется линейное приращение вектора параметров; 4) для нового вектора параметров $w + \Delta w$ рассчитывается функция ошибок; 5) если значение функции ошибок увеличилось, то восстанавливается прежнее значения вектора параметров и увеличивается параметр регуляризации. Затем все повторяется, начиная со второго пункта; 6) если функция ошибок при новом векторе параметров уменьшается, то новые значения вектора параметров сохраняются, и параметр регуляризации уменьшается. Потом все повторяется со второго пункта. Алгоритм останавливается в том случае, если приращение Δw в последующей итерации меньше заданного значения или если параметры w дают ошибку χ^2 меньшую заданной величины. Значение вектора параметров w на последней итерации считается искомым. Успешное использование алгоритма LMA в корреляционной спектроскопии зависит от достоверности априорной информации относительно функции распределения $F(\Gamma)$.

Тестирование алгоритма LMA проводилось с помощью математического моделирования для двухкомпонентной рассеивающей среды: $w = [A_1, \Gamma_1, A_2, \Gamma_2]^T$. АКФ вида (13) «зашумлялась» аддитивным шумом с нормальным законом распределения, который имитировал экспериментальную ошибку измерения. Далее осуществлялась аппроксимация полученной функции по алгоритму LMA. При проведении моделирования варьировались: 1) отношение вкладов и диффузионных уширений компонент: $\Psi = A_2 / A_1$ и $\sigma = \Gamma_2 / \Gamma_1$; 2) экспериментальная погрешность АКФ β ; 3) частота дискретизации F сигнала рассеяния. Начальные значения вектора параметров не изменялись. Также для сравнения выполнялась аппроксимация АКФ одной экспонентой. Для каждого из методов рассчитывались норма функции ошибок χ (12) и относительные погрешности $\delta\Gamma$.

Моделирование показало, что двухэкспоненциальная аппроксимация по методу LMA эффективна, если экспериментальная погрешность АКФ менее 4 % (рис. 6, а). При большей погрешности измерений функции ошибок при аппроксимации АКФ по алгоритму LMA и одной экспонентой (на рис. 6 – обозначена «exp») становятся практически одинаковыми. В этом случае сложно сделать выбор в пользу аппроксимации одной или двумя экспонентами. Также было установлено, что функция ошибок при аппроксимации по методу LMA не зависит от величины Ψ , если σ значительно отличается от единицы. При $\sigma \rightarrow 1$ функции ошибок становятся практически соизмеримыми, поскольку среда по своим свойствам приближается к монодисперсной.

Относительные погрешности определения диффузионных уширений Γ_1 и Γ_2 будут наименьшими в случаях: 1) $1 \leq \Psi \leq 3$, при $\sigma \gg 1$; 2) $1 \leq \Psi \leq 1,5$, при $\sigma \sim 1$.

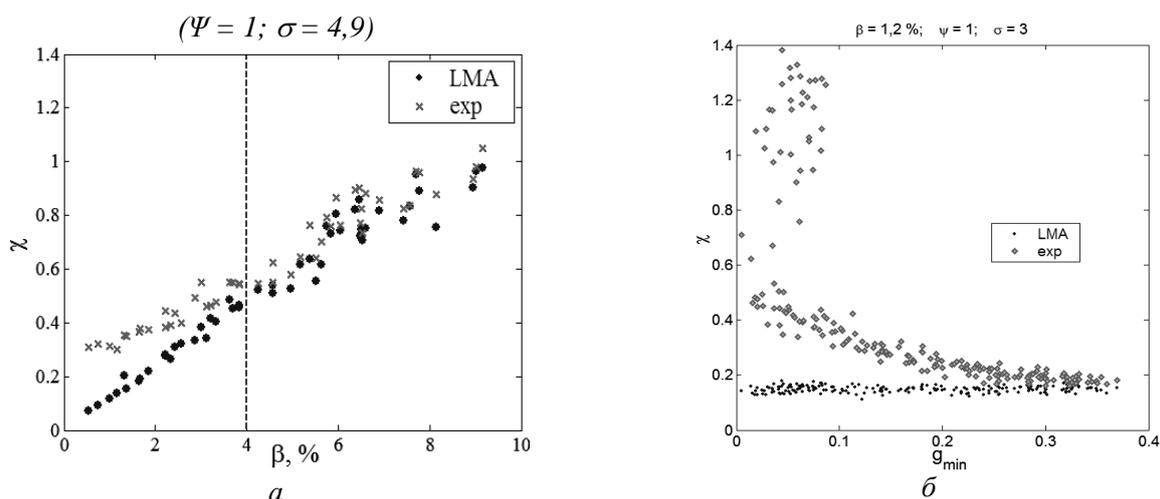


Рис. 6. а – зависимость χ от погрешности измерения АКФ;
 б – зависимость χ от наименьшей ординаты АКФ

Если компоненты вносят одинаковый вклад в АКФ, то функция ошибок и относительные погрешности вычисления диффузионных уширений с помощью алгоритма LMA практически не зависят от значения σ , а определяются частотой дискретизации сигнала рассеяния (рис. 6, б). На рис. 6, б представлены зависимости функций ошибок от наименьшего значения ординаты АКФ: $g_{\min} = \left| g^{(1)}(\tau_{\max}) \right|$, величина наибольшей временной задержки АКФ (при постоянстве точек АКФ) зависит от частоты дискретизации сигнала рассеяния. При увеличении частоты дискретизации (g_{\min} увеличивается) вклад в АКФ компоненты с наименьшим значением диффузионного уширения проявляется в виде постоянной составляющей, поэтому функция ошибок при аппроксимации по алгоритму LMA увеличивается, а при аппроксимации АКФ одной экспонентой уменьшается. Поэтому для определения Γ_1 и Γ_2 с наименьшими погрешностями с помощью алгоритма LMA необходимо выполнение следующих условий: $\beta \leq 4\%$, $\Psi \sim 1$, $\left| g^{(1)}(\tau_{\max}) \right| \leq 0,05$.

Выводы

На основе результатов математического моделирования в работе установлены условия оптимальной аппроксимации АКФ света, рассеянного монодисперсными и полидисперсными средами. Определены границы применимости метода кумулянтов и алгоритма Левенберга – Марквардта для двухкомпонентной рассеивающей среды.

Список литературы: 1. Лебедев А.Д., Левчук Ю.Н., Ломакин А.В. Лазерная корреляционная спектроскопия в биологии. – Киев : Наук. думка, 1987. – 256 с. 2. Krishtop V., Doronin I., Okishev K. Improvement of photon correlation spectroscopy method for measuring nanoparticle size by using attenuated total reflectance // Optics Express. – 2012. – V. 20, issue 23. – P. 25693–25699. 3. Бенедек Д. Спектроскопия оптического смещения и ее приложение к задачам физики, химии, биологии и техники // УФН. – 1972. – Т.106, №3. – С.481–504. 4. Алексенский А.Е., Швидченко А.В., Эйдельман Е.Д. Применимость метода динамического светового рассеяния для определения размеров наночастиц в золях // Письма ЖТФ. – 2012. – Т. 38, вып. 23. – С. 1–10. 5. Андреев А.Н., Лазаренко А.Г. Измерение размеров частиц в коллоидных растворах методами корреляционной спектроскопии // Радиотехника. – 2013. – Вып. 175. – С. 229–233. 6. Спектроскопия оптического смещения и корреляция фотонов ; под ред. Г. Каминса, Э.Пайка. – М. : Мир, 1978. – 584 с. 7. Щиголов Б.М. Математическая обработка наблюдений. – М. : Наука, 1969. – 344 с. 8. Frisken B.J. Revisiting the method of cumulants for the analysis of dynamic light-scattering data // Applied optics. – 2001. – V. 40, № 24. – P. 4087–4091. 9. Xu R. Particle characterization: light scattering methods. – New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow : Kluwer academic publishes, 2002. – 398 p. 10. Marquardt D.W. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters // Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics. – 1963. – V. 11, № 2. – P. 431–441.