

Bornes de Cramér-Rao pour l'estimation de la distribution de tailles des particules à partir des mesures multi-angles de la diffusion dynamique de la lumière

Abdelbassit BOUALEM¹, Meryem JABLOUN¹, Philippe RAVIER¹, Marie NAHIM², Alain JALOCHA²

¹PRISME, Université d'Orléans, 12 rue de Blois, 45067 Orléans, France

²CILAS, 8 Avenue de Buffon, 45063 Orléans, France
prénom.nom@univ-orleans.fr, NOM@cilas.com

Résumé – Il s'agit du calcul des Bornes de Cramér-Rao (BCRs) associées à l'estimation paramétrique de la distribution de tailles des particules (DTP) à partir des mesures multi-angles de la diffusion dynamique de la lumière (DLS). Dans [1], nous avons proposé la modélisation de la DTP par un mélange de Gaussiennes (MG). Les paramètres du modèle ont été estimés par une approche Bayésienne. Dans ce nouveau papier, nous comparons les erreurs quadratiques moyennes (EQMs) de l'estimation des paramètres du modèle de la DTP, obtenues par cette approche, aux BCRs calculées. Ces EQMs sont, également, comparées à celles obtenues par une nouvelle approche non paramétrique, que nous développons ici et qui est basée sur la méthode des moindres carrés régularisée. Nous constatons que les EQMs atteignent les BCRs pour les estimateurs non biaisés obtenus par les deux approches. La sensibilité des BCRs au nombre d'angles considérés, dans la DLS multi-angles, est mise en évidence.

Abstract – We derive the Cramér-Rao lower bounds (CRBs) for parametric estimation of the number-weighted particle size distribution (PSD) from multiangle Dynamic Light Scattering (DLS) measurements. In [1], we proposed a Bayesian approach which consists in estimating the parameters of the Gaussian Mixture Model (GMM) of the PSD by using a Monte Carlo Markov Chain method. The mean square errors (MSEs) of the GMM parameter estimation are compared to the derived CRBs. We also present a comparison with a new proposed non-parametric method for PSD estimation. This method is based on a regularized least squares approach. Results show that the MSEs achieve the CRBs for the unbiased estimators of both methods. The impact of the considered angle set in the multi-angle DLS technique on the derived CRBs is illustrated.

1 Introduction

La diffusion dynamique de la lumière (Dynamic Light Scattering (DLS)) est une technique très utilisée pour mesurer la Distribution de Tailles des Particules (DTP) submicrométriques dispersées dans une suspension diluée. La technique de DLS est basée sur l'analyse des fluctuations temporelles de l'intensité de la lumière diffusée par les particules éclairées à un angle donné. La DTP est récupérée en inversant la fonction d'auto-corrélation (FAC) temporelle de ces fluctuations [2, 3].

Le problème d'estimation de la DTP à partir des mesures de la DLS, qui sont généralement bruitées, est connu comme étant un problème inverse mal posé. La DLS multi-angles permet d'avoir plus d'information sur l'échantillon des particules et d'améliorer le conditionnement de ce problème d'estimation. Cette technique consiste à analyser simultanément les données acquises à des angles différents. La DLS multi-angles améliore significativement la résolution, la robustesse et la répétabilité de l'estimation de la DTP [4–7].

Dans cette contribution, nous présentons les calculs permettant d'obtenir les bornes de Cramér-Rao (BCRs) de l'estimation de la DTP à partir des mesures multi-angles de la DLS. Les BCRs vont permettre de statuer sur la robustesse et l'optimalité des estimateurs de la DTP. Nous présentons et comparons deux méthodes d'estimation différentes. La première méthode, pro-

posée en [1], est paramétrique et consiste en la modélisation de la DTP par un mélange de Gaussiennes (MG). Les paramètres de ce modèle sont estimés par une approche Bayésienne utilisant un algorithme de Monte Carlo par chaînes de Markov à Sauts Réversibles (BSR). La deuxième méthode, qui est une nouveauté de cette contribution, est non paramétrique et ne requiert aucune hypothèse sur la forme de la DTP. Elle fournit une estimation d'un ensemble de points de la DTP en minimisant une fonction des moindres carrés régularisée (MCR).

Le papier est organisé comme suit. La technique de la DLS est présentée dans la section 2. La section 3 est dédiée aux méthodes proposées pour estimer la DTP. Nous développons le calcul des BCRs dans la section 4. Dans la section 5, nous illustrons l'impact du nombre d'angles, choisi lors des mesures de la DLS, sur la réduction des BCRs. Nous évaluons également l'optimalité des deux méthodes d'estimation proposées en comparant les EQMs obtenues aux BCRs calculées.

2 Technique de la DLS

Le principe de la DLS est d'éclairer les particules dispersées, par un faisceau Laser monochromatique, et de mesurer, à l'aide d'un photodétecteur, l'intensité de la lumière diffusée à un angle θ donné. L'analyse des fluctuations de cette intensité, inhérentes au mouvement Brownien des particules, renseigne sur la taille

de ces dernières. Cette analyse peut être conduite à l'aide de la fonction d'autocorrélation (FAC) du signal mesuré [2].

La DTP est récupérée en inversant la FAC normalisée, $g_\theta^{(1)}(\tau)$, du champ électrique. Cette FAC est liée à celle normalisée $g_\theta^{(2)}(\tau)$ de l'intensité par :

$$g_\theta^{(2)}(\tau) = 1 + \beta |g_\theta^{(1)}(\tau)|^2, \quad (1)$$

où τ est le retard et $\beta (< 1)$ est un facteur instrumental.

Pour un échantillon polydisperse, la FAC $g_\theta^{(1)}(\tau)$ est liée à la DTP pondérée en nombre $f(D)$ par [6] :

$$g_\theta^{(1)}(\tau) = \frac{1}{I_\theta} \int_0^\infty f(D) C_I(\theta, D) \exp\left(-\frac{\Gamma_0(\theta)}{D} \tau\right) dD, \quad (2)$$

où D est le diamètre hydrodynamique d'une particule. $C_I(\theta, D)$ est le facteur de conversion (nombre, intensité) (théorie de Mie [8]). Le facteur $\Gamma_0(\theta) = \frac{16\pi n^2 \sin^2(\theta/2) k_B T}{3\lambda_0^2 \eta}$ dépend de l'angle de diffusion et d'autres conditions expérimentales (la constante de Boltzmann k_B , la température absolue T , la longueur d'onde de la lumière incidente dans le vide λ_0 , l'indice de réfraction du milieu n et sa viscosité η). $I_\theta = \int_0^\infty f(D) C_I(\theta, D) dD$ est un facteur de normalisation.

Dans la pratique, les mesures DLS sont acquises à des angles différents $\{\theta_r, r = 1, \dots, R\}$. Pour chaque angle θ_r , la FAC de l'intensité est mesurée pour un vecteur de retard $\{\tau_m, m = 1, \dots, M_r\}$, M_r étant le nombre total des points pour l'angle θ_r . En général, les FACs mesurées (1) sont corrompues par le bruit de mesure et le problème d'estimation la DTP à partir de ces FACs mesurées consiste, donc, à inverser l'équation (2).

3 Méthodes d'estimation proposées

Dans cette partie, nous présentons deux méthodes d'estimation de la DTP qui se basent sur la modélisation des FACs mesurées, $\tilde{g}_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m)$, par :

$$\tilde{g}_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m) = g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m) + n_r(m), \quad (3)$$

où $g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m)$ est la FAC d'intensité sans bruit liée à la DTP par les équations (1) et (2). $n_r(m)$ est un bruit additif, blanc, Gaussien, centré et de variance $\sigma_{b,r}^2$ à l'angle θ_r .

3.1 Méthode Bayésienne

Dans la méthode paramétrique proposée en [1], la DTP est modélisée par un mélange de Gaussiennes (MG). Le nombre k des composantes du MG est inconnu. La DTP peut s'écrire :

$$f(D) = \sum_{i=1}^k \frac{w_i}{\sqrt{2\pi}\sigma_i} \exp\left(-\frac{(D - \mu_i)^2}{2\sigma_i^2}\right), \quad (4)$$

où w_i , μ_i et σ_i sont respectivement le poids, la moyenne et l'écart-type de la i -ème composante (mode). Ces paramètres sont à estimer, sauf w_k qui aura la valeur $(1 - \sum_{i=1}^{k-1} w_i)$.

Notons, par la suite, $\mathbf{w} = [w_1, \dots, w_{k-1}]^T$, $\boldsymbol{\mu} = [\mu_1, \dots, \mu_k]^T$ avec $\mu_1 < \dots < \mu_k$, $\boldsymbol{\sigma} = [\sigma_1, \dots, \sigma_k]^T$, $\boldsymbol{\sigma}_b^2 = [\sigma_{b,1}^2, \dots, \sigma_{b,R}^2]^T$ et $\tilde{\mathbf{g}}^{(2)} = [\tilde{\mathbf{g}}_1^{(2)T}, \dots, \tilde{\mathbf{g}}_R^{(2)T}]^T$ avec $\tilde{\mathbf{g}}_r^{(2)} = [\tilde{g}_{\theta_r}^{(2)}(\tau_1), \dots, \tilde{g}_{\theta_r}^{(2)}(\tau_{M_r})]^T$, où T désigne la transposée.

En supposant que les mesures multi-angles sont indépendantes et compte tenu de l'hypothèse du bruit blanc gaussien, la

distribution conjointe *a posteriori* des paramètres du modèle MG (4), que nous avons déterminée dans [1] à l'aide du théorème de Bayes et en marginalisant par rapport à $\boldsymbol{\sigma}_b^2$, peut s'écrire :

$$p(k, \mathbf{w}, \boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\sigma} | \tilde{\mathbf{g}}^{(2)}) \propto \frac{\prod_{r=1}^R \left[\sum_{m=1}^{M_r} \left(\tilde{g}_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m) - g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m, k, \mathbf{w}, \boldsymbol{\mu}, \boldsymbol{\sigma}) \right)^2 \right]^{-\frac{M_r}{2}}}{k_{max} \prod_{i=1}^k \left[\mu_{max} \ln \left(\frac{\sigma_{max}}{\sigma_{min}} \right) \sigma_i \right]}, \quad (5)$$

où $1 \leq k \leq k_{max}$, $\mu_{min} \leq \mu_i \leq \mu_{max}$ et $\sigma_{min} \leq \sigma_i \leq \sigma_{max}$.

Compte tenu du fait que les espaces des paramètres de cette distribution sont de dimensions variables, un algorithme MCMC à sauts réversibles [1, 9] est utilisé pour l'échantillonner. Les paramètres du modèle MG sont estimés à partir de la chaîne générée en utilisant le maximum *a posteriori* pour le nombre de modes k , $\hat{k} = \text{max}(p(k | \tilde{\mathbf{g}}^{(2)}))$ et l'espérance *a posteriori* conditionnée à $k = \hat{k}$ pour les autres paramètres, $\hat{\mathbf{w}} = E[p(\mathbf{w} | k = \hat{k}, \tilde{\mathbf{g}}^{(2)})]$, $\hat{\boldsymbol{\mu}} = E[p(\boldsymbol{\mu} | k = \hat{k}, \tilde{\mathbf{g}}^{(2)})]$ et $\hat{\boldsymbol{\sigma}} = E[p(\boldsymbol{\sigma} | k = \hat{k}, \tilde{\mathbf{g}}^{(2)})]$. Cette méthode sera désignée, dans la suite, par BSR.

3.2 Méthode des moindres carrées régularisée

Afin d'éviter d'imposer un modèle sur la DTP, nous proposons une nouvelle approche non paramétrique pour estimer directement la DTP. Celle-ci consiste à diviser l'axe des diamètres en classes fixes $\{D_i, i = 1, \dots, N\}$, puis estimer le vecteur de la DTP $\mathbf{f} = [f(D_1), \dots, f(D_N)]^T$ par une méthode des moindres carrés régularisée avec une contrainte de non négativité.

La version discrète de la formule (2) insérée en (1) peut s'écrire :

$$g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m) = 1 + \beta_r \left(\frac{1}{I_{\theta_r}} \sum_{i=1}^N f(D_i) C_I(\theta_r, D_i) \exp\left(-\frac{\Gamma_{0,\theta_r}}{D} \tau_m\right) \Delta D_i \right)^2. \quad (6)$$

La régularisation permet de privilégier une solution lisse tout en éliminant les solutions oscillatoires. L'estimation de la DTP est donnée par :

$$\hat{\mathbf{f}} = \arg \min_{\mathbf{f} \geq 0} (\chi^2(\mathbf{f}) + \gamma \|\mathbf{L}_2 \mathbf{f}\|^2), \quad (7)$$

où

$$\chi^2(\mathbf{f}) = \sum_{r=1}^R \sum_{m=1}^{M_r} \left(\tilde{g}_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m) - g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m, \mathbf{f}) \right)^2. \quad (8)$$

La matrice \mathbf{L}_2 est l'opérateur de la deuxième dérivée appliqué à \mathbf{f} . γ est un facteur pour contrôler le poids de la contrainte de régularisation. Le problème d'optimisation non-linéaire (7) peut être résolu en utilisant un algorithme à régions de confiance. Le nombre de modes, le poids, la moyenne et l'écart-type de chaque mode sont estimés à partir du vecteur $\hat{\mathbf{f}}$ estimé. Cette méthode sera désignée, dans la suite, par MCR.

4 Bornes de Cramér-Rao

Dans cette section, nous dérivons les expressions des bornes de Cramér-Rao (BCRs) pour l'estimation des paramètres du modèle MG de la DTP avec un nombre fixe de composantes k . Les BCRs sont données par la diagonale de l'inverse de la matrice d'information de Fisher (MIF). Les paramètres du modèle MG sont regroupés dans le vecteur $\boldsymbol{\alpha} = [w_1, \dots, w_{k-1}, \mu_1, \dots, \mu_k, \sigma_1, \dots, \sigma_k]^T$ et on note $\boldsymbol{\Theta} = [\boldsymbol{\alpha}^T, \boldsymbol{\sigma}_b^2]^T$.

La MIF \mathcal{I} , associée à ce problème d'estimation, est de dimension $(3k-1+R) \times (3k-1+R)$. Ces éléments sont définis par [10] :

$$\mathcal{I}_{i,j} = -E \left[\frac{\partial^2 \ell(\tilde{\mathbf{g}}^{(2)}; \Theta)}{\partial \Theta_i \partial \Theta_j} \right], \quad (9)$$

où $\ell(\tilde{\mathbf{g}}^{(2)}; \Theta)$ est la fonction de log-vraisemblance, que nous avons calculée en [1], donnée par :

$$\begin{aligned} \ell(\tilde{\mathbf{g}}^{(2)}; \Theta) &= - \sum_{r=1}^R \frac{M_r}{2} \log(2\pi\sigma_{b,r}^2) \\ &\quad - \sum_{r=1}^R \frac{1}{2\sigma_{b,r}^2} \sum_{m=1}^{M_r} \left(\tilde{g}_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m) - g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m, \alpha) \right)^2. \end{aligned} \quad (10)$$

Les dérivées partielles du premier ordre sont exprimées par :

$$\frac{\partial \ell(\tilde{\mathbf{g}}^{(2)}; \Theta)}{\partial \alpha_i} = \sum_{r=1}^R \frac{1}{\sigma_{b,r}^2} \sum_{m=1}^{M_r} \left[\frac{\partial g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m, \alpha)}{\partial \alpha_i} \times \left(\tilde{g}_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m) - g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m, \alpha) \right) \right], \quad (11)$$

$$\frac{\partial \ell(\tilde{\mathbf{g}}^{(2)}; \Theta)}{\partial (\sigma_{b,r}^2)} = -\frac{M_r}{2\sigma_{b,r}^2} + \frac{1}{2\sigma_{b,r}^4} \sum_{m=1}^{M_r} \left(\tilde{g}_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m) - g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m, \alpha) \right)^2, \quad (12)$$

pour $i = 1, \dots, 3k-1$ et $r = 1, \dots, R$.

La condition de régularité est vérifiée, pour tous les paramètres, puisque les hypothèses du bruit (moyenne nulle et variance $\sigma_{b,r}^2$) nous permettent d'écrire $E \left[\tilde{g}_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m) - g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m, \alpha) \right] = 0$ et

$$E \left[\left(\tilde{g}_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m) - g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m, \alpha) \right)^2 \right] = \sigma_{b,r}^2 \text{ ce qui implique}$$

$$E \left[\frac{\partial \ell(\tilde{\mathbf{g}}^{(2)}; \Theta)}{\partial \alpha_i} \right] = 0 \text{ et } E \left[\frac{\partial \ell(\tilde{\mathbf{g}}^{(2)}; \Theta)}{\partial (\sigma_{b,r}^2)} \right] = 0.$$

Les dérivées partielles du second ordre sont exprimées par :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \ell(\tilde{\mathbf{g}}^{(2)}; \Theta)}{\partial \alpha_i \partial \alpha_j} &= \sum_{r=1}^R \frac{-1}{\sigma_{b,r}^2} \sum_{m=1}^{M_r} \left[\frac{\partial g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m, \alpha)}{\partial \alpha_i} \frac{\partial g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m, \alpha)}{\partial \alpha_j} \right. \\ &\quad \left. - \frac{\partial^2 g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m, \alpha)}{\partial \alpha_i \partial \alpha_j} \left(\tilde{g}_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m) - g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m, \alpha) \right) \right], \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \ell(\tilde{\mathbf{g}}^{(2)}; \Theta)}{\partial \alpha_i \partial (\sigma_{b,r}^2)} &= \frac{-1}{\sigma_{b,r}^4} \sum_{m=1}^{M_r} \left[\frac{\partial g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m, \alpha)}{\partial \alpha_i} \right. \\ &\quad \left. \times \left(\tilde{g}_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m) - g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m, \alpha) \right) \right], \end{aligned} \quad (14)$$

$$\frac{\partial^2 \ell(\tilde{\mathbf{g}}^{(2)}; \Theta)}{\partial (\sigma_{b,r}^2)^2} = \frac{M_r}{2\sigma_{b,r}^4} - \frac{1}{\sigma_{b,r}^6} \sum_{m=1}^{M_r} \left(\tilde{g}_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m) - g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m, \alpha) \right)^2, \quad (15)$$

$$\frac{\partial^2 \ell(\tilde{\mathbf{g}}^{(2)}; \Theta)}{\partial (\sigma_{b,r_1}^2) \partial (\sigma_{b,r_2}^2)} = 0, \quad (16)$$

pour $i, j = 1, \dots, 3k-1$ et $r, r_1, r_2 = 1, \dots, R$ avec $r_1 \neq r_2$.

Enfin, les expressions résultantes des éléments de la MIF sont données par :

$$\mathcal{I}_{\alpha_i, \alpha_j} = \sum_{r=1}^R \frac{1}{\sigma_{b,r}^2} \sum_{m=1}^{M_r} \frac{\partial g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m, \alpha)}{\partial \alpha_i} \frac{\partial g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m, \alpha)}{\partial \alpha_j}, \quad (17)$$

$$\mathcal{I}_{\alpha_i, \sigma_{b,r}^2} = 0, \quad \mathcal{I}_{\sigma_{b,r}^2, \sigma_{b,r}^2} = \frac{M_r}{2\sigma_{b,r}^4}, \quad \mathcal{I}_{\sigma_{b,r_1}^2, \sigma_{b,r_2}^2} = 0,$$

pour $i, j = 1, \dots, 3k-1$ et $r, r_1, r_2 = 1, \dots, R$ avec $r_1 \neq r_2$. L'expression de $\frac{\partial g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m, \alpha)}{\partial \alpha_i}$ peut être obtenue à partir des formules (1) et (2).

Comme les éléments $\mathcal{I}_{\alpha_i, \sigma_{b,r}^2}$ et $\mathcal{I}_{\sigma_{b,r_1}^2, \sigma_{b,r_2}^2}$ de la MIF sont nuls, il suffit de considérer uniquement le bloc d'éléments $\mathcal{I}_{\alpha_i, \alpha_j}$

dans l'inversion de la MIF. La BCR du paramètre α_i , du modèle MG de la DTP, est donnée par la formule :

$$\text{BCR}(\alpha_i) = \mathcal{I}_{\alpha_i, \alpha_i}^{-1}. \quad (18)$$

D'après les expressions obtenues de la MIF, son inversion analytique est impossible ce qui nous contraint à une inversion numérique. Pour un estimateur non biaisé $\hat{\alpha}_i$ du paramètre α_i , $\text{BCR}(\alpha_i)$ est la limite inférieure de l'erreur quadratique moyenne (EQM) de cet estimateur :

$$\text{EQM}(\hat{\alpha}_i) = E[(\hat{\alpha}_i - \alpha_i)^2] \geq \text{BCR}(\alpha_i). \quad (19)$$

5 Résultats et discussion

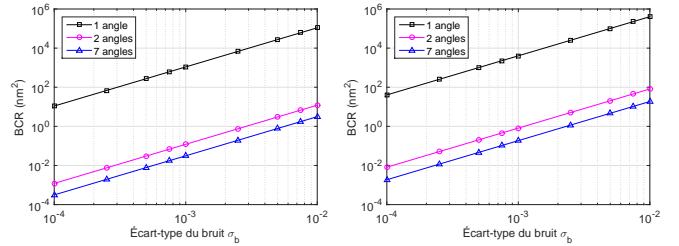
Dans cette section, nous présentons les résultats obtenus avec des données simulées de la DLS multi-angles. Par manque de place, seuls les résultats pour le cas monomodale sont présentés. La DTP considérée est une distribution gaussienne avec une moyenne $\mu = 500$ nm et un écart-type $\sigma = 10$ nm.

Les données DLS ont été simulées pour des particules de latex, avec un indice de réfraction 1.59, dispersées dans l'eau pure (indice de réfraction 1.33 et viscosité $\eta = 0.89$ mPa.s). La lumière laser utilisée est verticalement polarisée avec une longueur d'onde $\lambda_0 = 638$ nm. La température est fixée à 298.15K. Pour chaque angle, les FACs $g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m)$ sont calculées pour 160 points de τ logarithmiquement espacés entre 1 μ s et 0.7 s.

5.1 Impact de la DLS multi-angles sur les BCRs

Afin d'illustrer l'impact de la DLS multi-angles sur les BCRs, nous comparons les BCRs obtenues pour différentes configurations d'angles $\{\theta_r, r = 1, \dots, R\}$: 1 angle (90°), 2 angles (60°, 90°) et 7 angles (60° : 10° : 120°). Ces BCRs sont déterminées pour des différentes valeurs de l'écart type de bruit, $\sigma_{b,r}$. Pour simplifier l'étude, les données DLS pour tous les angles sont supposées avoir le même $\sigma_{b,r} = \sigma_b$.

La figure 1(a) illustre les BCRs pour la moyenne de la DTP tandis que la figure 1(b) illustre celles pour l'écart-type de la DTP. Pour la DLS avec un seul angle, les résultats montrent que les bornes inférieures sont relativement élevées. Les résultats montrent, également, que la DLS multi-angles permet de diminuer considérablement les limites inférieures. Avec deux angles seulement, les BCRs sont diminuées par un facteur $\sim 10^{-4}$ et peuvent être diminuées d'avantage en augmentant les angles.



(a) BCR de la moyenne de la DTP μ (b) BCR de l'écart-type de la DTP σ

FIGURE 1 – Comparaison des BCRs pour l'estimation d'une DTP monomodale ($\mu = 500$ nm, $\sigma = 10$ nm) à partir de données DLS multi-angles avec différentes configurations : 1 angle (90°), 2 angles (60°, 90°) et 7 angles (60° : 10° : 120°).

Pour les DTPs multimodales, le traitement des données DLS avec seulement deux angles peut-être insuffisant pour réduire significativement les BCRs. Les auteurs de [5] ont empiriquement suggéré de choisir au moins 5 angles d'une large plage d'angles. C'est pourquoi la configuration d'angles sera fixée ci-après à 7 angles entre 60° et 120° avec un pas de 10° .

5.2 Robustesse des méthodes proposées

Pour évaluer statistiquement la robustesse des méthodes proposées (la BSR [1] et la MCR), les performances d'estimation de la moyenne et l'écart-type de la DTP sont évaluées à l'aide des données simulées. Tout d'abord, les FACs sans bruit, $g_{\theta_r}^{(2)}(\tau_m)$, ont été simulées à partir de la DTP considérée en utilisant les formules (1) and (2). Ensuite, les FACs bruitées, $\tilde{g}_{\theta_r}^{(2)}(\tau_j)$, ont été simulées en ajoutant un bruit avec le même écart-type, σ_b , pour tous les angles comme dans la formule (3).

Pour la BSR, les estimations des paramètres sont extraites à partir des chaînes de Markov de longueur 200000 après une période de chauffage de longueur 50000. Pour la MCR, nous avons sélectionné un axe de diamètre avec $N = 41$ points uniformément espacés dans l'intervalle [400-600] nm.

Les performances (biais et EQM) d'estimation de la moyenne et l'écart-type de la DTP, avec la BSR [1] et la MCR, ont été évaluées en utilisant 500 simulations Monte Carlo du bruit pour différentes valeurs de σ_b . La figure 2(a) illustre le biais absolu relatif d'estimation de la moyenne, $\frac{100|E[\hat{\mu}] - \mu|}{\mu}$. L'estimateur de la moyenne est non biaisé (biais ≈ 0) pour les deux méthodes. La figure 2(b) illustre la comparaison entre la BCR et l'EQM de l'estimation de la moyenne avec les deux méthodes. Les résultats, pour la méthode BSR, montrent que l'EQM atteint la BCR. Quant à la méthode MCR, l'EQM est très proche de la BCR avec un écart de 0.6 dB au-dessus de cette dernière.

Le biais absolu relatif d'estimation de l'écart-type de la DTP, $\frac{100|E[\hat{\sigma}] - \sigma|}{\sigma}$, est représenté sur la figure 2(c). Pour la méthode BSR, l'estimation est non biaisée pour $\sigma_b \leq 10^{-3}$. Pour $\sigma_b > 10^{-3}$, le biais augmente avec σ_b . Pour la méthode MCR, l'estimation de l'écart-type de la DTP est non biaisée. La comparaison entre la BCR et l'EQM de l'estimation de l'écart-type de la DTP avec les deux méthodes est représentée sur la figure 2(d). Pour la méthode BSR, l'EQM est très proche de la BCR avec une petite différence de 1 dB au-dessus de cette dernière. Pour la méthode MCR, l'EQM est à 5 dB au-dessus de la BCR.

Pour résumer, l'estimateur de la moyenne de la DTP approche de l'optimalité pour les deux méthodes. En revanche, l'EQM de l'estimateur de l'écart-type de la DTP par la méthode BSR atteint la BCR uniquement lorsque son biais est nul.

6 Conclusion

Les BCRs sont calculées pour l'estimation de la DTP à partir des mesures multi-angles de la DLS. La DTP pondérée en nombre a été modélisée par un modèle de MG. La DLS multi-angles diminue significativement les BCRs. L'analyse des données simulées pour une DTP monomodale a montré que l'EQM de l'estimation des paramètres du modèle MG par la méthode Bayésienne proposée en [1] atteint la BCR.

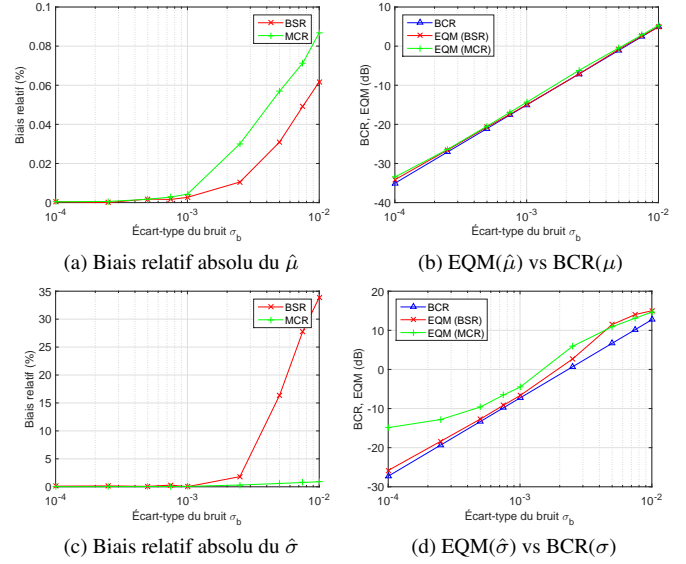


FIGURE 2 – Performances de l'estimation de la moyenne et écart-type d'une DTP monomodale ($\mu = 500$ nm, $\sigma = 10$ nm) avec la BSR [1] et la MCR à partir des données DLS multi-angles simulées pour 7 angles ($60^\circ : 10^\circ : 120^\circ$).

Références

- [1] A. Boualem, M. Jabloun, P. Ravier, M. Naim, and A. Jalocho, "A reversible jump MCMC algorithm for Particle Size inversion in Multiangle Dynamic Light Scattering," in *Signal Processing Conference (EUSIPCO), Proceedings of the 22nd European*, Sept 2014, pp. 1327–1331.
- [2] R. Xu, *Particle Characterization : Light Scattering Methods*, Particle Technology Series. Springer, 2000.
- [3] B.J. Berne and R. Pecora, *Dynamic Light Scattering : With Applications to Chemistry, Biology, and Physics*, Dover Publications, 2000.
- [4] P.G. Cummins and E.J. Staples, "Particle size distributions determined by a "multiangle" analysis of photon correlation spectroscopy data," *Langmuir*, vol. 3, no. 6, pp. 1109–1113, 1987.
- [5] G. Bryant and J.C. Thomas, "Improved Particle Size Distribution Measurements Using Multiangle Dynamic Light Scattering," *Langmuir*, vol. 11, no. 7, pp. 2480–2485, 1995.
- [6] J.R. Vega, L.M. Gugliotta, V.D.G. Gonzalez, and G.R. Meira, "Latex particle size distribution by dynamic light scattering : novel data processing for multiangle measurements," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 261, no. 1, pp. 74–81, 2003.
- [7] A. Boualem, M. Jabloun, P. Ravier, M. Naim, and A. Jalocho, "An improved Bayesian inversion method for the estimation of multimodal particle size distributions using multiangle Dynamic Light Scattering measurements," in *Statistical Signal Processing (SSP), IEEE Workshop on*, June 2014, pp. 360–363.
- [8] C.F. Bohren and D.R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*, Wiley, 1983.
- [9] P. J. Green, "Reversible jump Markov chain Monte Carlo computation and Bayesian model determination," *Biometrika*, vol. 82, no. 4, pp. 711–732, 1995.
- [10] H. L. Van Trees, *Detection, estimation, and modulation theory*, New York : Wiley, 1968.