

УДК 54.08

## ОСОБЕННОСТИ РЕШЕНИЯ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ ОПТИЧЕСКОГО СМЕШЕНИЯ МЕТОДОМ РЕГУЛЯРИЗАЦИИ ТИХОНОВА ДЛЯ АНАЛИЗА СОСТАВА ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ВЗВЕСЕЙ НАНОЧАСТИЦ

Г.М. Янковский<sup>1</sup>, Д.В. Кузнецов<sup>1</sup>, С.Э. Кондаков<sup>1,2</sup>, М.Я. Мельников<sup>2</sup>

<sup>1</sup>НИТУ МИСус; <sup>2</sup>Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова;  
email: gyankovskii@mail.ru)

Представлены результаты численного решения обратной задачи спектроскопии оптического смешения методом регуляризации Тихонова. Используемый алгоритм учитывает положительность решения и постоянную фоновую составляющую. Регуляризационный параметр метода определяли на основе априорных сведений о величине шума входного сигнала. Приведены результаты восстановления модельных моно-, би- и полимодальных распределений. На примере численно сгенерированных спектров изучено влияние шума измеренного спектра, величины фоновой составляющей и выбора частотного диапазона измерения сигнала на характеристики вычисляемого распределения.

**Ключевые слова:** регуляризации Тихонова, спектроскопия оптического смешения, наночастицы в растворе, распределение по размерам.

Одни из наиболее распространенных методов исследования размеров взвешенных в растворах частиц – оптические методы, основанные на анализе угловой зависимости рассеянного лазерного излучения от статического рассеяния света [1], а также на анализе временной зависимости интенсивности рассеянного излучения от динамического рассеяния света (ДРС) [2].

С момента появления серийно изготавливаемых приборов для определения размеров частиц в растворах метод ДРС (доплеровская спектроскопия, спектроскопия оптического смешения, квазиупругое светорассеяние, лазерная корреляционная спектроскопия (ЛКС)) стал применяться в биофизических [3] и медицинских [4] исследованиях. Коммерчески доступные приборы используют программную обработку и выдают конечный результат в виде гистограммы, не раскрывая используемый алгоритм ее получения. Проверка и калибровка таких приборов происходят, как правило, на наноразмерных частицах одного размера, а не на смесях наночастиц с разными размерами. Поэтому вопрос о корректности определения гидродинамических размеров частиц многокомпонентных биологических субстратов при использовании таких приборов в клинично-диагностических лабораториях [5] и особенно при постановке диагнозов на основании данных ЛКС [6] очень актуален.

В большинстве случаев растворы биологических жидкостей многокомпонентны, поэтому цель данной работы заключалась в теоретическом изучении возможности определения функции распределения наночастиц по размерам на основе решения обратной задачи оптического смешения методом регуляризации Тихонова для наноразмерных полидисперсных систем.

С помощью вариации параметров «шум» и «фон» моделируются три принципиально разные ситуации постановки эксперимента, а также промежуточные случаи для моно-, би- и полимодальных распределений.

1. Отношение «сигнал/шум» составляет  $>100$ , т.е. заведомо лучше, чем в экспериментально реализуемых случаях. При низком значении «фона» (идеальная реализация эксперимента) концентрация частиц, взвешенных в жидкости, позволяет получить интенсивный рассеянный сигнал, кроме того, отсутствуют факторы, влияющие на точность восстановления функции распределения частиц по размерам, за исключением особенностей, вносимых самим математическим алгоритмом обработки экспериментальных данных.

2. Отношение «сигнал/шум» и значение «фона» близки к реально реализуемым в экспериментах величинам (до 100). Концентрация наночастиц во взвеси достаточна для получения интенсивного сигнала.

3. Отношение «сигнал/шум» составляет >10 при разной величине «фона». Эта ситуация соответствует эксперименту, когда концентрация наночастиц во взвеси не достаточна для получения интенсивного сигнала.

В спектроскопии оптического смешения [2, 7] интерпретация результатов измерений требует решения обратных задач. Так, при анализе коллоидных растворов в целях определения функции распределения рассеивающих частиц по размерам требуется разложить наблюдаемый спектр мощности рассеянного излучения на составляющие компоненты. В этом случае обработка экспериментальных данных сводится к решению интегральных уравнений Фредгольма 1-го рода.

Ранее из-за трудности получения устойчивых решений и необходимости использования значительной вычислительной мощности исследователи пытались избегать решения обратных задач, применяя другие методы обработки экспериментальных данных, в частности, методы кумулянтов [8, 9] или гистограмм [10, 11], которые в настоящее время используются в промышленно выпускаемых наносайзерах.

Развитие вычислительной техники сделало возможным проведение расчетов обратных задач за приемлемое время на персональных компьютерах. Наиболее распространенными методами решения обратной задачи оптического смешения являются метод регуляризации Тихонова [12, 13] и метод сингулярного разложения матрицы СЛАУ (truncated singular value decomposition method или TSVD method) [14, 15].

В настоящей работе рассматривается решение обратной задачи спектроскопии оптического смешения методом регуляризации Тихонова. В основе метода оптического смешения лежит анализ динамики интерференционной картины лазерного излучения, рассеянного взвесью частиц коллоидного раствора. Изменение интерференционной картины во времени связано с броуновским движением рассеивающих частиц, скорость которого определяется их размерами [16].

В случае, когда взвешенные частицы являются сферическими с радиусом  $R$ , спектр мощности рассеянного излучения, зарегистрированного на фотоприемнике, имеет вид лоренциана

$$I(\omega) \propto \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + \omega^2}$$

с полушириной  $\Gamma$  [17]

$$\Gamma = Dq^2, \quad q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}, \quad D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R},$$

где  $D$  – коэффициент диффузии частицы с радиусом  $R$  в жидкости,  $\lambda$  – длина волны лазера в жидкости,  $\theta$  – угол рассеяния анализируемого излучения,  $T$  – температура жидкости,  $\eta$  – динамическая вязкость жидкости,  $k_B$  – константа Больцмана.

В случае, если в жидкости присутствуют взвешенные частицы разных размеров,

$$I(\omega) = \int_0^\infty \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + \omega^2} Z(\Gamma) d\Gamma, \quad (1)$$

где величина  $Z(\Gamma)$  характеризует вклад частиц разных размеров в полную интенсивность  $I(\omega)$  рассеянного излучения. Определение зависимости размеров взвешенных в жидкости частиц требует решения обратной задачи оптического смешения (1), т.е. восстановления по известной функции  $I(\omega)$  вида функции  $Z(\Gamma)$ . Эта обратная задача является некорректной в том смысле, что малая погрешность в определении зависимости  $I(\omega)$  влечет за собой большую погрешность в вычисляемой зависимости  $Z(\Gamma)$ .

В связи с тем, что измерение зависимости  $I(t)$  и, следовательно,  $I(\omega)$  производится в дискретном и конечном наборе точек, а также в связи с необходимостью численного решения (1), задача сводится к системе линейных уравнений:

$$I(\omega_i) = \sum_{j=1}^N \frac{\Gamma_j^2}{\Gamma_j^2 + \omega_i^2} Z(\Gamma_j), \quad i = 1, \dots, M \quad (2)$$

$$\text{или } Az = \mathbf{g}, \quad (2a)$$

где  $A_{ij} = \frac{\Gamma_j^2}{\Gamma_j^2 + \omega_i^2}$ ,  $z_j = Z(\Gamma_j)$ ,  $\mathbf{g}_i = I(\omega_i)$ .

Для нахождения приближенного решения системы уравнений (2a), устойчивого к малым изменениям правой части, используется метод регуляризации Тихонова.

При этом СЛАУ (2a) заменяется задачей минимизации невязки

$$\min(\|Az - \mathbf{g}\|^2 + \alpha \|z\|^2). \quad (3)$$

Добавление второго слагаемого в данной задаче минимизации ограничивает норму получаемого решения и увеличивает его устойчивость. Повышению

устойчивости получаемого решения также способствует наложение дополнительных ограничений на  $\mathbf{z}$ , в нашем случае – требование неотрицательности компонент  $\mathbf{z}$ . Параметр  $\alpha$  – регуляризационный параметр, его правильный подбор позволяет извлечь максимум информации о распределении  $\mathbf{z}$ , содержащейся в  $\mathbf{g}$ , при данном уровне шума  $\delta\mathbf{g}$ . При предельно малых значениях параметра  $\alpha$  решение (3) все еще остается неустойчивым к шуму. Напротив, слишком большие значения  $\alpha$  приводят к сглаженным решениям  $\mathbf{z}$ , не отражающим всей содержащейся в  $\mathbf{g}$  информации о действительном распределении частиц по размерам.

Поясним смысл введения регуляризующего слагаемого  $\alpha\|\mathbf{z}\|^2$  в терминах сингулярных чисел матрицы  $A$ . Известно, что любую матрицу можно разложить в произведение  $A = USV^T$ , где  $U$  и  $V$  – ортогональные матрицы,  $S$  – диагональная матрица с неотрицательными диагональными компонентами. Таким образом, система (2а) имеет вид:

$$USV^T\mathbf{z} = \mathbf{g}, SV^T\mathbf{z} = U^T\mathbf{g}, S\mathbf{p} = \mathbf{b},$$

где введены обозначения  $\mathbf{p} \equiv V^T\mathbf{z}$ ,  $\mathbf{b} \equiv U^T\mathbf{g}$ .

При наличии погрешности  $\delta\mathbf{g}$  определения вектора  $\mathbf{g}$   $\|\delta\mathbf{b}\| = \|U^T\delta\mathbf{g}\| = \|\delta\mathbf{g}\|$  (ввиду ортогональности матрицы  $U$ ) погрешность решения системы  $S\mathbf{p} = \mathbf{b}$  будет следующей:

$$\|\delta\mathbf{p}\| = \|V^T\delta\mathbf{z}\| = \|\delta\mathbf{z}\|.$$

Видно, что погрешность  $\|\delta\mathbf{z}\|$  при заданной погрешности  $\|\delta\mathbf{g}\|$  целиком определяется свойствами матрицы  $S$ . Можно показать, что

$$\frac{\|\delta\mathbf{z}\|}{\|\mathbf{z}\|} \leq \frac{s_{\max}}{s_{\min}} \frac{\|\delta\mathbf{g}\|}{\|\mathbf{g}\|},$$

где  $s_{\max}/s_{\min}$  – отношение максимальной и минимальной компонент матрицы  $S$ , которое может быть очень велико. При наличии регуляризующего слагаемого (3) сводится к СЛАУ

$$A^T A \mathbf{z} + \alpha \mathbf{z} = A^T \mathbf{g}. \quad (4)$$

Отсюда

$$\frac{\|\delta\mathbf{z}\|}{\|\mathbf{z}\|} \leq \frac{s_{\max}^2 + \alpha}{s_{\min}^2 + \alpha} \frac{\|S^T \delta\mathbf{b}\|}{\|S^T \mathbf{b}\|} \leq \frac{s_{\max}^2 + \alpha}{s_{\min}^2 + \alpha} \frac{s_{\max}}{\|S^T \mathbf{b}\|} \|\delta\mathbf{g}\|.$$

Видно, что параметр  $\alpha$  играет роль демпфирующего коэффициента, не позволяющего сильно расти

относительной погрешности  $\|\delta\mathbf{z}\|/\|\mathbf{z}\|$  даже при большом отношении  $s_{\max}/s_{\min}$ .

В реальных измерениях спектр оптического смешения содержит фон. В пределах полосы наблюдения интенсивность этой компоненты  $\Phi$  можно считать неизменной. Учет фона требует рассмотрения обобщенного случая уравнения (2а) с дополнительным членом  $\Phi$ .

$$A\mathbf{z} + \Phi = \mathbf{g}, \quad (5)$$

где  $A_{ij} = \frac{\Gamma_j^2}{\Gamma_j^2 + \omega_i^2}$ ,  $i = 1, \dots, M$ ,  $j = 1, \dots, N$ .

Фоновая составляющая  $\Phi$  в спектрах оптического смешения может являться следствием шума фотоприемника, тракта регистрации и усиления сигнала, а также может включать достаточно широкие по сравнению с полосой обзора экспериментальной установки спектральные составляющие, обусловленные рассеянием лазерного излучения растворителем. При решении системы (5) фоновый сигнал  $\Phi$  моделировался дополнительным лоренцианом большой ширины:

$$A_{iN+1} = \frac{\Gamma_{N+1}^2}{\Gamma_{N+1}^2 + \omega_i^2}.$$

Предполагается, что величина погрешности  $\|\delta\mathbf{g}\|$  правой части (5) известна. Одновременно с искомой функцией распределения определяется и фоновый лоренциан.

Рассмотрим практическую реализацию алгоритма решения задачи оптического смешения с помощью метода регуляризации Тихонова, а также свойства получаемых решений в зависимости от параметров алгоритма и обрабатываемого сигнала.

*Используемый алгоритм включал:*

- задание начального (достаточно большого) значения  $\alpha$ ;
- решение СЛАУ (4);
- вычисление невязки  $\|A\mathbf{z} - \mathbf{g}\|$  по найденному в предыдущем пункте решению  $\mathbf{z}$ ;
- уменьшение  $\alpha$  и возврат к решению СЛАУ, если  $\|A\mathbf{z} - \mathbf{g}\| > \|\delta\mathbf{g}\|$ ;
- проверку наличия отрицательных компонент найденного вектора  $\mathbf{z}$ .

При  $z_j < 0$  полагаем  $z_j = 0$ , для всех значений  $j$  исключаем  $j$ -й лоренциан из дальнейших расчетов и возвращаемся к заданию начального значения  $\alpha$ . Таким образом, для найденного решения будут

соблюдаться условия:  $z_j \geq 0$  и  $\|Az - g\| \leq \|\delta g\|$ . Продemonстрируем работу алгоритма на примере модельных распределений в зависимости от вида распределения  $z$ , величины фона  $\Phi$  и погрешности ( $\|\delta g\|$ ) правой части (5). Шум компоненты  $g_j$  вектора  $g$  (с учетом фона) моделировался нормально распределенной случайной величиной с нулевым математическим ожиданием и среднеквадратичным отклонением  $\sigma g_j$ .

### Определение характеристик мономодального распределения размеров

Рассмотрим результаты работы алгоритма на примере мономодальных распределений (рис. 1–3) в зависимости от величины фона  $\Phi$ , величины шума  $\sigma$  (нормирован к интенсивности сигнала), характеризующей относительную погрешность правой части (5), и положения моды  $\Gamma$  задаваемого распределения. Далее везде предполагаем

$$\omega_i = 1, i = 1, \dots, N, \Gamma_j = j, j = 1, \dots, N, N = 50.$$

При решении СЛАУ (4) для модельного  $g$  фоновый сигнал моделировался дополнительным лоренцианом с полушириной  $\Gamma_{N+1} = 20\omega_N$ . При этом на всем диапазоне рассматриваемых частот от  $\omega_1$  до  $\omega_N$  «фоновый» лоренциан меняется на 0,25%.

На рис. 1.2–1.6 показано влияние величины шума на вид восстановленного распределения  $Z(\Gamma)$  (рис. 1.1). При достаточно малом значении  $\sigma$  с большой точностью определяется положение  $\Gamma$  моды заданного распределения, а также значение фона  $\Phi$ . При величине шума  $\sigma$  от 0,001 до 0,01 уширение распределения все еще невелико, его центр совпадает с  $\Gamma$  заданного модельного распределения. При дальнейшем росте шума погрешность определения фона резко возрастает, восстановленное распределение оказывается либо сильно размытым, либо сдвинутым относительно  $\Gamma$  модельного распределения. Величину ошибки восстановления фона определяли по формуле

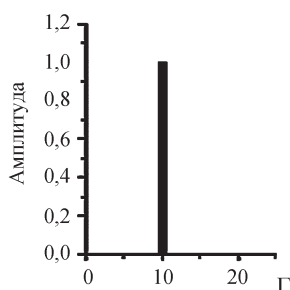


Рис. 1.1. Модельное распределение  $Z(10) = 1$

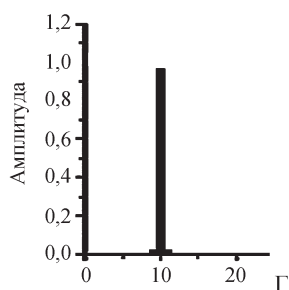


Рис. 1.2.  
 $\sigma = 0,0001$   
 $\Phi = 0,01$   
 $\Delta\Phi/\Phi = 0,46\%$

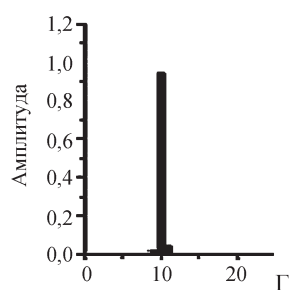


Рис. 1.3.  
 $\sigma = 0,001$   
 $\Phi = 0,01$   
 $\Delta\Phi/\Phi = 2,2\%$

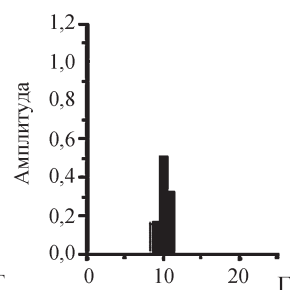


Рис. 1.4.  
 $\sigma = 0,01$   
 $\Phi = 0,01$   
 $\Delta\Phi/\Phi = 20\%$

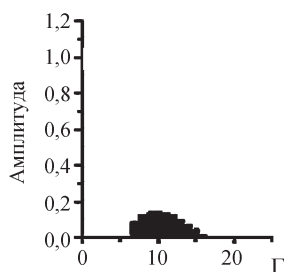


Рис. 1.5.  
 $\sigma = 0,03$   
 $\Phi = 0,01$   
Вычисленное значение фона  
 $\Phi = 0,0$

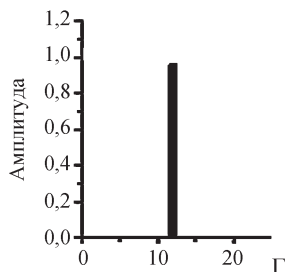


Рис. 1.6.  
 $\sigma = 0,03$   
 $\Phi = 0,01$   
Вычисленное значение фона  
 $\Phi = 0,0$

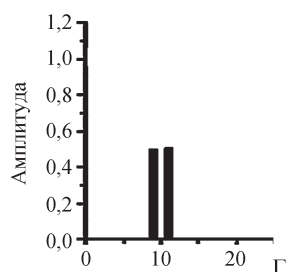


Рис. 1.7.  
 $\sigma = 0,0001$   
 $\Phi = 0,1$   
 $\Delta\Phi/\Phi = 0,06\%$

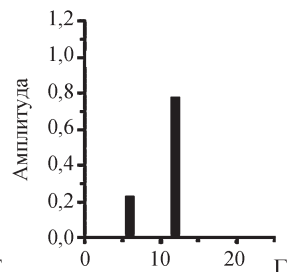
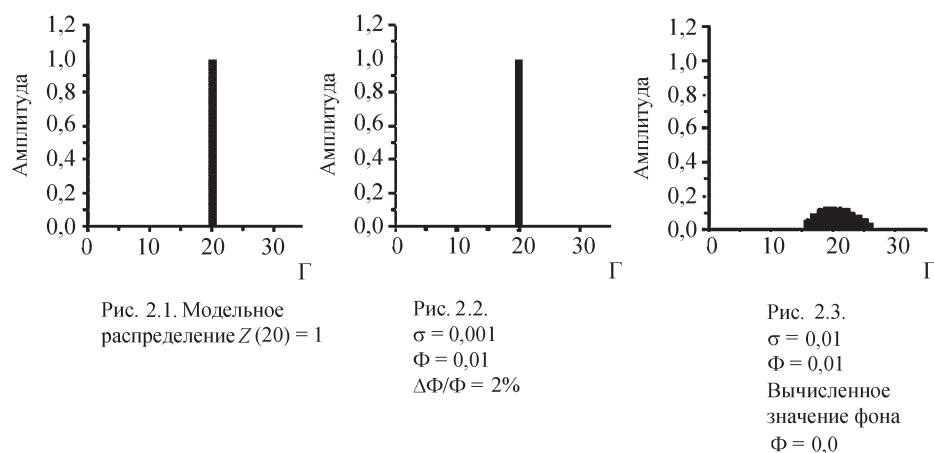
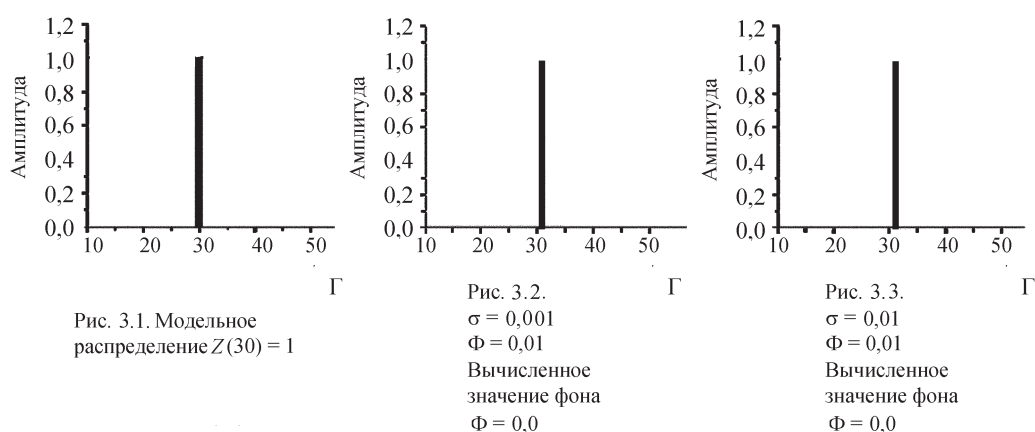


Рис. 1.8.  
 $\sigma = 0,01$   
 $\Phi = 1,0$   
 $\Delta\Phi/\Phi = 1,3\%$

Рис. 1. Восстановление одномодального распределения. Влияние параметров  $\sigma$  и  $\Phi$

Рис. 2. Влияние положения моды  $\Gamma$  на восстановление распределенияРис. 3. Влияние положения моды  $\Gamma$  на восстановление распределения

$$\frac{\Delta\Phi}{\Phi} = \frac{|\Phi_{\text{выч}} - \Phi|}{\Phi} \cdot 100\%,$$

где  $\Phi_{\text{выч}}$  – вычисленное значение фона,  $\Phi$  – действительное заданное в распределении значение фона. Эта величина представлена в подписях к рисункам в тех случаях, когда вычисленное значение фона не равнялось 0.

Рассмотрим влияние величины фона  $\Phi$  на характеристики восстановленного распределения  $Z(\Gamma)$ . Рост фона  $\Phi$  приводит к увеличению правой части (2а) при неизменном модельном распределении  $Z(\Gamma)$ . Вследствие этого при неизменной относительной величине шума  $\sigma$  абсолютная погрешность правой части (2а) растет. В результате при значениях  $\Phi = 1$  существенный вклад в общую погрешность дает величина  $\sigma\Phi$ , что приводит к искажению восстанавливаемого распределения и сдвигу его центра в сторону больших значений  $\Gamma$  (рис. 1.7 и 1.8).

Рассмотрим вопрос о влиянии положения моды  $\Gamma$  модельного распределения во всем рассматриваемом диапазоне значений  $\Gamma$ , от 1 до 50 (данный диапазон в нашем случае также совпадает с диапазоном рассматриваемых частот  $\omega$ ) на точность восстановления распределений. На рис. 2.2, 2.3, 3.2 и 3.3 показаны восстановленные распределения для модельных распределений, изображенных на рис. 2.1 и 3.1.

При сравнении рис. 2.2 и 3.2 с рис. 1.3 и рис. 2.3 с рис. 1.4 видно, что сдвиг  $\Gamma$  модельного распределения в сторону больших значений приводит либо к уширению восстановленного распределения  $Z(\Gamma)$ , либо к его смещению в сторону больших значений. При этом точность определения фона также существенно падает. Такое ухудшение восстановленного распределения вызвано тем, что для достаточно широких относительно диапазона рассматриваемых частот (до  $\omega_N$ ) лоренцевых кривых абсолютная погрешность задания высокочастотной части спектра оказывается выше, чем для относительно узких кривых.

Поэтому следует выбирать  $\omega_N$  и  $\Gamma_N$  так, чтобы для предполагаемых значений  $\Gamma$  искомого распределения выполнялось  $\Gamma < 0,2\omega_N$  (или  $\Gamma < 0,2\Gamma_N$ ). При этом  $\Gamma$  должно быть достаточно велико по сравнению с  $\Gamma_1$  (несколько  $\Gamma_1$ ).

**Определение характеристик бимодального распределения размеров**

Рассмотрение влияния шума на характеристики восстановленных распределений  $Z(\Gamma)$  в случае

бимодальных модельных распределений (рис. 4.1, 5.1, 6.1, 6.3) приведено на рис. 4–6.

Показано, что с ростом шума  $\sigma$  ухудшается разрешение двух мод бимодального распределения. При достаточно большом значении  $\sigma$  восстановленное распределение уже не разрешает двух мод и имеет один максимум. При увеличении расстояния между  $\Gamma$  двух мод модельного распределения (рис. 5.1, 6.1, 6.3) величина шума  $\sigma$ , при котором две моды перестают разрешаться, также растет. Так, для  $\sigma = 0,001$

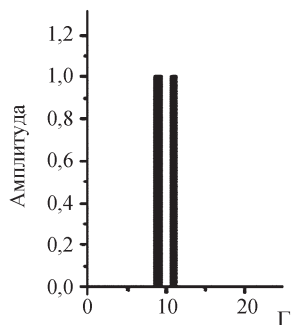


Рис. 4.1. Бимодальное модельное распределение  $Z(9) = 1, Z(11) = 1$

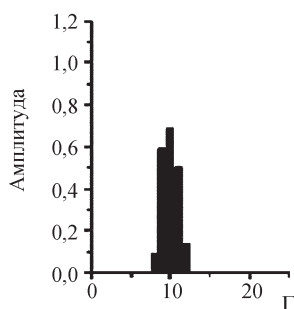


Рис. 4.2.  $\sigma = 0,0001$   
 $\Phi = 0,01$   
 $\Delta\Phi/\Phi = 0,1\%$

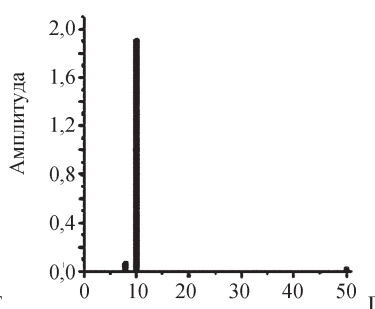


Рис. 4.3.  $\sigma = 0,001$   
 $\Phi = 0,01$   
Вычисленное значение фона  $\Phi = 0,0$

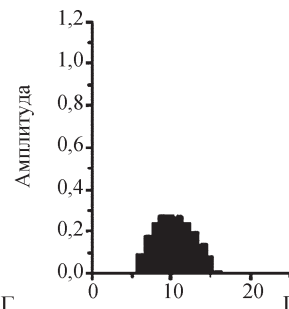


Рис. 4.4.  $\sigma = 0,01$   
 $\Phi = 0,01$   
Вычисленное значение фона  $\Phi = 0,0$

Рис. 4. Влияние шума  $\sigma$  на восстановление бимодального распределения

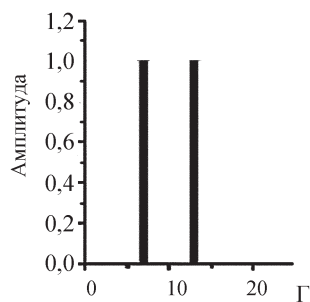


Рис. 5.1. Бимодальное модельное распределение  $Z(7) = 1, Z(13) = 1$

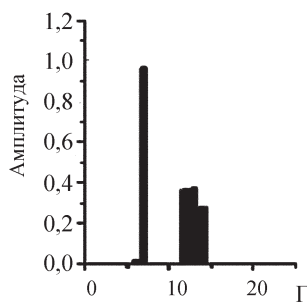


Рис. 5.2.  $\sigma = 0,0001$   
 $\Phi = 0,01$   
 $\Delta\Phi/\Phi = 1,5\%$

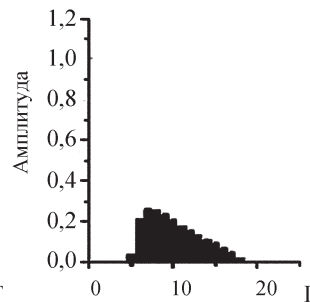


Рис. 5.3.  $\sigma = 0,001$   
 $\Phi = 0,01$   
 $\Delta\Phi/\Phi = 1,2\%$

Рис. 5. Влияние расстояния между модами  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  и шума  $\sigma$  на восстановление бимодального распределения

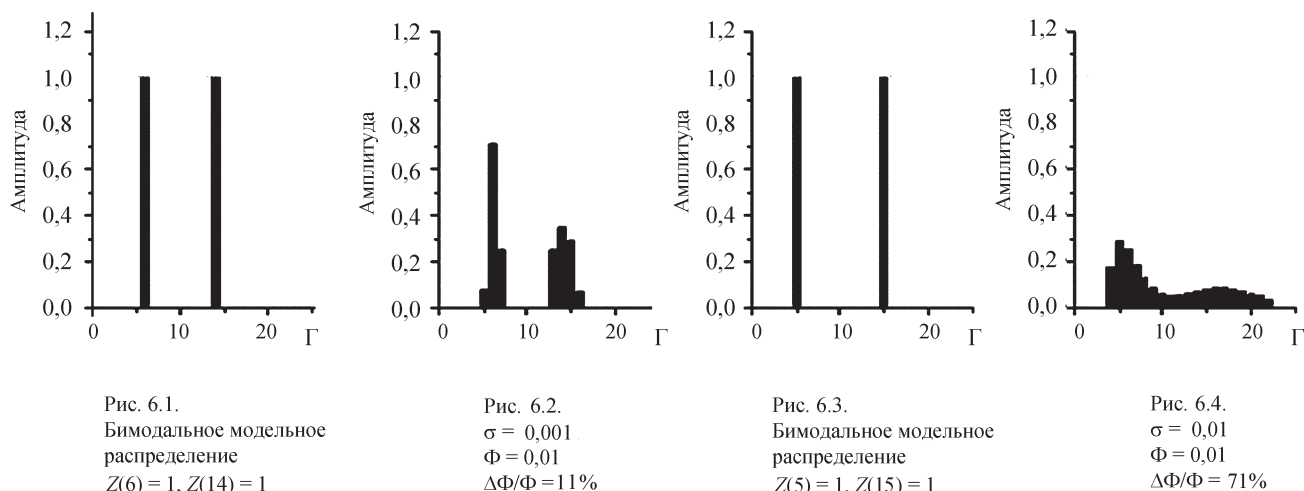


Рис. 6. Влияние расстояния между модами  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  и шума  $\sigma$  на восстановление бимодального распределения

и  $\sigma = 0,01$  минимальные значения относительного расстояния между  $\Gamma$  двух мод равны соответственно

$$\Delta\Gamma/\Gamma_{\text{средн.}} \approx 0,8 \text{ и } \Delta\Gamma/\Gamma_{\text{средн.}} \approx 1,0;$$

$$\frac{\Delta\Gamma}{\Gamma_{\text{средн.}}} = \frac{2(\Gamma_2 - \Gamma_1)}{\Gamma_2 + \Gamma_1},$$

где  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  – полуширины двух мод заданного распределения.

#### Анализ полимодальных распределений размеров частиц

Рассмотрим примеры восстановления распределений  $Z(\Gamma)$  в случае полимодальных распределений (рис. 7, 8).

При восстановлении полимодальных распределений (три и более мод в распределении частиц по размерам) не удастся разрешить отдельные моды даже при достаточно низком уровне шума измеряемого сигнала 0,0001. При уровнях шума свыше 0,001, более близких к реально достижимым, восстанавливаемые полимодальные распределения полностью искажаются и позволяют судить только о диапазоне ширины лоренцианов в исходном полимодальном распределении, но не об отдельных модах, расположенных в этом диапазоне.

#### Заключение

В работе рассмотрено решение обратной задачи оптического смещения методом регуляризации

Тихонова для разных распределений размеров динамически рассеивающих частиц. Описан алгоритм поиска приближенного решения задачи оптического смещения с учетом положительности компонент вектора решения, а также с учетом постоянной фоновой составляющей сигнала. Учет положительности компонент решения СЛАУ (к которой сводится задача оптического смещения) позволяет повысить устойчивость приближенного решения обратной задачи. Регуляризационный параметр метода определялся на основе априорных сведений о величине шума входного сигнала. Приведены результаты восстановления модельных мономодальных, бимодальных и полимодальных распределений. При этом правая часть решаемой СЛАУ генерировалась численно, шум в правой части СЛАУ моделировался случайной величиной, имеющей гауссово распределение с нулевым математическим ожиданием и дисперсией, пропорциональной сигналу на данной частоте.

Рассмотрен вопрос о влиянии шума измеряемого сигнала на характеристики получаемых решений обратной задачи методом регуляризации Тихонова для моно- и бимодальных распределений размеров частиц в анализируемой взвеси. При достаточно малом значении шума  $\sigma$  с большой точностью определяется положение  $\Gamma$  моды заданного мономодального распределения, а также значение фона. При величине шума  $\sigma$  от 0,1 до 1,0% уширение распределения все еще невелико, его центр совпадает с положением моды заданного модельного распределения. При

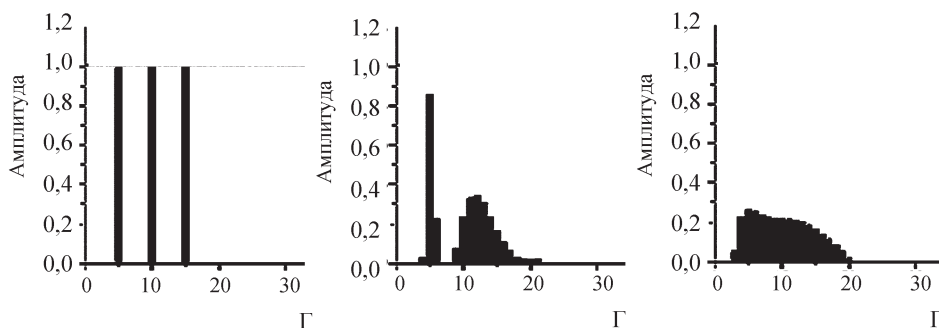


Рис. 7.1.  
Трехмодальное модельное  
распределение  
 $Z(5) = 1, Z(10) = 1, Z(15) = 1$

Рис. 7.2.  
 $\sigma = 0,0001$   
 $\Phi = 0,01$   
 $\Delta\Phi/\Phi = 3\%$

Рис. 7.3.  
 $\sigma = 0,001$   
 $\Phi = 0,01$   
 $\Delta\Phi/\Phi = 28\%$

Рис. 7. Влияние шума  $\sigma$  на восстановление трехмодального распределения

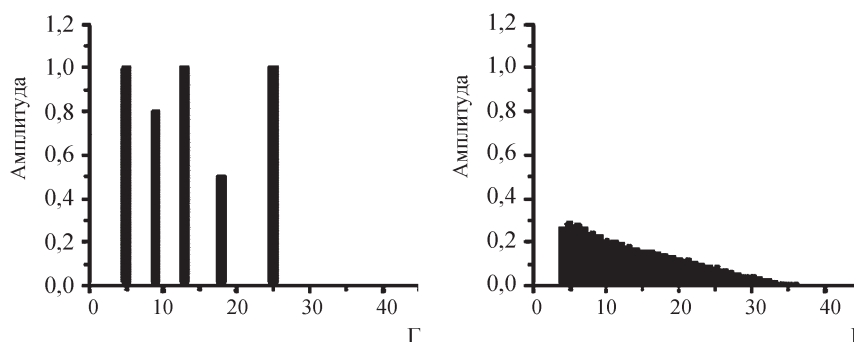


Рис. 8.1.  
Многомодальное модельное  
распределение  
 $Z(5) = 1, Z(9) = 0,8, Z(13) = 1,$   
 $Z(18) = 0,5, Z(25) = 1$

Рис. 8.2.  
 $\sigma = 0,001$   
 $\Phi = 0,01$   
 $\Delta\Phi/\Phi = 82\%$

Рис. 8. Влияние шума  $\sigma$  на восстановление пятимодального распределения

дальнейшем росте шума погрешность определения фона резко возрастает, восстановленное распределение оказывается либо сильно искаженным, либо сдвинутым относительно моды модельного распределения. Анализ влияния шума на разрешимость двух мод бимодального распределения показал, что для близких к реальным значениям  $\sigma$  (0,1 и 1%) минимальные значения относительного расстояния между полуширинами  $\Gamma$  двух мод равны соответственно  $\Delta\Gamma/\Gamma_{\text{ср.}} \approx 0,8$  и  $\Delta\Gamma/\Gamma_{\text{ср.}} \approx 1,0$ .

Рассмотрение влияния величины фона  $\Phi$  на характеристики восстановленного распределения показало, что рост фона  $\Phi$  приводит к увеличению

измеряемого сигнала при неизменном модельном распределении, следовательно, при неизменной относительной величине шума  $\sigma$  абсолютная погрешность правой части СЛАУ растет. В результате этого при больших значениях  $\Phi$  (~1) существенный вклад в общую погрешность дает величина  $\sigma\Phi$ . Это приводит к искажению восстановленного распределения и к сдвигу центра распределения в сторону больших значений  $\Gamma$ .

Анализ вопроса о выборе диапазона рассматриваемых частот  $\omega_{\text{макс}}$  и ширины лоренцианов  $\Gamma_{\text{макс}}$  на основании априорных знаний об искомом распределении рассеивающих частиц по размерам



показал, что  $\omega_{\text{макс}}$  и  $\Gamma_{\text{макс}}$  следует выбирать так, чтобы для предполагаемых значений искомого распределения выполнялось условие  $\Gamma < 0,2\omega_{\text{макс}}$  (или  $\Gamma < 0,2\Gamma_{\text{макс}}$ ). При этом значение  $\Gamma$  должно быть достаточно велико по сравнению с полушириной  $\Gamma_1$  самого узкого рассматриваемого лоренциана (несколько  $\Gamma_1$ ). Выбор меньших  $\omega_{\text{макс}}$  и  $\Gamma_{\text{макс}}$  приводит к росту абсолютной погрешности задания высокочастотной части спектра и ухудшению качества решения, так как на границе  $\omega_{\text{макс}}$  рассматриваемого частотного диапазона величины лоренцианов вычисляемого распределения оказываются еще слишком велики.

При восстановлении полимодальных распределений не удастся разрешить отдельные моды даже при достаточно низком уровне шума измеряемого сигнала (0,01%). При уровнях шума свыше 0,1% восстановленные полимодальные распределения полностью искажаются.

Результаты работы показывают, что даже при хорошем качестве приборной составляющей

аппаратно-программного комплекса, обеспечивающей низкий шум и фон, методом регуляризации Тихонова достаточно сложно восстановить детали полимодальных распределений частиц в коллоидных растворах. Особенно это касается сложных биологических растворов (в частности, сыворотки крови), содержащих большое количество компонент. По этой причине многие производители наносайзеров, в том числе большинство иностранных производителей, ограничиваются использованием метода кумулянтов или его модификаций, с помощью которых можно надежно восстанавливать распределения частиц либо одного размера, либо состоящих не более чем из двух мод, далеко отстоящих друг от друга. Помимо увеличения соотношения «сигнал/шум» улучшению качества восстанавливаемых распределений будет способствовать правильный подбор диапазона рассматриваемых частот, набора базисных лоренцианов, а также модификация процедуры поиска неотрицательного решения задачи (4).

Работа выполнена в рамках Государственного контракта № 14.518.11.7041 от 19 июля 2012 г. ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы» при поддержке программы развития НИТУ «МИСиС» и программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 28, подпрограмма 1, раздел «Физика, химия и биология воды».

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лопатин В.Н., Приезжаев А.В., Анонасенко А.Д. и др. Методы светорассеяния в анализе дисперсных биологических сред. М., 2004.
2. Камминс Г., Пайк Э. Спектроскопия оптического смещения и корреляция фотонов. М., 1978.
3. Иванов А.В., Коваленко К.В., Кривохижа С.В. и др. // Медицинская физика. 2010. № 2. С. 91.
4. Бажора Ю.И., Носкин Л.А. Лазерная корреляционная спектроскопия в медицине. Одесса, 2002.
5. Эммануэль В.Л., Хоровская Л.А. и др. // Клиническая лабораторная диагностика. 1999. № 9. С. 35.
6. Здраевская О.Н., Дюк В. А., Эммануэль В.Л. и др. // Клиническая лабораторная диагностика. 2006. № 5. С. 21.
7. Бенедек Дж. // УФН. 1972. **106**. № 3. С. 481.
8. Koppel D.E. // J. Chem. Phys. 1972. **57**. P. 4814.
9. Rota G.-C., Shen J. // J. Combinatorial Theory. Ser. A. 2000. **91**. № 1–2. P. 283.
10. Gulari E., Gulari E., Taunashima T., Chu B.S. // J. Chem. Phys. 1979. **70**. N 8. P. 3965.
11. Chu B.S., Gulari E., Gulari. E. // Phys. Scripta. 1979. **19**. P. 476.
12. Тихонов А.Н. // ДАН СССР. 1963. **151**. № 3. С. 501.
13. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М., 1979.
14. Hanson R.J. // SIAM J. Numer. Anal. 1971. **8**. N 3. P. 616.
15. Bertero M., Boccacci P., Pike E.R. // Proc. R. Soc. Lond. Ser. A. 1985. **398**. P. 23.
16. Schmitz K.S. An Introduction to Dynamic Light Scattering by Macromolecules. N.Y., 1990.
17. Лебедев А.Д., Левчук Ю.Н., Ломакин А.В., Носкин Л.А. Лазерная корреляционная спектроскопия в биологии. Киев, 1987.

**SOLUTION OF THE INVERSE PROBLEM OF LIGHT BEATING SPECTROSCOPY USING TIKHONOV REGULARISATION METHOD FOR THE ANALYSIS OF POLYDISPERSE SUSPENSIONS OF NANOPARTICLES**

**G.M. Yankovskii, D.V. Kuznetsov, S.E. Kondakov, M.Y. Melnikov**

*(National University of Science and Technology, Faculty of Chemistry M.V. Lomonosov Moscow State University)*

**The results of numerical solution of the inverse problem of light beating spectroscopy using Tikhonov regularisation method are presented. The developed algorithm takes into account the positivity of the solution and the constant background signal. The regularisation parameter of the method is determined on the basis of the a priori information on the amplitude of the noise of the input signal. Reconstructed uni and multimodal distributions are presented. The effect of the noise of the input signal, the background signal and the frequency bandwidth of the measured signal on the characteristics of the reconstructed distributions is discussed.**

**Key words:** Tikhonov regularisation, light beating spectroscopy, nanoparticles, solution, size distribution.

**Сведения об авторах:** Янковский Георгий Маркович – науч. сотр. кафедры ФНС и ВТМ НИТУ МИСиС, канд. физ.-мат. наук (gyankovskii@mail.ru); Кузнецов Денис Валерьевич – зав. кафедрой ФНС и ВТМ НИТУ МИСиС, канд. техн. наук (dk@misis.ru); Мельников Михаил Яковлевич – зав. лабораторией химической кинетики химического факультета МГУ, докт. хим. наук (melnikov@excite.chem.msu.ru); Кондаков Сергей Эмильевич – вед. науч. сотр. кафедры химической кинетики химического факультета МГУ, докт. фарм. наук (kse@excite.chem.msu.ru).