

Transformée de Laplace Inverse multi-échelle pour l'analyse de signaux non stationnaires de Diffusion Dynamique de la Lumière

François LIÉNARD¹, Eric FREYSSINGEAS¹, Pierre BORGNAT¹,

¹ENS de Lyon, CNRS, Laboratoire de Physique
46 allée d'Italie, 69007 Lyon, France

francois.lienard, eric.freyssingeas, pierre.borgnat @ens-lyon.fr

Résumé – La diffusion dynamique de la lumière (DLS) permet de mesurer des temps de relaxation dans des systèmes physiques ou chimiques nécessitant de considérer dans certains cas des situations non-stationnaires et sur de nombreuses échelles de temps. Nous adaptons ici la méthode habituelle de transformée de Laplace inverse régularisée, afin de la rendre utilisable sur des grandes gammes d'échelle, et dans un contexte temps-Laplace non stationnaire. Nous montrons des résultats de simulation, puis expérimentaux lors d'une transition solution-gel.

Abstract – Dynamic light scattering (DLS) is used to measure relaxation times in physical or chemical systems, but it is often necessary to consider non-stationary situations and on many time scales. Here we adapt the usual regularised inverse Laplace transform method to make it usable in the presence of a large range of relaxation times and/or in the context of a non-stationary series to obtain a time-Laplace representation. We show simulation and experimental results during a solution-gel transition.

1 Introduction

La diffusion dynamique de lumière (DLS) [1] est une technique expérimentale de physique et chimie servant à étudier les processus de relaxation à l'œuvre dans des systèmes dilués. Son principe est d'analyser les fluctuations temporelles de l'intensité lumineuse diffusée dans une direction donnée par l'échantillon étudié, $I_{\text{scat}}(q, t)$ (où q est le nombre d'onde encodant la direction et décrit plus loin), et plus particulièrement les corrélations temporelles. Elle trouve des applications telles que la mesure de tailles de micro ou nano-particules (particules colloïdales, polymères, protéines, ...), de coefficients de diffusion, mais aussi la dynamique de ces objets, les transitions de phases, etc.

En résumé, le principe de traitement des signaux de DLS est d'estimer, à partir de l'auto-corrélation de l'intensité diffusée, les tailles ou temps de relaxation des objets impliqués dans la relaxation. Il s'agit donc de résoudre un problème inverse, initialement mal posé, que l'on décrit en section 2. Plusieurs méthodes de résolution existent, e.g. [14, 15, 11, 17, 18, 6, 3], y compris des approches prenant des mesures à plusieurs angles.

La DLS est bien maîtrisée pour des systèmes à l'équilibre, où les signaux sont stationnaires. Mais elle pose des challenges d'analyse de signaux pour des situations plus complexes :

1. les systèmes hors équilibre, non stationnaires, demandent de pouvoir suivre la dynamique dépendante du temps de la DLS et non d'obtenir une seule image statique,
2. dans des systèmes physiques compliqués, tels que des gels ou en biologie [16], la grande dispersion de tailles des objets demande d'analyser des temps de relaxation sur de multiples échelles (de 10^{-6} s à 100 voire 1000 s),

3. enfin le modèle inverse à employer fait débat en fonction de ce qu'on mesure (cf. [2] et eq. (3)).

Nous partons de l'inversion régularisée de la transformée de Laplace, initialement proposée par Provencher [14, 15] sous le nom de CONTIN pour la DLS, et montrons comment l'adapter aux deux premiers de ces challenges (le troisième étant discuté dans la conclusion). La section 2 présente l'approche classique en problème inverse de transformée de Laplace, puis les améliorations proposées. La section 3 montre des résultats de simulations numériques. Nous analysons des mesures expérimentales d'une transition solution vers gel, un système hors d'équilibre, en section 4. Une conclusion et des perspectives sont en 5.

2 Méthodes

2.1 Etude classique de la DLS

L'analyse des fluctuations temporelles de l'intensité lumineuse $I_{\text{scat}}(q, t)$ diffusée passe par l'estimation de sa fonction d'auto-corrélation (ACF) $g_2(q, \tau)$ à chaque nombre d'onde spatial q :

$$g_2(q, \tau) = \langle I_{\text{scat}}(q, t) I_{\text{scat}}(q, t + \tau) \rangle_{T_0} \quad (1)$$

L'angle de diffusion θ contrôle le nombre d'onde étudié selon $q = (4\pi \langle n \rangle \sin(\theta/2)) / \lambda$, où λ est la longueur d'onde du laser employé et $\langle n \rangle$ l'indice moyen spatial de réfraction du milieu. T_0 est l'intervalle temporel sur lequel est calculée l'ACF. On ne notera pas toujours la dépendance explicite en q dans la suite.

Pour l'interprétation physique, il faut relier cette ACF aux fluctuations dans le système étudié. Cela passe par 2 points : i) relier, en supposant être dans le régime de Rayleigh-Gans-Debye, les fluctuations δn de l'indice de réfraction optique aux

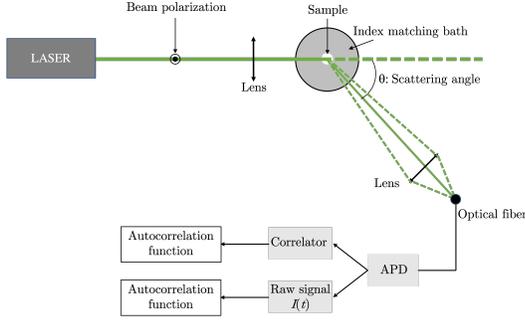


FIG. 1: Représentation schématique de l'expérience de DLS.

fluctuations (telle que la diffusion de particules) dans le milieu ; le champ électromagnétique diffusé est alors proportionnel à la transformée de Fourier spatiale $\delta\tilde{n}(q, t)$. L'ACF de ce champ est $g_1(q, \tau) = \langle E_{\text{scat}}^*(q, t) E_{\text{scat}}(q, t + \tau) \rangle_{T_0}$, reliée donc aux fluctuations δn du milieu $g_1(q, \tau) \propto \langle \delta\tilde{n}(-q, t) \delta\tilde{n}(q, t + \tau) \rangle_{T_0}$. Dans le cas de diffuseurs mono-disperses, on a alors que $|g_1(q, \tau)|^2 \propto e^{-2\tau/s_0}$, avec un unique temps de relaxation $s_0 = 1/(D_0 q^2)$, où D_0 est leur coefficient de diffusion.

On doit ensuite : ii) relier cela à $I_{\text{scat}}(q, t) = |E_{\text{scat}}(q, t)|^2$, l'intensité diffusée. La relation de Siegert [1] le permet :

$$g_2(q, \tau) = \langle I_{\text{scat}}(q, t) \rangle_{T_0}^2 (1 + \beta |g_1(q, \tau)|^2). \quad (2)$$

β est l'inverse du nombre de zones de cohérence sur le photodétecteur (et donc le nombre de taches de speckle), $0 \leq \beta \leq 1$. Nous n'avons pas accès à cela et β est alors inconnu.

L'analyse des mesures de DLS implique alors plusieurs difficultés même dans les cas simples (stationnaires, peu d'échelles impliquées) : 1) même si la relation de Siegert tient, il y a des facteurs inconnus dont nous ne disposons pas ; 2) l'interprétation physique passe par un modèle reliant l'ACF aux temps de relaxation. Pour cela, on dispose d'au moins un des trois modèles :

$$g_2(\tau) = \begin{cases} a + b e^{-2(\tau/\bar{s})^\xi} \\ a + b e^{-2\tau/\bar{s}} (1 + \mu_2 \tau^2/2! + \mu_3 \tau^3/3! \dots) \\ a + b \int_0^{+\infty} G(s) \exp(-\tau/s) ds = a + b \mathcal{L}(G)(\tau) \end{cases} \quad (3)$$

Le premier modèle est adapté à un système mono-disperse si $\xi = 1$ ou correspond pour $\xi \neq 1$ à un système hétérogène comme par exemple trouvé en diffusion de rayons X [2]; le second modèle [10, 9, 12] est un développement en cumulants adapté à une faible polydispersité autour du temps de relaxation moyen \bar{s} . Dans les cas plus complexes, où l'on n'a pas cette hypothèse de faible polydispersité, ou d'interprétation du coefficient de Kohlrausch ξ d'hétérogénéité globale, il est préférable d'employer le troisième modèle qui repose sur une transformée de Laplace \mathcal{L} [14, 15]. La distribution $G(s)$ est alors la distribution des temps de relaxation des objets diffuseurs.

La méthode CONTIN [14, 15] a été développée pour inverser cette transformée de Laplace et remonter à $\hat{G}(s)$ en résolvant le problème inverse, avec une régularisation quadratique de la dérivée seconde pour imposer que G soit lisse :

$$\hat{G}(s) = \arg \min_{G \in \mathcal{G}} (\|\mathcal{L}(G) - g_2(\tau)\|^2 + \alpha^2 R(G)) \quad (4)$$

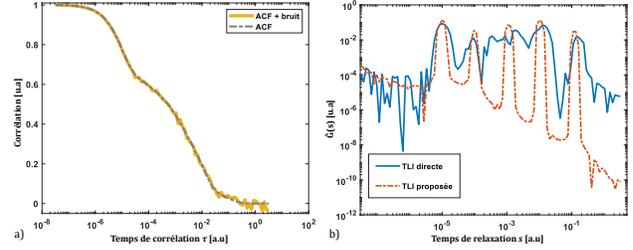


FIG. 2: Données simulées. (a) Modèles ACF établis à partir du modèle cumulants avec (ligne pleine) ou sans bruit (ligne pointillée). (b) Distribution ($\hat{G}(s)$) calculées avec la méthode proposée (ligne pointillée rouge), ou avec CONTIN non modifiés sans pondération w ni une échelle logarithmique). $\alpha = 1$.

où $R(G)$ est le terme de régularisation: $R(G) = \|D^{(2)}(G)\|^2$ avec $D^{(2)}$ la dérivée seconde, \mathcal{G} est l'ensemble des contraintes, ici que $G \geq 0$ et $\alpha > 0$ un paramètre de compromis entre l'attache aux données et la régularisation. Ce problème de transformée de Laplace inverse (ILT), convexe, est résolu par des outils classiques d'optimisation [4, 8], ou avec l'implémentation originale [15] de CONTIN ou (ici) reprise en Matlab (par exemple suivant l'implémentation de I-G. Marino [13]).

2.2 Amélioration de CONTIN

Cette méthode n'est initialement pas adaptée aux trois challenges de l'introduction : non stationnarité, large gamme d'échelle et variabilité du modèle. Nous discutons nos adaptations permettant d'employer tout de même cette approche.

- Dans le montage expérimental, esquissé en Fig. 1, on peut enregistrer directement l'intensité lumineuse plutôt que son ACF, qui est alors estimée *a posteriori* aux retards τ d'intérêt. L'avantage d'enregistrer $I_{\text{scat}}(q, t)$ est de permettre l'étude de systèmes hors équilibre, où cette ACF est non stationnaire. Nous la notons $g_2(\tau, t, T_0)$ avec t le temps auquel elle est calculée et T_0 la durée sur laquelle on la calcule. Numériquement, après échantillonnage et centrage de l'intensité mesurée dans chaque fenêtre par $I^c(u) = I_{\text{scat}}(u) - \frac{1}{T_0} \sum_{v=t}^{t+T_0} I(v)$, nous estimons :

$$\hat{G}_2(\tau, t, T_0) = \frac{\sum_{u=t}^{t+T_0-\tau} I^c(u) I^c(u + \tau)}{\sum_{u=t}^{t+T_0} I^c(u)^2} \quad (5)$$

une ACF normalisée sur une fenêtre de durée T_0 . La notation rend explicite la dépendance en T_0 . Enregistrer le signal permet de calculer l'ACF dépendante du temps, et évite une électronique complexe telle que des corrélateurs multi-tau [6]. Notons qu'on pourrait pondérer par une fenêtre d'apodisation mais nous n'introduisons pas cela ici.

- Pour relier ensuite cela aux caractéristiques physiques, la relation de Siegert s'inverse en $|g_1(\tau)|^2 = \frac{g_2(\tau)/(I)^2 - 1}{\beta}$. Cependant, la ligne de base expérimentale est rarement égale à 1, et β doit également être estimé. En normalisant et en centrant l'ACF \hat{G}_2 , on s'affranchit de ces aspects et estimons directement une quantité proportionnelle à $|g_1|^2$. De plus, le facteur carré peut être pris en compte *a posteriori* ; en effet, s'il existe

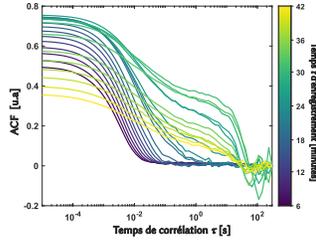


FIG. 3: Donnée expérimentales, expérience de transition sol-gel. ACF au cours du temps dans la transition sol-gel.

plusieurs temps de relaxation $s^{(i)}$, nous avons :

$$\begin{aligned} |g_1(\tau)|^2 &= \left| \sum_i^M a_i e^{-\tau/s^{(i)}} \right|^2 \\ &= \sum_i |a_i|^2 e^{-2\tau/s^{(i)}} + \sum_{i \neq j} a_i a_j^* e^{-\tau/s^{(i)} - \tau/s^{(j)}} \end{aligned} \quad (6)$$

Les termes croisés seront en fait négligeables, ou plus précisément, incorporés dans l'élargissement des distributions comme s'il y avait une certaine polydispersité : a) si $s^{(i)}$ et $s^{(j)}$ sont très différents, alors le terme croisé est dominé par le plus petit et il se trouve à l'intérieur du pic qui lui est associé ; b) s'ils sont proches, ils ne se distinguent pas de la polydispersité. De plus, si les deux temps de relaxation sont associés à des diffuseurs différents, ils sont probablement décorrélés et l'espérance des termes croisés sera négligeable. Il reste :

$$|g_1(\tau)|^2 \simeq \sum_i |a_i|^2 e^{-2\tau/s^{(i)}}, \quad (7)$$

Ainsi, l'ILT de $\hat{G}_2(\tau)$, calculée en (5), est associée au carré de g_1 et elle fournira les temps de relaxation s à la moitié des temps de relaxation physiques $s^{(i)}$. Cela justifie aussi d'employer de préférence le modèle via \mathcal{L} .

• Enfin, il nous faut couvrir de larges gammes d'échelles en τ et en s , de 10^{-6} s à 100s ou plus. Pour cela nous utilisons un échantillonnage des délais τ_j et de la variable de Laplace s_k . Il va du délai minimum τ_1 (fixé par l'échantillonnage) jusqu'à $\tau_N = T_0$ avec N points, car il s'agit des valeurs maximales qui auraient un sens. L'échantillonnage est similaire pour les s_k , en utilisant N_s points. $\mathcal{L}(G)$ est alors discrétisée :

$$\mathcal{L}(G)(\tau_j) = \sum_{s_k=s_1}^{N_s} G(s_k) \exp(-\tau_j/s_k) \quad (8)$$

Pour s'adapter à la multiplicité des échelles, on pondère la norme de l'attache aux données dans (4) avec une fonction de poids $w(\tau)$, car on s'attend à ce qu'il y ait beaucoup plus de fluctuations statistiques à grand délai qu'à petit, et donc on veut que $\mathcal{L}(\hat{G})$ décrive mieux \hat{G}_2 aux petits τ . Pour cela on pose : $w_j = w(\tau_j) = \sqrt{\frac{T_0}{\tau_j}}$. On s'appuie sur le fait que le nombre de mesures décorrélées pour τ sur une durée T_0 évolue comme T_0/τ . En intégrant alors les incréments (logarithmiques) Δs_k et $\Delta \tau_j$ et la notation matricielle $(\mathbf{A})_{jk} = \exp(-\tau_j/s_k)$, le

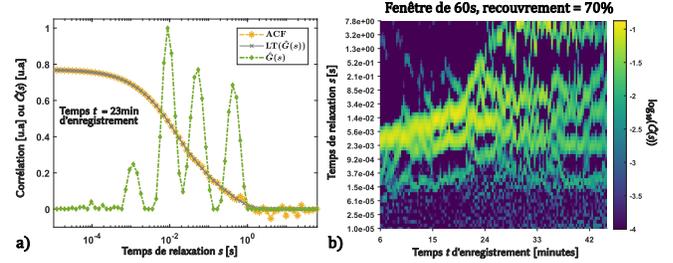


FIG. 4: Donnée expérimentales, expérience de transition sol-gel. (a) ACF à $t = 23\text{min}24$. Courbe jaune (étoiles) : ACF mesurée ($T_0 = 30$ s), courbe verte (diamants) : $\hat{G}(s)$ (avec $\alpha = 1$.), courbe grise (croix) ajustement de l'ACF. (b) Cartes des $\hat{G}(s, t)$, permettant de suivre la dynamique non stationnaire. La couleur représente la densité du temps de relaxation

problème inverse discrétisé devient alors :

$$\begin{aligned} \hat{G}(s, t, T_0) &= \arg \min_{G \geq 0} \sum_{j=1}^N w_j \left[(\mathbf{A}G)_j - \hat{G}_2(\tau_j, t, T_0) \right]^2 \Delta \tau_j \\ &\quad + \alpha^2 \sum_{k=1}^{N_s} [D^{(2)}(G(s_k))]^2 \Delta s_k \end{aligned} \quad (9)$$

Ce problème se résout par alternance de descente de gradient et de projection sur la contrainte (positivité).

3 Exemple sur des données simulées

Un test numérique permet de valider qu'on peut récupérer $\hat{G}(s)$ sur plusieurs échelles de temps. Nous créons un signal ayant une ACF combinant des termes polydisperses :

$$G_2(\tau) = \sum_{i=1}^M A_i e^{(-\tau/\bar{s}^{(i)})} \left(1 + \frac{1}{2} \left(\sigma_i \tau / \bar{s}^{(i)} \right)^2 \right). \quad (10)$$

$\sigma_i^2 = \mu_2^{(i)} / (\bar{s}^{(i)})^2$ est la variance normalisée du modèle des cumulants de (3). Les paramètres sont les nombres de points N, N_s de \hat{G}_2 et \hat{G} . Nous fixons $N = N_s = 100$ pour couvrir, dans un espacement logarithmique, de $3 \cdot 10^{-8}$ s à 3s, avec 12 points par décade.

La Fig. 2 (a) représente cette ACF, sans et avec bruit d'estimation, pour $M = 5$. Les amplitudes sont $A_i \in [1, 0.2, 0.5, 1, 0.2]$, les temps de relaxation $\bar{s}^{(i)} \in [1e-5, 1e-4, 1e-3, 1e-2, 1e-1]$, et la polydispersité est uniforme de 20% ($\sigma_i = 0.2$). En Fig. 2 (b), la fonction $\hat{G}(s)$ estimée est en ligne pointillée rouge. Les pics des temps de relaxation sont obtenus à $[1.0e-5, 9.4e-5, 1.1e-3, 9.9e-3, 1.1e-1]$, ce qui correspond aux $\bar{s}^{(i)}$ d'entrée. La différence vient de la discrétisation (lorsque la vraie valeur est comprise entre deux points de l'échantillonnage, les valeurs trouvées sont l'un de ces deux points). Les amplitudes mesurées sont, respectivement, $[0.15, 0.034, 0.072, 0.13, 0.030]$. Les rapports entre les amplitudes sont pratiquement préservés même si les amplitudes ne le sont pas – ce qui est normal puisque nous estimons des distributions normalisées.

Les largeurs relatives des pics sont les mêmes à travers s_k . Le choix de pondération w et d'échantillonnage logarithmique

permet de retrouver cette uniformité des polydispersités. Quantitativement, nous calculons le rapport de l'écart-type de chaque pic par le temps de relaxation et nous reportons le résultat en pourcentage : $\hat{\sigma}_i = [17,14,17,18,15]\%$. Il reste quelques divergences, mais le résultat est satisfaisant. Si l'on compare à CONTIN non pondéré (ligne continue bleue), on note l'amélioration et une certaine robustesse au bruit.

Un ajustement paramétrique par le modèle des cumulants demanderait 16 paramètres (15 de l'éq. (10) et 1 pour la ligne de base) et serait non linéaire. Les méthodes pour faire cela sont laborieuses et la solution retenue est plus élégante, d'autant plus qu'elle ne demande pas de connaître M à l'avance.

Il reste à choisir α . Pour cela, nous avons simulé plusieurs réalisations de ce modèle avec comme deux contraintes : pouvoir séparer des pics (donc α pas trop grand) dès qu'il y a un facteur 10 entre les temps de relaxation moyen (avec un critère comme celui de Shuster : deux pics sont séparés si les pics centraux ne se recouvrent pas, et on suppose que la fin des pics centraux dès que l'amplitude est divisée par 100) ; n'avoir aucun pic séparé en plusieurs (donc α assez grand). Le résultat des simulations (empirique pour l'instant) est qu'avec α dans $[1,10]$, les temps de relaxation peuvent être séparés s'ils ont un rapport d'au moins 3. Le compromis est qu'on ne peut pas estimer de polydispersité inférieure à 10% : elle se confond alors avec l'élargissement des pics imposé par la régularisation.

4 Données expérimentales

Nous illustrons la méthode avec un système hors équilibre, donc avec une ACF non stationnaire. Le système est une solution de colloïdes lors de la transition sol-gel. La DLS est mesurée à $\theta = 25^\circ$. La solution colloïdale est préparée à partir de LUDOX® HS-40 et est une suspension de silice colloïdale de particules de 12 nm dans de l'eau ; puis au temps $t = 0$ de l'expérience, on ajoute une solution de NaCl. La dissociation en ions Na^+ et Cl^- fait disparaître les interactions électrostatiques entre les particules et le processus de gélification commence. Il faut ~ 27 min pour former la phase gel.

La fig. 3 montre l'évolution des ACF avec t au long du processus de gélification. L'évolution est attendue [5] : le plateau des ACFs à petit retard augmente d'abord puis la valeur du plateau diminue avec t . Cette chute indique une mobilité réduite due à la formation d'un réseau à longue portée et donc du gel. Le processus de gélification complète prend environ 26-27 minutes après le mélange. La figure 4(a) montre un exemple de l'ACF ajustée par la méthode proposée. On voit que (ici avant la gélification) la distribution des temps de relaxation est étalée sur trois décades, avec des pics bien définis et séparés.

En 4 (b), on suit la dynamique de $\hat{G}(s, t)$ pendant la phase de gélification, dans une perspective de représentation temps-Laplace en résolvant le problème (9) sur des fenêtres glissantes en t . On observe toujours plusieurs temps de relaxation, de plus en plus largement distribués au fil du temps. La dynamique globale se ralentit ; le temps de relaxation ayant la plus grande

amplitude augmente exponentiellement avec le temps et on mesure même des temps lents proches de 5s, ce qui est possible grâce à l'approche sur une large gamme d'échelle proposée. On suit avec une bonne continuité les temps de relaxation. Cela illustre les possibilités qu'offrent les améliorations apportées à CONTIN pour suivre une dynamique non stationnaire, et sur plusieurs échelles de temps de relaxation, sans avoir à supposer un modèle paramétrique ni un modèle effectif d'exponentielle étirée des ACFs (cf. premier modèle de (3) avec $\xi < 1$)

5 Conclusion et perspectives

Le travail montre qu'on peut, modulo les ajustements proposés, employer une transformée de Laplace inverse, calculée à court terme sur des fenêtres de durée donnée, pour suivre de manière pertinente la dynamique vue par DLS des systèmes hors équilibre ayant des temps de relaxation sur une large gamme d'échelle. Cela répond aux deux premiers challenges de l'introduction.

Une perspective est de construire directement une représentation 2D temps-Laplace, plutôt que de résoudre chaque ILT régularisée sur des fenêtres glissantes. La deuxième perspective est de s'intéresser au choix du modèle, selon les possibilités de l'éq. (3). Le travail en cours est de combiner la transformée de Laplace avec la transformée Gaussienne (distribution du premier modèle avec $\xi = 2$) qui offre la possibilité de décrire conjointement des modes diffusifs et balistiques, ainsi que de mieux prendre en compte la troncature des mesures liée à T_0 .

References

- [1] B. Berne & R. Pecora, Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics. Dover Publications. (2000).
- [2] Andrews, R. N., Narayanan, S., Zhang, F., Kuzmenko, I. & Ilavsky, J. J. Appl. Cryst. 51, 35-46. (2018).
- [3] A. Boualem, M. Jabloun, P. Ravier, M. Naim, A. Jalocha. IEEE Workshop on Statistical Signal Processing (SSP) pp. 360-363 (2014)
- [4] S. Boyd, & L. Vandenberghe, Convex optimization. CUP (2004).
- [5] X. J. Cao, H. Z. Cummins, J. F. Morris, Soft Matter 6, 5425-5433 (2010)
- [6] L. Cipelletti, D. A. Weitz, Rev. Sci. Instr. 70, 3214-3221 (1999)
- [7] L.A. Clementi, J.R. Vega, L.M. Gugliotta, and H.R.B. Orlande, Chemometrics and Intelligent Lab. Systems, vol. 107, pp. 165-173, (2011)
- [8] PL Combettes & JC Pesquet "Fixed point strategies in data science". IEEE Transactions on Signal Processing 69, 3878-3905 (2021)
- [9] J. Frisken, Appl. Opt. 40, 4087-4091 (2001)
- [10] D. E. Koppel, J. Chem. Phys. 57, 4814-4820 (1972)
- [11] A. K. Livesey, P. Licinio, and M. Delaye, The Journal of Chemical Physics 84, 5102-5107 (1986)
- [12] G. Mailer, P. S. Clegg, and P. N. Pusey, J. Condens. Matter Phys. 27, 145102 (2015)
- [13] I.-G. Marino, "RILT in MATLAB," www.mathworks.com (2007)
- [14] S. W. Provencher, rComputer Physics Communications 27, 213-227 (1982)
- [15] W. Provencher, Computer Physics Communications 27, 229-242 (1982)
- [16] M. Suissa, C. Place, E. Goillot, B. Berge, and E. Freyssingas, EPL 78 (2007)
- [17] Sun, J. G. Walker, Measurement Sci. and Tech. 19, 115302 (2008)
- [18] X. Zhu, J. Shen, W. Liu, X. Sun, and Y. Wang, Appl. Opt. 49, 6591-6596 (2010)