



UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA
FACULTAD DE INGENIERÍA

CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS DE
PARTÍCULAS POR DISPERSIÓN DE LUZ.
ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS Y
PROBLEMA INVERSO

por

Fernando A. Otero

Trabajo de Tesis presentado como requisito parcial para la
obtención del título de Doctor en Ingeniería orientación
Electrónica de la Universidad Nacional de Mar del Plata

Director:
Co-director:

Dr. Guillermo E. Elicabe
Dra. Gloria L. Frontini

foterovega@fi.mdp.edu.ar
Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales
y Departamento de Matemática
Facultad de Ingeniería
Universidad Nacional de Mar del Plata

2012



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

AGRADECIMIENTOS

A mis directores de tesis, los Doctores Guillermo Eliçabe y Gloria Frontini por el esfuerzo dedicado dirigiendo esta tesis y en la revisión y corrección de la misma, así como también por toda su ayuda y buena predisposición a lo largo de toda mi carrera de doctorado.

Al CONICET y a la UNMdP, por el apoyo económico brindado.

Al INTEMA y el Departamento de Matemática de la Facultad de Ingeniería de la UNMdP por permitirme formar parte de sus grupos de investigación.

A los Dres. Luis Clementi y Helcio Orlande por su ayuda y valioso aporte en la discusión de varios de los temas aquí presentados.

A mis compañeros de trabajo, Gabriela, Teresa y Carlos por su grata compañía amenizando las jornadas de trabajo.

A los compañeros de Doctorado y de la Facultad de Ingeniería de la Universidad.

A mis amigos que me han ayudado a distenderme en los momentos de tensión y cansancio extenuante.

A mis padres, Teresa y Juan Alberto, sin los cuales nada de esto hubiera sido posible y a quienes les debo todo lo que soy. Por enseñarme el valor del esfuerzo e inculcarme la educación moral con la que se rige mi vida.

A mi familia, por su afecto, cariño y apoyo en los momentos difíciles de mi vida.

A mi novia, Laura por todo el ánimo, apoyo incondicional y paciencia brindados en el transcurso de la redacción de esta tesis.

A todos ellos, muchísimas gracias.

Esta tesis se enmarca dentro de los proyectos de investigación (15/G189) **MODELADO, ANÁLISIS Y REGULARIZACIÓN DE MEDICIONES INDIRECTAS**, (15/G246) **ANÁLISIS Y SOLUCIÓN DE PROBLEMAS INVERSOS PARA LA IDENTIFICACIÓN DE PROPIEDADES DE MATERIALES** Y (15/G306) **PROBLEMAS INVERSOS PARA LA IDENTIFICACIÓN DE PROPIEDADES DE MATERIALES, MODELADO, SIMULACIÓN Y SOLUCIÓN NUMÉRICA**. Los mismos han sido desarrollados como parte del Grupo de Investigación de Matemática Aplicada a la Ingeniería (MAI) dependiente del Departamento de Matemática de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP) y asimismo como becario integrante del Área de Polímeros Nanoestructurados del Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA) dependiente de la Universidad Nacional de Mar del Plata y del Consejo de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). La tesis se fundamenta en las siguientes publicaciones:

“Estimación de la distribución de tamaños de partículas poliméricas embebidas en una matriz de polímero”, **Fernando Otero**, Gloria Frontini, Ezequiel Soulé y Guillermo Eliçabe, *Mecánica Computacional* Volumen XXVII, Noviembre 2008, págs. 2817-2827, ISSN 1666-6070.

“Estimation of size distribution in concentrated particle systems from light scattering measurements” Gloria Frontini, **Fernando Otero**, Gabriela Messineo, Guillermo Eliçabe, *J. of Inverse Problems in Science and Engineering*, Volume 16, Number 8, December 2008 , pp. 995-1004, ISSN 1741-5977.

“Inversión de Mediciones Experimentales de Dispersión de Luz mediante el Modelo de “Hard Spheres” para la Caracterización de Sistemas Poliméricos”. **Fernando Otero**, Gloria Frontini, Guillermo Eliçabe. *Mecánica Computacional* Volumen XXVIII, Noviembre 2009, págs. 2733-2744, ISSN 1666-6070.

“Evaluation of Light Scattering Models to Characterize Concentrated Polymer Particles Embedded in a Solid Polymer Matrix”, **Fernando Otero**, Gloria Frontini, Guillermo Eliçabe, *J. of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Volume 48, March 2010, pp 958-963, ISSN 0887-6266.

“Static Light Scattering of Concentrated Particle Systems in the Rayleigh-Debye-Gans Regime: Modelling and Data Analysis.” Guillermo Eliçabe and **Fernando Otero**, *Particulate Science and Technology*, Taylor & Francis, Volume 28, Issue 5, September 2010, pp 485-497, ISSN 0272-6351.

“Scattering of particles with inclusions. Modeling and inverse problem solution in the Rayleigh-Gans approximation”, Fernando Otero, Gloria Frontini, Guillermo Eliçabe, *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing Ltd., Volume 274, Number 1, February 2011, pp. 21-28, ISSN 1742-6588.

Asimismo parte de las investigaciones incluidas en esta tesis fueron presentadas en distintas reuniones científicas con referato:

“Estimation of size distribution in concentrated particle systems from light scattering measurements” Gloria Frontini, **Fernando Otero**, Gabriela Messineo, Guillermo Eliçabe. Presentado en Inverse Problem, Design and Optimization (IPDO) 2007 Symposium, Abril 2007, Miami, Estados Unidos.

“Estimación Paramétrica y no-paramétrica de la distribución de tamaños. Un problema inverso de dispersión de luz”, **Fernando Otero**, María Gabriela Messineo, Gloria Frontini y Guillermo Eliçabe. Presentado en III Reunión en Procesamiento de la Información y Control (RPIC) Estudiantil, Octubre 2007, Río Gallegos, Argentina.

“Solución de un problema inverso mediante proyección por splines”, Teresa Codagnone, **Fernando Otero**, Ricardo Barbano y Gloria Frontini. Presentado en XIV Encuentro Nacional y VI Internacional de Educación Matemática en Carreras de Ingeniería (EMCI), Mayo 2008, Mendoza, Argentina

“Estimación de la distribución de tamaños de partículas poliméricas embebidas en una matriz de polímero”, **Fernando Otero**, Gloria Frontini, Ezequiel Soulé y Guillermo Eliçabe. Presentado en XVII Congreso sobre Metodos Numericos y sus Aplicaciones (ENIEF), Noviembre 2008, San Luis, Argentina.

“Inversión de datos de dispersión de luz de sistemas concentrados de partículas para identificar sus parámetros”. **Fernando Otero**, Gloria Frontini, Guillermo Eliçabe. Presentado en XIII Reunión de Trabajo en Procesamiento de la Información y Control (RPIC), Septiembre 2009, Rosario, Argentina

“A Light Scattering Study of Polymer Particles Embedded in a Solid Polymer Matrix using Partial Structure Factors”. **Fernando Otero**, Gloria Frontini, Guillermo Eliçabe. Presentado en V Argentine-Chilean Polymer Symposium (ARCHIPOL), Octubre 2009, Los Cocos, Argentina

“Inversión de Mediciones Experimentales de Dispersión de Luz mediante el Modelo de “Hard Spheres” para la Caracterización de Sistemas Poliméricos”. **Fernando Otero**, Gloria Frontini, Guillermo Eliçabe. Presentado en XVII Congreso sobre Metodos Numericos y sus Aplicaciones (ENIEF), Noviembre 2009, Tandil, Argentina

“Bayesian Analysis Applied to the Estimation of Particle Size Distribution from Light Scattering Measurements”. **Fernando Otero**, Gloria Frontini, Helcio Orlande, Guillermo Eliçabe. Presentado en Inverse Problem, Design and Optimization (IPDO) 2010 Symposium, Agosto 2010, Joao Pessoa, Brasil

“Análisis Bayesiano Aplicado a la Estimación del Tamaño de Partículas mediante Mediciones de Dispersión de Luz”. **Fernando Otero**, Gloria Frontini, Guillermo Eliçabe, Helcio Orlande. Presentado en Tercer Congreso de Matemática Aplicada, Computacional e Industrial (MACI), Mayo 2011, Bahía Blanca, Argentina.

“Inversión de Señales de Dispersión de Luz para estimar Distribución de Tamaños con Enfoque Bayesiano”. **Fernando Otero**, Gloria Frontini, Guillermo Eliçabe. Presentado en XIV Reunión de Trabajo en Procesamiento de la Información y Control (RPIC), Noviembre 2011, Paraná, Argentina.

RESUMEN

El análisis de sistemas de partículas usando técnicas de dispersión de luz puede proporcionar distinto tipo de información sobre las características morfológicas de las partículas. Tamaño, forma, composición y distribución de las mismas pueden conocerse siempre que existan tanto arreglos experimentales como modelos apropiados. El uso de un modelo apropiado en cada caso depende de parámetros del sistema como su concentración y el grado de polidispersidad de las partículas presentes. Otro factor importante es la complejidad matemática del propio modelo que en algunos casos puede obligar a construir aproximaciones del mismo debido a costos computacionales excesivos.

La interpretación de los datos medidos mediante los modelos conduce a plantear un problema de tipo inverso, donde la solución queda representada por un conjunto de parámetros y/o funciones que caracterizan al sistema analizado. Además, el problema inverso planteado entra en la categoría de los denominados problemas mal condicionados, lo que implica alta variabilidad de soluciones para mínimos cambios en los datos. Esto lleva a la necesidad de estabilizar el problema en cuestión a través de alguna técnica de regularización.

El trabajo desarrollado en esta tesis corresponde a la estimación de la Distribución del Tamaño de las Partículas (DTP) para sistemas concentrados empleando dos modelos de distinto nivel de exactitud para partículas esféricas de una y dos capas: el modelo de Aproximación Local Monodispersa (ALM) y el Modelo de Mezclas Finitas (MMF). Estos modelos funcionan para medios con índice de refracción cercano al de las partículas (condición de bajo contraste) en los que es posible desprestigiar el efecto de múltiple scattering simplificando enormemente las dificultades matemáticas. Se estudian el alcance y las limitaciones de los modelos empleados en relación a la concentración y polidispersidad de los sistemas y a varios métodos de resolución de los problemas inversos. En este sentido se obtienen valiosos resultados cuantitativos de los errores en el uso del modelo menos exacto (ALM) empleando como criterio de evaluación el funcionamiento del mismo en la resolución del problema inverso. El análisis realizado emplea en primer término un enfoque determinístico usando métodos basados en mínimos cuadrados con tres fuentes de datos, dos provenientes de simulaciones correspondientes a cada modelo con ruido numérico normal aditivo y finalmente mediciones experimentales. Como respuesta a algunos de los errores observados en los resultados con este primer enfoque se presenta una novedosa alternativa con una estimación basada en métodos Bayesianos. La misma ha sido satisfactoriamente aplicada para combinar el procesamiento de las mediciones de Dispersión de Luz Estática (DLE) con datos procedentes de técnicas alternativas correspondientes en el caso aquí planteado a Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Finalmente se emplea el MMF que dada su complejidad matemática es utilizado en forma paramétrica siguiendo un esquema de optimización determinístico equivalente al implementado para el modelo de ALM.

ABSTRACT

The analysis of particle systems by means of Static Light Scattering (SLS) measurements may procure different types of information about morphological characteristics of the particles. Their size, shape, constitution and distribution can be known when experimental setups and appropriate models are available. The use of an appropriate model in each case depends on some parameters of the system such as its concentration and polydispersity. The mathematical model complexity is another relevant issue which in some cases may require building approximations due to excessive computational costs.

The interpretation of measured data through models leads to a formulation of an inverse problem, where the solution is represented by a set of parameters and/or functions that characterizes the analyzed system. Furthermore, the formulated inverse problem falls into the category of the ill-conditioned ones which means high variability of solutions for minimal changes in data. As a consequence of this, there is a need of stabilizing the given problem by some regularization technique.

The developed work in this thesis corresponds to the estimation of the Particle Size Distribution (PSD) for concentrated systems by using two different accuracy models for spherical particles with one or two layers: the model known as Local Monodisperse Approximation (LMA) and the Finite Mixture Model (FMM). These models work for media with refractive index close to the one of particles (low contrast condition) in which is possible to neglect the multiple scattering effect, simplifying in a significant way the mathematical difficulties. The scope and limitations of the used models are studied in regard with concentration and polydispersity of systems and with several resolution methods for the inverse problems. In this sense, valuable quantitative results are obtained related to the errors in the use of the less-exact model (LMA) taking as evaluation criteria the functioning of this model in solving the inverse problem. The performed analysis firstly uses a deterministic approach of minimum-squares based methods with three data sources: two coming from simulations corresponding to each model with numerical normal noise added and a third one from experimental measurements. As a consequence of some errors observed using this deterministic approach, it is also presented a new alternative one based on Bayesian methods. This new approach has been successfully applied to combine processing from SLS measurements with data coming from alternative techniques, in this case, from Scanning Electron Microscopy (SEM). Finally, the FMM is used in a parametrical form due to its mathematical complexity following a deterministic approach equivalent to the one implemented for the LMA.

ABREVIATURAS

ALM: Aproximación Local Monodispersa

DLE: Dispersión de Luz Estática

DLECP: Dispersión de Luz Estática de Celda Plana

DTP: Distribución de Tamaños de Partículas

EDO: Ecuaciones Diferenciales Ordinarias

EDP: Ecuaciones en Derivadas Parciales

EI: Ecuaciones Integrales

GCV: Validación Cruzada Generalizada

IBoMA: Metacrilato de Isobornilo

MAP: Máximo A Posteriori

MCMC: Monte Carlo vía Cadenas de Markov

MEB: Microscopía Electrónica de Barrido

MH: Metropolis-Hastings

MIB: Método Iterativo Bayesiano

MMF: Modelo de Mezclas Finitas

PIB: Poli-isobutileno

R-G: Rayleigh-Gans

SANS: Dispersión de Neutrones de Bajo Ángulo

SAXS: Dispersión de Rayos-X de Bajo Ángulo

STDDL: Sección Transversal Diferencial de Dispersión de Luz

SVD: Descomposición en Valores Singulares

TSVD: Truncamiento de la Descomposición en Valores Singulares

NOTACIÓN

a : Dimensión lineal característica de la partícula (radio para el caso de partículas esféricas)

a_{HSj} : Coeficientes empleados para definir las funciones $q_{jk}(r)$ usadas en el MMF

a_n : Coeficientes de dispersión de Mie

a_p : Parámetro de ajuste para el espectro experimental medido en el modelo de ALM

A : Area de una superficie

$\mathbf{A}(p_{HS}, q)$: Matriz del sistema (linealizado sobre un valor de p_{HS}) correspondiente al modelo de Aproximación Local Monodispersa (ALM).

A_d : Area del detector.

$b(\mathbf{q})$: Longitud de dispersión de luz para partículas idénticas

$\overline{b^2(q)}$: Factor de forma promedio

b_{HSj} : Coeficientes empleados para definir las funciones $q_{jk}(r)$ usadas en el MMF

$b_j(\mathbf{q}, t)$: Longitud de dispersión de luz de una partícula j -ésima

$\tilde{b}_j(x)$: J -ésima función base para aproximar $m(x)$ en el método de proyección

b_n : Coeficientes de dispersión de Mie

\mathbf{c} : Vector de coeficientes en el método de proyección

$c(r)$: Función de correlación directa.

$c_{jk}(r)$: Funciones de correlación directa entre dos tipos de partículas j y k usados en el cálculo del MMF

$\tilde{c}(q)$: Transformada de Fourier de $c(r)$.

C : Cociente entre los radios de “esferas duras” y los radios verdaderos de las partículas.

$C^{(0)}$: Valor inicial para C

C_{ext} : Sección transversal de extinción

C_{sca} : Sección transversal de dispersión de luz.

$\mathbf{C}(q)$: Matriz de dimensión $Nt \times Nt$ formada por los elementos $C_{jk}(q)$:

$C_{jk}(q)$: Transformadas de Fourier de $c_{jk}(r)$

d : Datos experimentales

$d(y)$: Datos experimentales expresados en función de la variable y

$d_\varepsilon(y)$: Datos experimentales $d(y)$ con ruido aditivo $\varepsilon(y)$

$\frac{dC_{sca}}{d\Omega}$: Sección Transversal Diferencial de Dispersión de Luz (STDDL)

$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega}$: STDDL por unidad de volumen de muestra

\mathbf{d} : Vector de datos experimentales

$\hat{\mathbf{d}}$: Vector de datos ajustados al emplear el vector de parámetros del modelo estimado $\hat{\mathbf{m}}$

\mathbf{d}_y : Vector de datos sin ruido

\mathbf{D} : Matriz de resolución de datos

D : Diámetro de una partícula esférica

$D_N(Rs)$: Distribución en número para los distintos radios de partículas esféricas

D_{HS} : Diámetro de una “esfera dura”

$D_{HS_{jj}}, D_{HS_{jk}}, D_{HS_{kk}}$: Conjunto de parámetros usados para definir las funciones $q_{jk}(r)$ en el MMF

$D_f(q)$: Determinante que aparece como factor en la expresión de la STDDL en el MMF

\mathbf{e} : Vector de error de ajuste en los datos

$\hat{\mathbf{e}}_r$: Vector unitario en la dirección de la luz dispersada

$\hat{\mathbf{e}}_x$: Vector unitario en la dirección del eje x

$\hat{\mathbf{e}}_y$: Vector unitario en la dirección del eje y

$\hat{\mathbf{e}}_z$: Vector unitario en la dirección del eje z

$\hat{\mathbf{e}}_\theta$: Vector unitario en la dirección del ángulo θ

$\hat{\mathbf{e}}_\phi$: Vector unitario en la dirección del ángulo ϕ

E_n : Coeficientes usados en la expansión de los campos dispersados en la teoría de Mie

E_{per} : Error de perturbación

E_{reg} : Error de regularización

\mathbf{E}_0 : Amplitud del campo eléctrico

\mathbf{E}_c : Campo eléctrico genérico

\mathbf{E}_i : Campo eléctrico incidente

Em : Espacio de todos los posibles parámetros del modelo

$\mathbf{E}_{\Delta v_j}(\mathbf{r}, t)$: Campo eléctrico dispersado en un elemento de volumen

\mathbf{E}_{\parallel} : Campo eléctrico en el plano paralelo al incidente

E_{\parallel} : Amplitud (compleja) de \mathbf{E}_{\parallel} .

\mathbf{E}_{\perp} : Campo eléctrico en el plano perpendicular al incidente

E_{\perp} : Amplitud (compleja) de \mathbf{E}_{\perp}

$f(R)$: Función correspondiente a la DTP

$f_j(\theta, \phi)$: Factor de forma de la región j -ésima

f_{0i} : Amplitud de dispersión de luz para ángulo cero para las partículas de tipo i

\mathbf{f} : Vector con N componentes de $f(R)$

\mathbf{f}_i : \mathbf{f} en la i -ésima iteración del MIB

$\hat{\mathbf{f}}_\lambda$: Vector solución estimado de \mathbf{f} obtenido por estimación con forma libre

F : Función que relaciona los parámetros m con los datos experimentales d

$F(\mathbf{m})_i$: I-ésima componente de F considerada como valor medio de los datos de medición d_i

$F_{11}(q), F_{12}(q), F_{21}(q), F_{22}(q)$: Funciones auxiliares empleadas en el cálculo de $\Delta(q)$ en el MMF

\mathbf{F} : Matriz del sistema

\mathbf{F}^+ : Pseudoinversa de Moore-Penrose de la matriz \mathbf{F}

\mathbf{F}^* : Matriz del sistema transformado en el método de proyección

\mathbf{F}^{-g} : Inversa generalizada de la matriz \mathbf{F}

$F_\tau[m]$: Relación funcional entre el modelo y los datos con τ como parámetro adicional

\mathbf{F}_P : Matriz transformada de \mathbf{F} por truncamiento de la descomposición en valores singulares (SVD)

\mathbf{F}_{TP} : Inversa generalizada de la matriz \mathbf{F} para la regularización de Tikhonov-Phillips

$\mathbf{Fv}(\mathbf{m})$: Vector cuyas componentes son las funciones $\Gamma_i(\mathbf{m})$

$F_p(\mathbf{r})$: Potencia de dispersión de luz

$f_j(\theta, \varphi)$: Factor de forma de la región j-ésima

\mathbf{G} : Matriz de resolución del modelo

$G(\lambda)$: Función de minimización empleada en el criterio de GCV

g : Parámetro de la distribución log-normal

\hat{g} : Estimación de g

$g^{(0)}$: Valor inicial de g

$g_1(r)$: Función distribución radial.

$\mathbf{H}(q)$: Matriz de dimensión $N_t \times N_t$ cuyos elementos son $H_{jk}(q)$

$H_{jk}(q)$: Transformadas de Fourier de $h_{jk}(r)$

\mathbf{H}_R : Matriz de regularización genérica aplicada en la condición de restricción

$h(r)$: Función de correlación total

$h_{jk}(r)$: Funciones de la correlación total $h(r)$ entre partículas del sistema de tipo j y k

\mathbf{H}_0 : Amplitud del campo magnético

\mathbf{H}_c : Campo magnético

\mathbf{h}_i : Factores de filtrado

$h_n^{(1)}, h_n^{(2)}$: Funciones esféricas de Bessel

i : Unidad imaginaria.

I : Irradiancia o intensidad de la onda

$I_N(R_0, g, p_{HS}, q)$: Intensidad de la onda normalizada

\mathbf{I} : Matriz identidad.

I_ε : Mediciones ruidosas (simuladas o experimentales) de intensidad de luz dispersada

\mathbf{I}_ε : Vector con las mediciones ruidosas de M componentes

$I_\varepsilon^N(q)$: Mediciones ruidosas normalizadas

I_s : Intensidad de luz dispersada.

I_i : Irradiancia de la onda incidente

j_n : Función esférica de Bessel

$\mathbf{J}(\mathbf{m})$: Jacobiano de $\mathbf{Fv}(\mathbf{m})$

K : Constante global de proporcionalidad en los modelos ALM y MMF

\hat{K} : Estimación de K

$K^{(0)}$: Valor inicial de K

$K_f(x, y)$: Kernel de la ecuación integral

K_i : Constante relacionada con el equipo instrumental

K_p : Constante de proporcionalidad entre

k : Número de onda

\mathbf{k} : Vector de onda

k_b : Constante de Boltzmann.

\mathbf{k}_R : Parte real del vector de onda

\mathbf{k}_I : Parte imaginaria del vector de onda

$\hat{\mathbf{k}}_i$: Vector de onda unitario del haz incidente.

$\hat{\mathbf{k}}_s$: Vector de onda unitario del haz dispersado

$L(\mathbf{m})$: Función de verosimilitud

L_g : Operador lineal genérico

L_1 : Operador diferencial lineal de primera derivada

L_2 : Operador diferencial lineal de segunda derivada

m : Parámetros del modelo.

\hat{m} : Parámetros estimados del modelo.

$m(x)$: Parámetros del modelo expresados como función continua de la variable x

m_r : Índice de refracción relativo

m_{reg} : Parámetros del modelo estimados mediante algún esquema de regularización.

M : Número de mediciones

\mathbf{m} : Vector de parámetros del modelo

\mathbf{m}^* : Vector de parámetros del modelo (estado) candidato a incluirse en la cadena de Markov en el algoritmo MH

\mathbf{m}^0 : Vector de parámetros iniciales del modelo en el método iterativo

$\mathbf{m}^{(0)}$: Vector de parámetros (estado) inicial del modelo en el algoritmo MH

$\mathbf{m}^{(t)}$: Vector de parámetros (estado) del modelo en el paso t del algoritmo MH

$\mathbf{m}^{(t+1)}$: Vector de parámetros (estado) del modelo en el paso $t+1$ del algoritmo MH

$\hat{\mathbf{m}}$: Vector estimado de parámetros del modelo

$\mathbf{m}_{\lambda,\varepsilon}$: Vector estimado de parámetros del modelo mediante un esquema de regularización con parámetro de regularización λ y con ε como ruido en las mediciones

\mathbf{m}^f : Vector estimado de parámetros mediante el método iterativo

\mathbf{m}^+ : Vector estimado de parámetros del modelo mediante el uso de la pseudoinversa de Moore-Penrose

$\hat{\mathbf{m}}_P$: Vector estimado de parámetros del modelo mediante truncamiento de la descomposición en valores singulares (SVD)

$\hat{\mathbf{m}}_{reg}$: Vector estimado de parámetros del modelo mediante algún esquema de regularización.

$\hat{\mathbf{m}}_{TP}$: Vector estimado de parámetros del modelo mediante la regularización de Tikhonov-Phillips

\mathbf{m}_v : Vector de parámetros verdaderos del modelo

\mathbf{M}_{emn} : Función de ondas esféricas vectoriales

\mathbf{M}_{e1n} : Función \mathbf{M}_{emn} para el caso en que $m=1$

\mathbf{M}_{omn} : Función de ondas esféricas vectoriales

\mathbf{M}_{o1n} : Función \mathbf{M}_{omn} para el caso en que $m=1$

n : Índice de refracción complejo

N : Número de parámetros del modelo

$\hat{\mathbf{n}}$: Vector normal unitario

n' : Índice de refracción real

n'' : Índice de refracción imaginario

n_0 : Índice de refracción promedio del sistema total

n_c : Número de términos en que se trunca la expansión en serie del campo dispersado

n_p : Índice de refracción de las partículas.

n_s : Índice de refracción promedio del medio.

N_m : Número de partículas por muestra de MEB

N_p : Número de partículas del sistema

N_{p_i} : Número de partículas del sistema de tipo (tamaño) i -ésimo

\hat{N}_{p_i} : Estimación de N_{p_i}

N_s : Número de muestras

N_t : Número de diferentes tipos de partículas en el sistema.

\mathbf{N}_{emn} : Función de ondas esféricas vectoriales

\mathbf{N}_{e1n} : Función \mathbf{N}_{emn} para el caso en que $m=1$

\mathbf{N}_{omn} : Función de ondas esféricas vectoriales

\mathbf{N}_{o1n} : Función \mathbf{N}_{omn} para el caso en que $m=1$

\mathbf{P} : Vector de parámetros R_0 y g

\mathbf{P}_{Ap} : Valor medio de \mathbf{P} en la distribución a priori $p(\mathbf{P})$

$p(\mathbf{d}/\mathbf{m})$: Distribución de probabilidad condicional de los datos dados los parámetros del modelo. Equivalente a $L(\mathbf{m})$

$p(\mathbf{f})$: Distribución de probabilidad a priori de \mathbf{f}

$p(\mathbf{m})$: Distribución de probabilidad a priori del vector de parámetros \mathbf{m}

$p(\mathbf{m}/\mathbf{d})$: Distribución de probabilidad a posteriori del vector de parámetros \mathbf{m}

$p(\mathbf{P})$: Distribución de probabilidad a priori de \mathbf{P}

p_f : Función de fase.

p_{HS} : Fracción efectiva de volumen definida en el modelo ALM

\hat{p}_{HS} : Estimación de p_{HS}

$p_{HS}^{(0)}$: Valor inicial de p_{HS}

$p_{HS}^{(i)}$: Valor de p_{HS} en la iteración i -ésima

$p_{Ap}(\mathbf{x}(\mathbf{f}))$: Distribución a priori sobre el radio medio y desviación estándar inferidos de la DTP $\mathbf{f}(R)$

$P(x_T, \theta)$ o $P(q)$: Factor de forma normalizado en función de distintas variables.

$P_n^m(\cos\phi)$: Funciones asociadas de Legendre de primera clase de grado n y orden m .

\mathbf{q} : Vector de dispersión de luz.

q : Magnitud del vector de dispersión de luz.

$q_T(\mathbf{m}^{(t+1)} / \mathbf{m}^{(t)})$: Distribución de probabilidades de transición entre un conjunto de valores de los parámetros del modelo (estado) en el tiempo t al correspondiente al tiempo

$q_1(\mathbf{m}^{(t+1)} - \mathbf{m}^{(t)})$: Distribución de probabilidades de transición en el método de generación de muestras de caminata aleatoria

$q_{jk}(r)$: Funciones Q de Baxter empleadas para expresar las funciones de correlación directa $c_{jk}(r)$ en el MMF

Q : Segundo parámetro de Stokes

Q_s : Segundo parámetro de Stokes para la onda dispersada

$\mathbf{Q}(q)$: Matriz compuesta por las transformadas de Fourier de las funciones $q_{jk}(r)$

$\mathbf{Q}_e(\mathbf{m})$: Término de error en el desarrollo del hessiano de $\Gamma(\mathbf{m})$

r : Variable radial en las coordenadas esféricas

\mathbf{r} : Vector de posición de un punto en el espacio

r_{12} : Distancia entre una partícula 1 y una partícula 2

$rg(\mathbf{F})$: Rango de la matriz \mathbf{F}

R : Radio

R_s : Radio de partícula esférica

\bar{R} : Radio medio de la DTP.

R_d : Distancia al detector.

R_{HS} : Radio de interacción entre las “esferas duras”

R_0 : Parámetro de la distribución log-normal

\hat{R}_0 : Estimación de R_0

$R_0^{(0)}$: Valor inicial de R_0

\mathbf{S} : Matriz de valores singulares de \mathbf{F}

$S(q)$: Factor de estructura estático

$S(q, R_{HS})$: Factor de estructura estático para la Aproximación Local Monodispersa (ALM)

$S_{jk}(q)$: Factores de estructura parciales

\mathbf{S}_A : Matriz de amplitud de dispersión de luz

$S^{eff}(q)$: Factor de estructura efectivo.

\mathbf{S}_P : Matriz diagonal con los P valores singulares singulares positivos.

$S_{Poynting}$: Vector de Poynting.

\mathbf{S}_{Ps} : Vector de Poynting del campo dispersado

s_{v1} y s_{v2} : Elementos por unidad de volumen de \mathbf{S}_A

s_i : i -ésimo valor singular de una matriz

$s_{HS\ jk}$: Parámetros usados para definir las funciones $q_{jk}(r)$ en el MMF

t : tiempo

T : Temperatura

$T_e(\lambda)$: Error en la solución obtenida empleando el criterio de GCV

$T_1(q), T_2(q), T_3(q)$: Funciones auxiliares en el desarrollo de $D_f(q)$ en el MMF

u : Parámetro adimensional empleado en la fórmula del factor de forma $\left(u = 2x_T \text{sen} \frac{\theta}{2}\right)$ en la ec. (1.44) y $(u = 2qR_{HS})$ en la ecs.(1.67) y (1.68)

u_r : Variable aleatoria empleada en el proceso de aceptación de muestras del algoritmo MH.

\mathbf{U} : Matriz ortogonal izquierda de la descomposición SVD

U : Tercer parámetro de Stokes

U_s : Tercer parámetro de Stokes para la onda dispersada

\mathbf{U}_c : Inversa de la matriz de covarianza de los parámetros \bar{R} y σ

\mathbf{U}_P : Matriz formada por las primeras P columnas de \mathbf{U}

\mathbf{U}_{P_1} : Matriz formada por las primeras P_1 columnas de \mathbf{U}

\mathbf{V} : Matriz ortogonal derecha de la descomposición SVD

V : Cuarto parámetro de Stokes

V_j : Volumen correspondiente a la j -ésima partícula

v_j : Volumen correspondiente a la j -ésima región de una partícula arbitraria.

v_p : Velocidad de propagación de la onda.

\mathbf{V}_P : Matriz formada por las primeras P columnas de \mathbf{V}

\mathbf{V}_{P_1} : Matriz formada por las primeras P_1 columnas de \mathbf{V}

V_s : Cuarto parámetro de Stokes para la onda dispersada

V_0 : Volumen total del sistema.

W : Tasa de transferencia de energía electromagnética

\mathbf{W} : Inversa de la matriz de covarianza de las mediciones.

W_a : Tasa de transferencia de energía absorbida por la partícula

W_{ext} : Tasa de extinción de la energía por la partícula

W_i : Tasa de transferencia de energía que incide en la partícula

W_s : Tasa de transferencia de energía dispersada por la partícula

X : Variable auxiliar en el desarrollo del MMF

x_T : Factor de tamaño.

\mathbf{x} : Vector de abscisas de las M mediciones

\mathbf{X} : Vector de amplitud de dispersión de luz

\mathbf{X}_M : Cadena de Markov construida en el algoritmo MH

\mathbf{x}_{Ap} : Vector con los valores medios de radio medio y desviación estándar \bar{R}_{Ap} y σ_{Ap} de la DTP para la distribución a priori

y_n : Función esférica de Bessel

$z_n(\rho)$: Alguna de las cuatro funciones esféricas de Bessel $j_n, y_n, h_n^{(1)}, h_n^{(2)}$

α : Coeficiente correspondiente al término independiente de la solución de $c(r)$

α_{at} : Coeficiente de atenuación exponencial de una onda

$\alpha_{MH}(\mathbf{m}^* / \mathbf{m}^{(t)})$: Parámetro de aceptación del estado candidato en el algoritmo MH

β : Coeficiente correspondiente al término lineal de la solución de $c(r)$

$\beta_0(q)$: Factor de forma equivalente en la

$\Gamma(\mathbf{m})$: Función objetivo a minimizar, equivalente al cuadrado de la norma de los residuos

$\Gamma(\tau, m)$: Función $\Gamma(\mathbf{m})$ para el caso de un problema no-lineal con un parámetro adicional τ en el núcleo de la integral

$\Gamma_\lambda(p_{HS})$: Función objetivo $\Gamma(\mathbf{m})$ usada en el método iterativo basado en Tikhonov-Phillips

$\Gamma_i(\mathbf{m})$: Función correspondiente al residuo de la i -ésima componente de \mathbf{d}

δ : Coeficiente correspondiente al término cúbico de la solución de $c(r)$

δ_ε : Cota de error en las mediciones

δ_f : Factor de fase.

δ_{jk} : Delta de Kronecker, elementos de \mathbf{I}

$\Delta(q)$: Determinante de $\mathbf{I} - \mathbf{C}(q)$. Factor en el desarrollo de la STDDL en el MMF

ΔA : Superficie del detector

ΔC : Parámetro definido como $C - 1$

$\Delta\rho(\mathbf{r}'_j)$: Densidad de contraste de longitud de dispersión de luz en la posición \mathbf{r}'_j en la partícula j

Δv : Elemento de volumen genérico

ε : Ruido en las mediciones

$\varepsilon(y)$: Expresión del error en los datos en función de la variable y

$\boldsymbol{\varepsilon}$: Vector de ruido en las mediciones

$\tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}$: Variable de incremento en la caminata aleatoria del algoritmo MH

$\varepsilon_p(\mathbf{r}_j, t)$: Constante dieléctrica local en la posición \mathbf{r}_j en la partícula j

ε_s : Constante dieléctrica promedio del medio.

ε_0 : Constante dieléctrica promedio del sistema total.

η : Fracción verdadera de volumen de las partículas

η_{HS} : Fracción verdadera de volumen de las “esferas duras”

θ : Angulo de dispersión de luz

κ : Número de condición de una matriz

λ : Coeficiente o parámetro de regularización

λ_0 : Longitud de onda del haz incidente en el vacío

λ_1 : Longitud de la onda del haz de luz incidente en el medio.

λ^0 : Valor inicial del parámetro de regularización en el método iterativo

λ_{GCV} : Coeficiente o parámetro de regularización obtenido mediante el criterio de GCV

λ^i_{GCV} : Coeficiente o parámetro de regularización obtenido en la iteración i -ésima del método iterativo basado en Tikhonov-Phillips mediante el criterio de GCV

μ_s : Permeabilidad del medio

ξ : Variable aleatoria normal como término de error para la determinación de R_{HS}

$\xi_n(\rho)$, $\xi'_n(\rho)$: Funciones de los coeficientes de dispersión de Mie

π_n : Una función dependiente del ángulo empleada en funciones de onda esféricas vectoriales \mathbf{M}_{emn} , \mathbf{M}_{omn} , \mathbf{N}_{emn} y \mathbf{N}_{omn}

ρ : Variable producto kr

ρ_N : Densidad de número de partículas.

ρ_{N_i} : Densidad del número de partículas de tamaño i -ésimo

$\rho(m)$: Función de norma de los residuos

σ : Desviación estándar de la DTP.

σ_{Ap} : Valor medio de la desviación estándar de la DTP

σ_ε : Desviación estándar del ruido en las mediciones.

$\sigma'_\varepsilon(i)$: Desviación estándar del ruido en la medición i -ésima modificada bajo el agregado de un error adicional

σ_g : Desviación estándar del parámetro g

σ_{R_0} : Desviación estándar del parámetro R_0

$\tilde{\sigma}_g$: Desviación estándar muestral del parámetro g

$\tilde{\sigma}_{R_0}$: Desviación estándar muestral del parámetro R_0

Σ_{Ap} : Matriz de covarianza de la distribución a priori sobre los parámetros R_0 y g

τ : Parámetro adicional en el núcleo de la integral

$\hat{\tau}_0$: Estimación inicial del parámetro τ

$\hat{\tau}_i$: Estimación en el paso i -ésimo del parámetro τ

τ_n : Una función dependiente del ángulo empleada en funciones de onda esféricas vectoriales \mathbf{M}_{emn} , \mathbf{M}_{omn} , \mathbf{N}_{emn} y \mathbf{N}_{omn}

v : Variable empleada en el desarrollo de la STDDL del MMF

ϕ : Angulo azimutal

$\phi_p(r)$: Potencial del par.

$\phi_f(r)$: Factor de fase

ψ : Variable empleada en el desarrollo de la STDDL del MMF

$\psi_n(\rho)$, $\psi'_n(\rho)$: Funciones de los coeficientes de dispersión de Mie

Ψ_{emn} , Ψ_{omn} : Funciones generadoras que satisfacen la ecuación de onda en coordenadas esféricas

ω : Frecuencia angular

$\omega_1(m)$: Medida del tamaño de m

$\nabla F(\mathbf{m}^i)$: Matriz jacobiana de F en la i -ésima iteración

$\nabla^2 \Gamma(\mathbf{m})$: Hessiano de $\Gamma(\mathbf{m})$

INDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS	i
PUBLICACIONES QUE FUNDAMENTAN LA TESIS	iii
RESUMEN	vi
ABSTRACT	vii
ABREVIATURAS	viii
NOTACIÓN	ix
INDICE GENERAL	xxiv
INDICE DE TABLAS	xxvii
INDICE DE FIGURAS	xxx
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1. PROBLEMA DIRECTO	5
1. Introducción	7
2. Bases para un Modelo de Dispersión de Luz	9
2.1. Ecuaciones de Maxwell.....	9
2.2. Parámetros de Stokes.....	11
3. Dispersión de Luz por una Partícula	13
3.1. Partícula General.....	13
3.1.1. Matriz de Amplitud de Dispersión de Luz.....	13
3.1.2. Matriz de Dispersión de Luz.....	14
3.1.3. Extinción, Absorción y Dispersión.....	15
3.2. Partícula Esférica. Teoría de Mie.....	17
3.3. Aproximaciones para una Partícula.....	21
3.3.1. Partícula Pequeña. Teoría de Rayleigh.....	22
3.3.2. Partícula con Bajo Contraste: Teoría de Rayleigh-Gans.....	25
4. Dispersión de Luz por un Sistema de Partículas	27
4.1. Sistema General.....	27
4.2. Sistema con Bajo Contraste.....	28
4.2.1. Sistema Diluido.....	32
4.2.2. Sistema Concentrado.....	33
4.2.2.1. Partículas Iguales.....	34
4.2.2.2. Partículas Distintas.....	35
4.2.2.2.1. Modelo Exacto.....	36
4.2.2.2.2. Modelos Aproximados.....	40
Aproximación de Desacoplamiento.....	41
Aproximación Local Monodispersa.....	41

CAPÍTULO 2. PROBLEMA INVERSO	43
PRIMERA PARTE: CONCEPTOS GENERALES Y TÉCNICAS DE RESOLUCIÓN	45
1. El Problema Inverso	47
2. Mal Condicionamiento	49
3. Técnicas de Resolución	50
3.1. Problema Inversos Lineales.....	51
3.1.1. Inversa Generalizada.....	51
3.1.2. La Descomposición en Valores Singulares (SVD).....	52
3.1.3. Solución de Mínimos Cuadrados.....	53
3.1.4. Métodos de Regularización.....	54
3.1.4.1. Regularización de la Solución de Mínimos Cuadrados.....	54
3.1.4.2. Regularización por Truncamiento de la Descomposición en Valores Singulares (TSVD).....	56
3.1.4.3. Factores de Filtrado.....	57
3.1.4.4. Método de Proyección.....	58
3.1.4.5. Regularización con Restricciones.....	58
3.1.4.6. Métodos de Cálculo del Parámetro de Regularización.....	59
3.1.4.6.1. Principio de Discrepancia.....	60
3.1.4.6.2. Método de Validación Cruzada Generalizada.....	60
3.1.4.6.3. Método de la Curva L.....	61
3.2. Problemas Inversos No Lineales.....	61
3.2.1. Solución de Mínimos Cuadrados No Lineal.....	61
3.2.1.1. Métodos Iterativos.....	62
3.2.1.2. Regularización de Problemas No Lineales.....	65
3.3. Técnicas de Resolución Probabilísticas: el Enfoque Bayesiano.....	68
SEGUNDA PARTE: APLICACIONES EN SISTEMAS DE PARTÍCULAS	73
1. Introducción	75
2. Formulación del Problema	75
2.1. Modelo.....	76
2.2. Datos.....	77
3. Estimación usando la Aproximación Local Monodispersa (ALM) y Métodos de Mínimos Cuadrados	80
3.1. Estimación Paramétrica.....	81
3.1.1. Simulación con Datos de ALM.....	82
3.1.2. Simulación con Datos del Modelo de Mezclas Finitas (MMF).....	85
3.1.3. Resultados Experimentales.....	97

3.2.	Estimación con Forma Libre.....	102
3.2.1.	Simulación con Datos de ALM.....	103
3.2.2.	Simulación con Datos del Modelo de Mezclas Finitas (MMF)	108
3.2.3.	Resultados Experimentales.....	115
4.	Estimación usando la Aproximación Local Monodispersa (ALM) y el Enfoque Bayesiano.....	121
4.1.	Estimación Paramétrica.....	121
4.1.1.	Simulación con Datos de ALM.....	123
4.1.2.	Simulación con Datos del Modelo de Mezclas Finitas (MMF)	126
4.1.3.	Resultados Experimentales.....	127
4.2.	Estimación con Forma Libre.....	132
4.2.1.	Simulación con Datos de ALM.....	135
4.2.2.	Simulación con Datos del Modelo de Mezclas Finitas (MMF)	138
4.2.3.	Resultados Experimentales.....	141
5.	Estimación Paramétrica usando el Modelo de Mezclas Finitas y Métodos de Mínimos Cuadrados.....	144
CAPÍTULO 3.	RESUMEN DE RESULTADOS. CONCLUSIONES.....	151
APENDICE A -	APLICACIONES DE LA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULAS.....	158
BIBLIOGRAFÍA.....		160

INDICE DE TABLAS

2.1.	Resultados de la estimación de parámetros.....	83
2.2.	Resultados de la estimación de parámetros con K desconocido para un sistema de partículas con $R_0 = 200$, $g = 5$, $\eta = p_{HS} = 0.3$, $K = 1e7$ y $K_i \Delta \rho^2 = 1$	85
2.3.	Esquema de las distintas implementaciones de algoritmos ensayadas para la estimación paramétrica.....	86
2.4.	Estimaciones de mediciones generadas mediante el modelo de mezclas finitas con distintos niveles de ruido aditivo normal	97
2.5a.	Parámetros obtenidos en la estimación de datos experimentales considerando que las partículas esféricas interactúan con sus propios radios.....	98
...		
2.5b.	Parámetros obtenidos al incluir C en la estimación de datos experimentales.....	98
2.6.	Estimaciones de los parámetros para la muestra 50PIB25.....	99
2.7.	Estimaciones de los parámetros para la muestra 50PIB25(réplica).....	100
2.8.	Estimaciones de los parámetros para la muestra 50PIB5.....	100
2.9.	Estimaciones de los parámetros para la muestra 30PIB5.....	100
2.10.	Valores estimados para las iteraciones correspondientes a la estimación de la fig. 2.13.....	105
2.11.	Valores estimados para las iteraciones correspondientes a la estimación de la fig. 2.14.....	105
2.12.	Valores estimados para las iteraciones correspondientes a la estimación de la fig. 2.15.....	106
2.13.	Valores estimados para las iteraciones correspondientes a la estimación de la fig. 2.16.....	107
2.14.	Tabla de parámetros estimados para las distribuciones de la fig. 2.17.....	109

2.15.	Tabla de parámetros estimados para las distribuciones de la fig. 2.18.....	110
2.16a.	Tabla de parámetros estimados para las distribuciones de la fig. 2.19a...	112
2.16b.	Tabla de parámetros estimados para las distribuciones de la fig. 2.21b....	112
2.17.	Tabla de parámetros estimados para las distribuciones de la fig. 2.20...	113
2.18.	Tabla de parámetros estimados para las distribuciones de la fig. 2.21...	114
2.19.	Tabla de parámetros estimados para las distribuciones de la fig. 2.22...	115
2.20.	Valores estimados para las iteraciones correspondientes a la estimación de la fig. 2.25.....	116
2.21.	Valores estimados para las iteraciones correspondientes a la estimación de la fig. 2.26.....	117
2.22.	Valores estimados para las iteraciones correspondientes a la estimación de la fig. 2.27.....	118
2.23.	Valores estimados para las iteraciones correspondientes a la estimación de la fig. 2.28.....	119
2.24.	Estimaciones de MEB obtenidas para un ensamble de 1000 muestras para un sistema de partículas descrito por una DTP lognormal de parámetros $R_0 = 0.25$ y $g = 10$	124
2.25.	Resultados obtenidos mediante el algoritmo MH para mediciones simuladas con el modelo ALM para $\sigma_\varepsilon = 0,1\%$ del valor máximo de intensidad.....	125
2.26.	Resultados obtenidos mediante el algoritmo MH para mediciones simuladas con el modelo ALM para $\sigma_\varepsilon = 1\%$ del valor máximo de intensidad.....	125
2.27.	Resultados obtenidos mediante el algoritmo MH para mediciones simuladas con el modelo de mezclas finitas para $\sigma_\varepsilon = 0,1\%$ del valor máximo de intensidad para 1) considerando estrictamente el nivel de error de ajuste a las mediciones y 2) considerando un nivel de error adicional de modelado.....	126

2.28.	Resultados obtenidos mediante el algoritmo MH para mediciones simuladas con el modelo de mezclas finitas para $\sigma_\varepsilon = 1\%$ del valor máximo de intensidad para 1) considerando estrictamente el nivel de error de ajuste a las mediciones y 2) considerando un nivel de error adicional de modelado.....	127
2.29.	Estimaciones para 50PIB25.....	129
2.30.	Estimaciones para 50PIB25 (réplica).....	129
2.31.	Estimaciones para 50PIB5.....	130
2.32.	Estimaciones para 30PIB5.....	130
2.33.	Parámetros estimados del modelo ALM para el caso de la fig. 2.33.....	136
2.34.	Parámetros estimados del modelo ALM para el caso de la fig. 2.34.....	137
2.35.	Estimaciones del MAP del radio medio y desviación estándar para las distintas formas de aplicación del MIB definidas en la figura 2.33.....	140
2.36.	Estimaciones para 50PIB25.....	141
2.37.	Estimaciones para 50PIB25 (réplica).....	141
2.38.	Estimaciones para 50PIB5.....	142
2.39.	Estimaciones para 30PIB5.....	142
2.40.	Resultados de las estimaciones de mediciones simuladas para un sistema de partículas de $R_0=200$, $g=5$ y $\eta = 0.3$	145
2.41.	Parámetros estimados correspondientes a la fig. 2.39.....	146
2.42.	Parámetros estimados en las mediciones experimentales mediante el MMF.....	147
2.43.	Nivel de ruido estimado en las mediciones experimentales.....	147

INDICE DE FIGURAS

1.1.	Esquema de un experimento de dispersión de luz.....	1
1.2.	Esquema de un experimento para la medición de irradiancias.....	11
1.3.	Dispersión de luz debida a una partícula arbitraria.....	14
1.4.	Esquema de extinción debido a una partícula.....	16
1.5.	Sistema de coordenadas para la dispersión de luz por una partícula esférica.....	18
1.6.	Gráfico polar de la intensidad de luz dispersada en función del ángulo para luz incidente polarizada en forma paralela (---), en forma perpendicular(-.-) y no polarizada (línea llena).....	24
1.7.	Grado de polarización del haz dispersado en función del ángulo para luz incidente no polarizada.....	24
1.8.	Sistema de coordenadas para la dispersión de luz de una partícula de forma arbitraria siguiendo la teoría R-G.....	26
1.9.	Esquema de Dispersión de luz debido a un ensamble de partículas.....	28
1.10.	Sistema de coordenadas de partículas de forma arbitraria j y $j+1$	29
2.1.	Esquema del problema inverso como suma de estimación y evaluación...	49
2.2.	Equipo de Dispersión de Luz Estática de Celda Plana (DLECP).....	78
2.3.	Esquema del Equipo de Dispersión de Luz de Celda Plana.....	79
2.4.	Coefficientes de sensibilidad normalizados en función de los valores del vector de dispersión de luz q para los parámetros R_0 (línea gruesa), p_{HS} (línea punteada) y g (línea fina).....	83
2.5.	Estimaciones de (a) Radio medio, (b) Desviación Std. (c) Fracción de volumen y (d) p_{HS} , para un sistema con $\bar{R} = 300nm$ y en función de distintos valores de η para diferentes valores de varianzas $\sigma = 20$ nm(\bullet), $\sigma = 50$ nm (\square), $\sigma = 100$ nm (Δ), $\sigma = 150$ nm ($+$) y $\sigma = 200$ nm (\star).....	90

2.6.	Estimaciones de (a) Radio medio, (b) Desviación Std. (c) Fracción de volumen y (d), para un sistema con $\bar{R} = 300nm$ y $C = 1.5$ en función de distintos valores de η para diferentes valores de varianzas $\sigma = 20$ nm(\bullet), $\sigma = 50$ nm (\square), $\sigma = 100$ nm (Δ), $\sigma = 150$ nm (+) y $\sigma = 200$ nm (\star).....	91
2.7.	Estimaciones de C para un sistema con $\bar{R} = 300nm$ y (a) $C = 1$, (b) $C = 1.3$, (c) $C = 1.5$ y (d) $C = 1.8$ en función de distintos valores de η para diferentes valores de varianzas $\sigma = 20$ nm(\bullet), $\sigma = 50$ nm (\square), $\sigma = 100$ nm (Δ), $\sigma = 150$ nm (+) y $\sigma = 200$ nm (\star).....	92
2.8.	Estimaciones de Radio medio para un sistema con $\bar{R} = 300nm$ y (a) $C = 1$, (b) $C = 1.3$, (c) $C = 1.5$ y (d) $C = 1.8$ en función de distintos valores de η para diferentes valores de varianzas $\sigma = 20$ nm(\bullet), $\sigma = 50$ nm (\square), $\sigma = 100$ nm (Δ), $\sigma = 150$ nm (+) y $\sigma = 200$ nm (\star).....	93
2.9.	Estimaciones de σ para un sistema con $\bar{R} = 300nm$ y (a) $C = 1$, (b) $C = 1.3$, (c) $C = 1.5$ y (d) $C = 1.8$ en función de distintos valores de η para diferentes valores de varianzas $\sigma = 20$ nm(\bullet), $\sigma = 50$ nm (\square), $\sigma = 100$ nm (Δ), $\sigma = 150$ nm (+) y $\sigma = 200$ nm (\star).....	94
2.10.	Estimaciones de η para un sistema con $\bar{R} = 300nm$ y (a) $C = 1$, (b) $C = 1.3$, (c) $C = 1.5$ y (d) $C = 1.8$ en función de distintos valores de η para diferentes valores de varianzas $\sigma = 20$ nm(\bullet), $\sigma = 50$ nm (\square), $\sigma = 100$ nm (Δ), $\sigma = 150$ nm (+) y $\sigma = 200$ nm (\star).....	95
2.11.	Estimaciones de p_{HS} para un sistema con $\bar{R} = 300nm$ y (a) $C = 1$, (b) $C = 1.3$, (c) $C = 1.5$ y (d) $C = 1.8$ en función de distintos valores de η para diferentes valores de varianzas $\sigma = 20$ nm(\bullet), $\sigma = 50$ nm (\square), $\sigma = 100$ nm (Δ), $\sigma = 150$ nm (+) y $\sigma = 200$ nm (\star).....	96
2.12.	Distribuciones estimadas mediante DLE sin estimar C (línea llena) y estimando C (línea segmentada) y mediante MEB (gráfico de barras).....	99
2.13.	Ajustes a las mediciones experimentales sin estimar C (línea gruesa entera) y estimando C (línea gruesa segmentada) para las muestras a) 50PIB25; b)50PIB25 (réplica); c)50PIB5 y d)30PIB5.....	101
2.14.	Distribución por estimación de forma libre ($\mathbf{f}_1(R)$) y original ($\mathbf{f}_v(R)$) usando GCV y Tikhonov generalizado con restricción de positividad, a partir de mediciones sin ruido adicional.....	104
2.15.	Distribución por estimación de forma libre ($\mathbf{f}_1(R)$) y original ($\mathbf{f}_v(R)$) usando GCV y Tikhonov generalizado con restricción de positividad, a partir de mediciones ruidosas con $\sigma_\epsilon = 0.1\% \bar{I}_s$	105

2.16.	Distribución por estimación de forma libre ($\mathbf{f}_1(R)$) y original ($\mathbf{f}_v(R)$) usando GCV y Tikhonov generalizado con restricción de positividad, a partir de mediciones ruidosas con $\sigma_\varepsilon = 1\% \bar{I}_s$	106
2.17.	Distribución bimodal recuperada por estimación por forma libre ($\mathbf{f}_1(R)$) y original ($\mathbf{f}_v(R)$) usando GCV y Tikhonov generalizado con restricción de positividad, a partir de mediciones ruidosas con $\sigma_\varepsilon = 0.1\% \bar{I}_s$	107
2.18.	Distribuciones recuperadas para una DTP original de forma log-normal ($\mathbf{f}_v(R)$) con $\bar{R}=300\text{nm}$ y $\sigma = 20 \text{ nm}$, para mediciones sin ruido ($\mathbf{f}_1(R)$) y con ruidos de 0,1% ($\mathbf{f}_2(R)$) y 1% ($\mathbf{f}_3(R)$) del valor medio de intensidad.....	109
2.19.	Distribuciones recuperadas para una DTP original de forma log-normal ($\mathbf{f}_v(R)$) con $\bar{R}=300\text{nm}$ y $\sigma = 20 \text{ nm}$, para mediciones sin ruido ($\mathbf{f}_1(R)$) y con ruidos de 0,1% ($\mathbf{f}_2(R)$) y 1% ($\mathbf{f}_3(R)$) del valor medio de intensidad.....	110
2.20.	Distribuciones recuperadas para una DTP original de forma log-normal ($\mathbf{f}_v(R)$) con $\bar{R}=300\text{nm}$ y $\sigma = 60 \text{ nm}$, para mediciones sin ruido ($\mathbf{f}_1(R)$) y con ruidos de 0,1% ($\mathbf{f}_2(R)$) y 1% ($\mathbf{f}_3(R)$) del valor medio de intensidad empleando (a) GCV y (b) Curva L.....	111
2.21.	Distribuciones recuperadas para una DTP original de forma log-normal ($\mathbf{f}_v(R)$) con $\bar{R}=300\text{nm}$, $\sigma = 150 \text{ nm}$ y $\eta = 0.01$, mediante GCV ($\mathbf{f}_1(R)$), el método de la curva L ($\mathbf{f}_2(R)$) y el principio de discrepancia ($\mathbf{f}_3(R)$) para mediciones del 1% del valor medio de intensidad.....	112
2.22.	Distribuciones recuperadas para una DTP original de forma log-normal ($\mathbf{f}_v(R)$) con $\bar{R}=300\text{nm}$, $\sigma = 150 \text{ nm}$ y $\eta = 0.01$, mediante GCV ($\mathbf{f}_1(R)$), el método de la curva L ($\mathbf{f}_2(R)$) y el principio de discrepancia ($\mathbf{f}_3(R)$) para mediciones del 1% del valor medio de intensidad.....	113
2.23.	Distribuciones recuperadas para una DTP original de forma log-normal ($\mathbf{f}_v(R)$) con $\bar{R}=300\text{nm}$, $\sigma=150\text{nm}$ y $\eta = 0.3$, mediante GCV ($\mathbf{f}_1(R)$), el método de la curva L ($\mathbf{f}_2(R)$) y el principio de discrepancia ($\mathbf{f}_3(R)$) para mediciones del 1% del valor medio de intensidad.....	114

2.24.	Distribuciones normalizadas recuperadas a partir de la muestra experimental 50PIB25 mediante el método iterativo calculando γ mediante $GCV(\mathbf{f}_1(R))$, curva L ($\mathbf{f}_2(R)$) y principio de discrepancia ($\mathbf{f}_3(R)$) y el histograma obtenido por MEB ($\mathbf{f}_{MEB}(R)$).....	116
2.25.	Distribuciones normalizadas recuperadas a partir de la muestra experimental 50PIB25 (réplica) mediante el método iterativo calculando γ mediante $GCV(\mathbf{f}_1(R))$, curva L ($\mathbf{f}_2(R)$) y principio de discrepancia ($\mathbf{f}_3(R)$) y el histograma obtenido por MEB ($\mathbf{f}_{MEB}(R)$).....	117
2.26.	Distribuciones normalizadas recuperadas a partir de la muestra experimental 50PIB5 mediante el método iterativo calculando γ mediante $GCV(\mathbf{f}_1(R))$, curva L ($\mathbf{f}_2(R)$) y principio de discrepancia ($\mathbf{f}_3(R)$) y el histograma obtenido por MEB ($\mathbf{f}_{MEB}(R)$).....	118
2.27.	Distribuciones normalizadas recuperadas a partir de la muestra experimental 30PIB5 mediante el método iterativo calculando γ mediante $GCV(\mathbf{f}_1(R))$, curva L ($\mathbf{f}_2(R)$) y principio de discrepancia ($\mathbf{f}_3(R)$) y el histograma obtenido por MEB ($\mathbf{f}_{MEB}(R)$).....	119
2.28.	Curva del funcional $J_\gamma(p_{HS})$ obtenido para la muestra 30PIB5.....	120
2.29.	Ajustes (línea gruesa) a las mediciones experimentales (línea fina) para las muestras a) 50PIB25; b)50PIB25 (réplica); c)50PIB5 y d)30PIB5...	120
2.30.	Micrografías obtenidas por MEB para las muestras de (a) 50PIB025 (b) 50PIB025replica (c) 50PIB5 (d) 30PIB5.....	128
2.31.	Distribuciones estimadas paramétricamente mediante el enfoque Bayesiano (línea llena) y mediante MEB (gráfico de barras) para las muestras de (a)50PIB025 (b)50PIB025replica (c)50PIB5 (d) 30PIB5....	129
2.32.	Ajustes a las intensidades de luz dispersada experimentales (línea llena) de los parámetros calculados usando MH: Solución MAP (-----) y media (++++) y empleando estimación paramétrica de mínimos cuadrados no-lineales(.....) para las muestras de (a) 50PIB25; (b) 50PIB25 replica; (c) 30PIB5 y (d) 50PIB5.....	131
2.33.	Diagrama de flujo del Método Iterativo Bayesiano propuesto.....	134
2.34.	Distribuciones recuperadas mediante mediante el método iterativo basado en Tikhonov (...) y mediante el Método Iterativo Bayesiano (---) para una DTP verdadera (—) para a) Ruido con $\sigma_\epsilon = 0.1\% \bar{I}_s$ y b) Ruido con $\sigma_\epsilon = 1\% \bar{I}_s$ empleando la técnica de GCV en todos los casos y para un nivel de discretización de 20 puntos en la distribución.....	136

2.35.	Distribuciones recuperadas mediante el método iterativo basado en Tikhonov (...) y mediante el Método Iterativo Bayesiano (- - -) para una DTP verdadera (—) para a) Ruido con $\sigma_{\epsilon} = 0.1\% \bar{I}_s$ y b) Ruido con $\sigma_{\epsilon} = 1\% \bar{I}_s$ empleando la técnica de la Curva L en todos los casos y para un nivel de discretización de 20 puntos en la distribución.....	137
2.36.	Estimaciones de la DTP (solución MAP) mediante el MIB para un sistema original ($\mathbf{f}_v(R)$) con forma log-normal de parámetros $R_0 = 0.25$ y $g = 10$, cuando no se incorpora información adicional ($\mathbf{f}_1(R)$) y cuando se incluye información previa del radio medio y varianza provenientes de mediciones de MEB sólo en la etapa de selección ($\mathbf{f}_2(R)$), sólo en la distribución previa definida en $p(\mathbf{f})$ ($\mathbf{f}_3(R)$) y empleándola tanto en la selección como en $p(\mathbf{f})$ ($\mathbf{f}_4(R)$).....	140
2.37.	A la izquierda, estimaciones de las DTPs para las mediciones experimentales mediante el MIB (solución MAP) en línea llena y mediante MEB (gráficos de barras). A la derecha, los correspondientes ajustes a los datos para las muestras (a)50PIB25 (b)50PIB25(réplica) (c)50PIB5 y (d) 30PIB5..	143
2.38.	Gráfico de barras de error para las distribuciones estimadas de la tabla 2.40 para (a) $\sigma_{\epsilon} = 0.1\% \bar{I}_s$ y (b) $\sigma_{\epsilon} = 1\% \bar{I}_s$	145
2.39.	Distribuciones recuperadas $\mathbf{f}_1(R)$ (línea punteada) y $\mathbf{f}_2(R)$ (línea segmentada) correspondientes a los dos mínimos hallados y distribución original $\mathbf{f}_v(R)$ (línea llena) para mediciones simuladas para un ruido del orden de $\sigma_{\epsilon} = 0.03\bar{I}_s$	146
2.40.	Estimaciones paramétricas de las distribuciones empleando el MMF correspondientes a las muestras experimentales (línea llena) y mediante MEB (gráficos de barras) para (a) 50PIB25, (b) 50PIB25(réplica), (c) 50PIB5 y (d) 30PIB5.....	148
2.41.	Ajustes del modelo de mezclas finitas de Vrij (en línea gruesa) a las curvas del espectro de dispersión de luz (línea fina) para las muestras (a) 50PIB025, (b) 50PIB025(R), (c) 50PIB5, y (d) 30PIB5.....	149

INTRODUCCIÓN

Las técnicas de dispersión de luz han demostrado ser poderosas herramientas para el estudio de las características de sistemas heterogéneos (Eliçabe y García Rubio, 1990; Frontini y Chaubell, 1999; Vega y col., 2003). Estas técnicas no-destructivas permiten estudiar en su estado natural desde soluciones hasta materiales sólidos. Presentan la ventaja sobre otras, como la microscopía, que la medición puede realizarse in situ sin distorsionar la muestra medida.

Un experimento típico de dispersión de luz sigue el esquema de la figura 1.1. Cuando la luz incidente reacciona con la muestra, la componente del campo eléctrico de la radiación induce una polarización oscilante de los electrones en las partículas. Las partículas entonces actúan como fuentes de luz secundaria y en consecuencia son fuentes de radiación dispersada. La luz dispersada a distintos ángulos registrada por el detector brinda información sobre el movimiento y estructura de las partículas en el material.

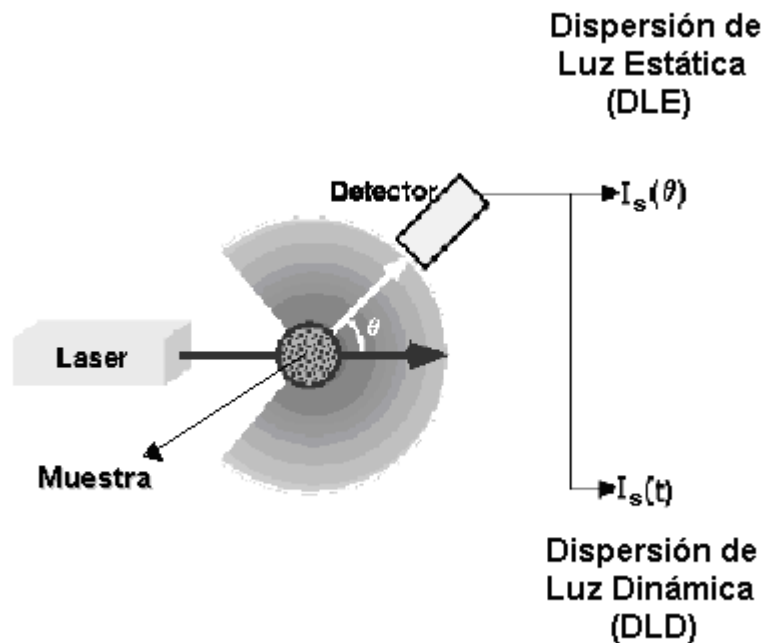


Figura 1.1 Esquema de un experimento de dispersión de luz

Existen dos formas generales para extraer información de un experimento de dispersión de luz. La primera técnica, llamada *Dispersión de Luz Dinámica (DLD)*, consiste en monitorear fluctuaciones en la intensidad de luz dispersada I_s . Estas fluctuaciones se deben al hecho de que las pequeñas moléculas en solución se encuentran bajo el llamado movimiento browniano y de ese modo la distancia entre los dispersores de luz en la solución está cambiando constantemente con el tiempo. Esta luz dispersada produce efectos de interferencia constructiva o destructiva a través de las partículas del medio y dentro de esta fluctuación de intensidad queda contenida la información sobre la escala de tiempo del movimiento de los centros dispersores. La segunda técnica, sobre la cual hemos desarrollado este trabajo, denominada *Dispersión de Luz Estática (DLE)*, observa patrones de interferencia de luz entre las partículas midiendo la

intensidad I_s como función del ángulo θ de dispersión de luz o típicamente como función del vector q de dispersión de luz.

La técnica de DLE se ha usado exitosamente sobre sistemas de partículas en un rango de tamaños de 0.1 a 10 micrones. La información proporcionada por esta técnica se encuentra en el denominado espectro angular de dispersión de luz estática. Para obtener dicho espectro, el valor promedio de la luz dispersada es recogido a distintos ángulos. Existen dos tipos de fundamentales de arreglos experimentales para estas mediciones: el goniómetro (Glatter y Hofer, 1988) y el arreglo de celda plana (Lehner y col., 1998 y Eliçabe y col., 2007). Sobre este último arreglo experimental se han realizado las mediciones consideradas en esta investigación.

Dentro del gran rango de sistemas heterogéneos de interés, el estudio de sistemas de partículas por medio de técnicas de dispersión de luz ha sido ampliamente tratado en la bibliografía en lo que respecta a su uso para resolver el problema de caracterizar a los mismos a través de sus principales variables. Si bien existe una amplia gama de materiales heterogéneos formados por un conjunto de partículas suspendidas en un medio, algunos de origen natural y otros como resultados de aplicaciones tecnológicas, la caracterización de estos sistemas de partículas se realiza en gran medida por sus propiedades morfológicas, determinadas en estos casos por la distribución de los tamaños de partículas (DTP), así como otras variables tales como la concentración de partículas presentes.

Los modelos matemáticos que relacionan la magnitud medida, es decir, la intensidad de luz dispersada, con la DTP y otras variables del sistema son resultado de la teoría de dispersión de ondas electromagnéticas. En particular se hace uso de las denominadas ecuaciones de Maxwell como se puede ver en el capítulo 1 donde se resumen la teoría física del problema y sus correspondientes ecuaciones y modelos para distintas consideraciones sobre las partículas de los sistemas, tales como tamaño, forma, concentración, modo de agrupamiento y ancho de distribución del tamaño de las mismas (polidispersidad). En estos modelos matemáticos también aparecen propiedades ópticas del material que compone las partículas y del medio que las rodea, cuyo parámetro representativo por excelencia es el denominado índice de refracción, el cual puede considerarse real para el caso en que el material no absorba luz, como ocurre en muchos materiales poliméricos para longitudes de onda de láseres típicamente empleados. Por razones de simplicidad en los casos estudiados en este trabajo, el índice de refracción de las partículas y del medio se suponen conocidos.

El tipo de problema que queda entonces planteado, esto es, el de encontrar funciones o parámetros de un modelo a partir de datos observados se engloba en los denominados problemas inversos. La teoría del área de problemas inversos combina elementos de análisis clásico con otros de análisis numérico y su uso se ha extendido en los últimos años a gran cantidad de aplicaciones científicas. Los problemas inversos pueden clasificarse en lineales y no-lineales y mientras los lineales cuentan con un marco teórico bien desarrollado (Groetsch, 1993), los segundos requieren de un análisis específico para cada aplicación particular. A pesar de esto existen algunos métodos de resolución de sistemas no lineales que son en general resultado de algún tipo de linealización del problema. Esto puede observarse en el desarrollo de técnicas de resolución de problemas inversos no lineales en el capítulo 2.

Algunos de los problemas de DLE considerados en este trabajo pueden ser modelados por ecuaciones integrales denominadas integrales de Fredholm de primer tipo (Groetsch, 1984; Kress, 1989; Wing, 1992). En estos casos, las ecuaciones son lineales con respecto a la DTP, pero presentan un parámetro adicional desconocido que se relaciona en forma no lineal con los datos, constituyendo así un problema inverso no lineal. Sin embargo, la estructura particular resultante hace posible el uso de métodos desarrollados para sistemas lineales. Por esta razón en la sección de técnicas de resolución del capítulo 2, se comienza analizando el conjunto de herramientas para resolver problemas lineales.

Una segunda línea de distinción entre los esquemas desarrollados es la clasificación de los mismos en determinísticos y probabilísticos, al considerar la naturaleza de las variables y soluciones involucradas en el problema. Particularmente en el esquema probabilístico discutido al final de la primera parte del capítulo 2, se ha hecho hincapié en el enfoque Bayesiano. Este enfoque busca una solución diferente a la regularizada bajo el criterio de mínimos cuadrados considerada en las dos primeras secciones del capítulo 2, permitiendo la inclusión de información adicional en forma de distribución de probabilidades (Aster y col., 2005)

Inicialmente, el abordaje riguroso del problema inverso de DLE ha hecho necesario el uso de sistemas de partículas altamente diluidos que aseguran el cumplimiento de ciertas hipótesis indispensables para la aplicación de los modelos más conocidos en la interpretación de los datos (Mie, 1903). Para estos casos de materiales de baja concentración de partículas de forma esférica –sobre la que se hará hincapié a lo largo de este trabajo- la solución puede llevarse a cabo mediante programas de cálculo ya existentes en la bibliografía (Bohren y Huffman, 1989; Barber y Hill, 1990). Las herramientas teóricas que permiten el análisis de sistemas alejados de la idealidad han sido desarrolladas en los últimos veinte años desde distintas disciplinas (Mishchenko y col., 2000). En este sentido se han realizado aportes a la interpretación de datos experimentales mediante el análisis inverso de los mismos, inicialmente en sistemas coloidales diluidos, para luego extender los métodos propuestos a sistemas concentrados (Hofer y col., 1989; Schnablegger y Glatter, 1995; Lehner y col., 1998; Lindner y col., 2001).

Este trabajo se concentra en el caso de sistemas de partículas esféricas concentradas mono y polidispersas de una o dos capas, con tamaños del orden de la longitud de onda del haz incidente y que presentan contraste óptico bajo entre partículas y medio, esto es, índice de refracción de partículas y medio muy similares. La dispersión de luz bajo estas circunstancias puede ser correctamente descrita por el llamado régimen de Rayleigh-Gans (R-G) como señalan Hobbie y Lipiini (1996).

Los objetivos principales propuestos para esta investigación son dos.

Un primer objetivo es el estudio de varios de los métodos propuestos para la resolución del problema inverso aplicados a datos provenientes de DLE tanto simulados como experimentales. Para ello, en la primera parte del capítulo 2 se introducen conceptos básicos de la problemática, así como el estado de arte y la fundamentación teórica de los métodos de resolución.

Los métodos desarrollados y aplicados sobre los modelos de sistemas concentrados estudiados serán divididos bajo el criterio de si se emplea información previa sobre la

forma de la DTP que se desea estimar o no. En este sentido, si se considera que esta última queda bien representada mediante una determinada familia paramétrica de distribuciones, el problema inverso definido toma la forma de una estimación de parámetros; caso contrario, si no se impone restricción alguna respecto de la forma de la DTP, el problema se trata bajo el denominado enfoque de forma libre.

Un segundo objetivo es referente al análisis de los dos modelos de sistemas concentrados sobre los que se ha trabajado intensivamente. En el mismo se hace hincapié sobre el modelo de aproximación local monodispersa (ALM) debido a Pedersen (1994) y el Modelo de Mezclas Finitas (MMF) de Vrij (Vrij, 1979), donde el primero constituye una versión aproximada del segundo. Ambos modelos han sido desarrollados inicialmente para la interpretación de datos inicialmente de dispersión de luz a pequeños ángulos de rayos-X (SAXS) y de neutrones (SANS) donde las condiciones de validez de la teoría de R-G se cumplen siempre pero su uso ha sido extendido a datos de DLE. Sin embargo, las grandes demandas de tiempos de cálculo del modelo de Vrij así como su estructura completamente no-lineal hacen que sea poco práctico en la inversión de mediciones y el modelo ALM ha surgido como una muy buena alternativa cuya aplicación se ha extendido. Los resultados hallados con este modelo en la bibliografía son buenos para los casos específicos que se presentan en los distintos artículos (Lindner y col., 2001), pero los límites de aplicabilidad del modelo ALM en términos de concentración y polidispersidad del sistema no han sido exhaustivamente analizados. Por esta razón, una parte del segundo objetivo es el estudio de la consistencia entre los dos modelos.

La segunda parte dentro del objetivo de análisis de los dos modelos se refiere al estudio de la evaluación de los mismos mediante la inversión de datos experimentales provenientes de un sistema concentrado de partículas embebido en una matriz de polímero sólido y medidos con el equipo experimental diseñado y construido en el Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología (INTEMA) de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP).

Este análisis de datos experimentales es la continuación de artículos anteriores (Soulé y col., 2007; Soulé y Elicabe, 2008). En el mismo se pretende mostrar a través de la comparación de los resultados obtenidos para ambos modelos, considerando como referencia adicional mediciones de microscopía electrónica de barrido (MEB), ciertas conclusiones. Algunas de éstas son generales respecto del modelado, de las estrategias de resolución y de utilización de información adicional, en tanto que otras son propias del problema de aplicación.

CAPITULO 1
PROBLEMA DIRECTO.

1. INTRODUCCIÓN

En un sistema de partículas la denominada dispersión de luz está asociada a las heterogeneidades del sistema ya sea a escala molecular o de agregados de varias moléculas. En un sistema homogéneo las propiedades ópticas de un material, asociadas al denominado índice de refracción; se mantienen constantes y por lo tanto atravesará el medio sin desviarse; en cambio si el índice de refracción presenta variaciones habrá una parte de la radiación que será dispersada.

Cuando un obstáculo que puede ser un electrón, átomo o molécula es iluminado por una onda electromagnética las cargas eléctricas presentes son puestas en movimiento oscilatorio por el campo eléctrico de la onda incidente. Estas cargas eléctricas aceleradas radian energía electromagnética en toda dirección; es esta radiación secundaria la llamada radiación dispersada por el obstáculo (también llamado dispersor). Por otro lado, la onda electromagnética al propagarse sufre atenuación. Este proceso denominado extinción es el resultado de dos mecanismos distintos: absorción y dispersión. La absorción es la transformación de parte de la energía del campo electromagnético incidente en otras formas como energía térmica o química, mientras que la energía dispersada como se mencionó es simplemente redireccionada permaneciendo en forma de energía electromagnética. El estudio de algunas magnitudes relacionadas con esta energía electromagnética dispersada permite caracterizar al obstáculo. Para ello es necesario el uso de modelos que describan adecuadamente en cada caso el fenómeno de dispersión de luz. El propósito de este capítulo es describir estos modelos para el caso donde los obstáculos representan sistemas de partículas concentradas que presentan bajo contraste con el medio. Un aspecto central en los modelos que serán presentados en este capítulo viene dado por el tipo de dispersión de luz que es considerado. Una primera característica de la dispersión de luz está dada por la relación de frecuencias entre haz incidente y dispersado. Cuando ambas frecuencias son iguales se dice que la dispersión de luz es elástica, caso contrario se denomina inelástica. En este sentido, se emplea como hipótesis para todos los temas que se describen en este trabajo que la dispersión de luz es en todos casos elástica.

La segunda sección de este capítulo comienza analizando las bases que explican el fenómeno de dispersión de las ondas electromagnéticas como son las ecuaciones de Maxwell. Todas las técnicas exactas para el cálculo de la dispersión de luz electromagnética se basan en resolver las ecuaciones de Maxwell o sus contrapartes integrales en el dominio del tiempo o la frecuencia, ya sea de modo analítico o numérico. En esta segunda sección se define además un conjunto de elementos, los parámetros de Stokes que nos permiten expresar en función de los mismos cualquier característica de las ondas, observable mediante mediciones ópticas. Los parámetros de Stokes corresponden a magnitudes de intensidad de campo eléctrico, en particular el parámetro I es de gran importancia experimental y será usado constantemente en los desarrollos sucesivos de este capítulo.

En la tercera sección se estudia la dispersión de luz por una partícula. Es posible obtener una comprensión cualitativa de la dispersión de luz por una partícula arbitraria, pensando en una subdivisión de la misma en pequeñas regiones. Luego el campo aplicado oscilante induce un momento debido a los dipolos en cada región. Estos dipolos oscilan a la frecuencia del campo aplicado y dispersan luz en todas las direcciones. Ahora bien, en una dirección particular, el campo dispersado se obtiene por superposición de los campos eléctricos dispersados por todas las cargas, donde la suma toma en cuenta las diferencias de fase aportadas. Como además estas relaciones

de fase cambian según la dirección de dispersión, es lógico esperar que el campo dispersado varíe con la dirección. Para partículas pequeñas comparadas con la longitud de onda del campo incidente, todos los campos dispersados están aproximadamente en fase y por lo tanto no es de esperar gran variación del scattering con la dirección. A medida que el tamaño de la partícula crece, aumenta el número de posibles combinaciones de las relaciones de fase. En general, la magnitud y distribución angular de la luz dispersada por la partícula dependen de su forma, tamaño y material constitutivo además de la polarización y características direccionales del campo incidente. En este sentido, en la primera parte de esta sección se muestra que para una partícula arbitraria la relación entre la amplitud de los campos eléctricos incidente y dispersado está dada por la matriz de amplitud de dispersión mientras que la relación entre los parámetros de Stokes de las ondas incidente y dispersada viene dada por la matriz de dispersión. La complejidad matemática de estas formulaciones hace que sólo sea posible obtener soluciones analíticas para partículas con geometrías simples. Un caso muy estudiado que posee solución analítica exacta corresponde a la teoría de dispersión de luz por una partícula esférica. Esta teoría, desarrollada por Mie, es descrita en la segunda parte de esta sección. Si bien la teoría de Mie es rigurosamente exacta para esferas, en muchos casos los cálculos oscurecen la observación de la física del modelo y el uso de aproximaciones válidas bajo ciertos límites nos proporciona cierta claridad en este aspecto. Las dos aproximaciones principales son estudiadas en la tercera parte de esta sección. La aproximación de Rayleigh se aplica a partículas pequeñas comparadas con la longitud de onda, mientras que la teoría de Rayleigh-Gans es una aproximación para partículas con índice de refracción muy cercano al del medio, condición conocida como bajo contraste.

En la cuarta sección los obstáculos son considerados en su conjunto y en su forma más compleja como sistemas de partículas. Con el fin de obtener una caracterización confiable de un sistema de partículas los datos de dispersión de luz deben ser analizados usando modelos que representen con la mayor exactitud las condiciones experimentales. Adicionalmente de considerarse elástica, la dispersión de luz puede clasificarse como simple (también llamado única) o múltiple. En la dispersión de luz simple, la luz impacta sobre el sistema de partículas y se produce un solo desvío del haz incidente en cada partícula. Esto ocurre cuando las partículas están suficientemente separadas. En la dispersión múltiple, el haz incidente sufre varias dispersiones, en este caso cada partícula es afectada no sólo por el campo incidente sino por el dispersado por otras partículas. Pero en la práctica esta clasificación puede flexibilizarse un poco, puede darse el caso -como se verá en las suposiciones de algunas teorías más adelante- de que si bien el haz puede sufrir más de una desviación, es posible, dadas algunas condiciones del sistema, despreciar la dispersión de luz múltiple, para evitar las rigurosidades en la física y la matemática del problema resultante. De aquí surge una clasificación adicional de la dispersión de luz simple en independiente o dependiente. En la primera categoría, la irradiancia dispersada por el conjunto de partículas es la suma de las irradiancias dispersadas por cada una individualmente, mientras que en la segunda -que puede aplicarse a los sistemas de partículas concentradas con ciertas características- es necesario considerar el efecto de interferencia entre partículas y la suma será afectada por el mismo (Bertram, 1996). En esta cuarta sección se estudian sistemas de partículas en los que se desprecia la dispersión múltiple. La sección comienza por una descripción de un sistema general de partículas para los que en la segunda parte se hace particular hincapié en sistemas donde se cumple la condición de bajo contraste. En esta segunda parte se desdobra el análisis para sistemas diluidos y concentrados. Para sistemas diluidos la dispersión de luz es simple e independiente mientras que en sistemas

concentrados es necesario tener en cuenta el efecto de interferencia entre partículas. Asimismo para el análisis de los sistemas concentrados se distinguen dos tipos de sistemas: aquéllos donde las partículas resultan idénticas denominados monodispersos y los sistemas con partículas de distinto tamaño llamados polidispersos. Para el caso de sistemas concentrados polidispersos el análisis alcanza su mayor punto de complejidad en la última parte de la sección donde se derivan los modelos luego empleados en la sección de aplicaciones del capítulo siguiente. El primer modelo descripto se obtiene como resultado de resolver una ecuación que relaciona dos funciones de correlación que definen la estructura del sistema (ec. de Ornstein-Zernicke) empleando la denominada aproximación de Percus-Yevick y considerando las partículas como esferas compactas impenetrables denominadas “esferas duras” y al sistema como una mezcla finita de distintos tamaños de partículas. Finalmente se describen otros dos modelos también aproximados pero de menor rigurosidad donde se detalla en particular el correspondiente a la aproximación local monodispersa, bajo la cual se supone que las partículas están agrupadas de acuerdo a sus tamaños y el efecto de interferencia ocurre por lo tanto en partículas del mismo tamaño. Este último modelo será intensivamente usado más adelante.

2. BASES PARA UN MODELO DE DISPERSIÓN DE LUZ

2.1. ECUACIONES DE MAXWELL

Las denominadas ecuaciones de Maxwell (ecs. 1.1 a 1.4) son la base para describir por completo el fenómeno de dispersión de luz. Las mismas pueden escribirse como:

$$\nabla \cdot (\varepsilon \mathbf{E}_c) = 0, \quad (1.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{E}_c = i\omega\mu\mathbf{H}_c, \quad (1.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{H}_c = 0, \quad (1.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}_c = -i\omega\varepsilon\mathbf{E}_c, \quad (1.4)$$

donde ω es la frecuencia angular, ε y μ son respectivamente la permitividad y la permeabilidad del medio e i es la unidad imaginaria. Los campos eléctrico y magnético de las ecuaciones anteriores pueden expresarse para el caso de ondas electromagnéticas planas en forma compleja como $\mathbf{E}_c = \mathbf{E}_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t)$ y $\mathbf{H}_c = \mathbf{H}_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t)$, donde \mathbf{r} es el vector posición de un punto en el espacio, \mathbf{E}_0 y \mathbf{H}_0 son vectores complejos constantes y el denominado vector de onda \mathbf{k} que es en general complejo ($\mathbf{k} = \mathbf{k}_R + i\mathbf{k}_I$) es definido como

$$\mathbf{k} = \frac{\omega n}{v_p} \hat{\mathbf{e}}, \quad (1.5)$$

donde v_p es la velocidad de propagación de la onda, n es el índice de refracción complejo ($n = n' + in''$) definido en la ec.(1.6) y $\hat{\mathbf{e}}$ es el versor unitario en la dirección de propagación.

$$n = v_p \sqrt{\mu \varepsilon}, \quad (1.6)$$

Para una onda plana homogénea la dirección de propagación solo es en un eje que simbolizaremos z . Además el llamado número de onda se define como $\frac{\omega}{v_p} = \frac{2\pi}{\lambda_0}$,

donde λ_0 es la longitud de onda del haz incidente en el vacío. De este modo el campo eléctrico para una onda plana homogénea toma la forma

$$\mathbf{E}_c = \mathbf{E}_0 \exp\left(-\frac{2\pi n'' z}{\lambda_0}\right) \exp\left(\frac{i2\pi n' z}{\lambda_0} - i\omega t\right) \quad (1.7)$$

y de modo análogo ocurre para el campo magnético.

Una importante distinción surge de la dependencia de \mathbf{E}_0 respecto del tiempo; cuando éste no depende del tiempo la onda se llama monocromática. En la práctica, \mathbf{E}_0 presenta pequeñas variaciones en el tiempo, por lo cual estas ondas en general se consideran cuasi-monocromáticas.

Por otra parte es posible calcular la tasa a la cual la energía electromagnética es transferida a través de una superficie plana. Dados el área A de la misma y el vector normal unitario $\hat{\mathbf{n}}$ que define su orientación, e introduciendo el vector de Poynting como se ve en la ec.(1.8), la energía electromagnética se transfiere a una tasa

$$W = \int_A \mathbf{S}_{Poynting} \cdot \hat{\mathbf{n}} dA$$

$$\mathbf{S}_{Poynting} = \mathbf{E}_c \times \mathbf{H}_c \quad (1.8)$$

Para el caso de ondas planas el vector de Poynting promediado en el tiempo $\langle \mathbf{S}_{Poynting} \rangle$, resultante de usar la ec. (1.7) y su análoga para el campo magnético es

$$\langle \mathbf{S}_{Poynting} \rangle = \frac{1}{2} \text{Re}(\mathbf{E}_c \times \mathbf{H}_c) = \frac{1}{2} \text{Re}\left(\sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}}\right) |\mathbf{E}_0|^2 \exp\left(-\frac{4\pi n'' z}{\lambda_0}\right) \hat{\mathbf{e}}. \quad (1.9)$$

La magnitud de $\langle \mathbf{S}_{Poynting} \rangle$ en particular, denotada por I , es llamada *irradiancia* o *intensidad* de la onda. Esta intensidad es atenuada en forma exponencial de la forma

$$I = I_0 \exp(-\alpha_{at} z), \text{ con } I_0 \text{ como el valor de la irradiancia para } z = 0 \text{ y } \alpha_{at} = \frac{4\pi n''}{\lambda_0}, \text{ a}$$

medida que la onda atraviesa un medio con índice de refracción imaginario n'' . La importancia que reviste la irradiancia a los efectos prácticos está relacionada con el hecho que la gran mayoría de instrumentos fotométricos ópticos no puede medir directamente los campos eléctrico y magnético asociados a un haz de luz, sino

magnitudes que son promedios temporales de la parte real de combinaciones lineales de productos de componentes de campo, que adquieren dimensión de intensidades (Mishchenko, 2000).

Es importante mencionar que no sólo la irradiancia y la longitud de onda son suficientes para caracterizar una onda electromagnética. Una completa caracterización requiere la especificación de otra propiedad de la onda llamada polarización. Una onda con polarización indica que el campo eléctrico de la misma oscila sólo en un plano determinado, denominado *plano de polarización*.

Para el caso de una onda plana monocromática polarizada, la amplitud del campo eléctrico \mathbf{E}_0 va siempre en la dirección de la polarización de la onda y puede dividirse en dos vectores uno de ellos paralelo al plano de incidencia de la onda (\mathbf{E}_{\parallel}) y otro perpendicular a dicho plano (\mathbf{E}_{\perp}), con lo cual podemos descomponer la amplitud del campo eléctrico $\mathbf{E}_0 = \mathbf{E}_{\parallel} + \mathbf{E}_{\perp} = E_{\parallel}\hat{\mathbf{e}}_{\parallel} + E_{\perp}\hat{\mathbf{e}}_{\perp}$ donde $E_{\parallel} = |E_{\parallel}|e^{j\theta_{\parallel}}$ y $E_{\perp} = |E_{\perp}|e^{j\theta_{\perp}}$

El tipo de polarización correspondiente se obtiene de acuerdo a la diferencia entre θ_{\parallel} y θ_{\perp} : la polarización es lineal si dicha diferencia es 0 ó un múltiplo entero de π ; es circular si es un múltiplo entero de $\frac{\pi}{2}$, cumpliéndose además que $|E_{\parallel}| = |E_{\perp}|$; y es elíptica para el resto de los casos.

2.2. PARÁMETROS DE STOKES

Los denominados *parámetros de Stokes* permiten describir el estado de polarización de una onda electromagnética y por lo tanto propiedades a través de cantidades que son accesibles en forma experimental. Los mismos surgen de realizar cuatro experimentos siguiendo el esquema de la fig. 1.2.

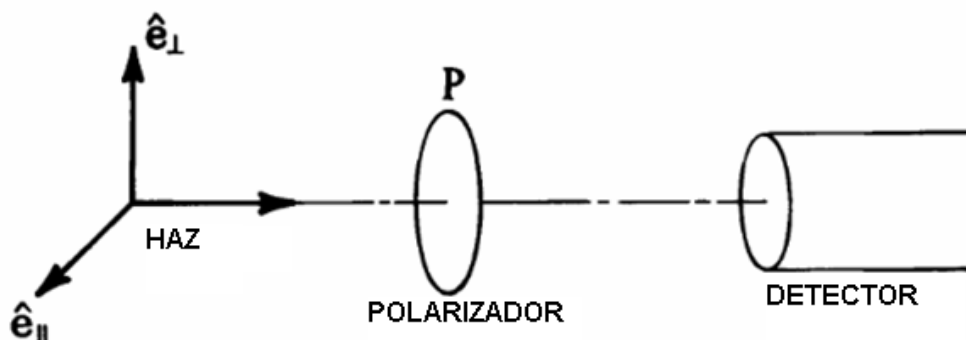


Figura 1.2. Esquema de un experimento para la medición de irradiancias.

El primer experimento se realiza sin uso del polarizador y como consecuencia la irradiancia registrada por el detector es proporcional a $E_{\parallel}E_{\parallel}^* + E_{\perp}E_{\perp}^*$.

El segundo experimento emplea primero un polarizador horizontal con lo que la irradiancia registrada por el detector es proporcional a $E_{\parallel}E_{\parallel}^*$. Luego, se coloca un polarizador vertical en lugar del primero con lo que la irradiancia registrada resulta proporcional a $E_{\perp}E_{\perp}^*$. Se considera entonces la diferencia entre ambas mediciones:

$$I_{\parallel} - I_{\perp} = E_{\parallel}E_{\parallel}^* - E_{\perp}E_{\perp}^*$$

El tercer experimento alterna un polarizador de 45° con otro de -45° y considerando la diferencia de las dos irradiancias obtenidas resulta proporcional a:

$$I_{+} - I_{-} = E_{\parallel}E_{\perp}^* - E_{\perp}E_{\parallel}^*$$

El cuarto experimento alterna dos polarizadores circulares, una con sentido de giro hacia la derecha y otro hacia la izquierda. La diferencia entre las dos irradiancias registradas es:

$$I_R - I_L = i(E_{\perp}^* E_{\parallel} - E_{\parallel}^* E_{\perp})$$

Finalmente, se definen los cuatro parámetros de Stokes como:

$$I = E_{\parallel}E_{\parallel}^* + E_{\perp}E_{\perp}^* \quad (1.10)$$

$$Q = E_{\parallel}E_{\parallel}^* - E_{\perp}E_{\perp}^* \quad (1.11)$$

$$U = E_{\parallel}E_{\perp}^* - E_{\perp}E_{\parallel}^* \quad (1.12)$$

$$V = i(E_{\perp}^* E_{\parallel} - E_{\parallel}^* E_{\perp}) \quad (1.13)$$

El primer parámetro de Stokes I es la intensidad introducida anteriormente; los parámetros de Stokes Q , U y V describen el estado de polarización de la onda. Para el caso de una onda plana monocromática, estos parámetros no son completamente independientes y están relacionados mediante la identidad $I^2 = Q^2 + U^2 + V^2$

Cuando se emplea luz cuasi-monocromática representada por $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0(t) \exp(ikz - i\omega t)$ con $\mathbf{E}_0(t) = E_{\parallel}(t)\hat{\mathbf{e}}_{\parallel} + E_{\perp}(t)\hat{\mathbf{e}}_{\perp}$ y k como el llamado número de onda $k = |\mathbf{k}|$, la misma puede ser de tres clases de acuerdo a su polarización:

- Luz no polarizada, cuando $E_{\parallel}(t)$ y $E_{\perp}(t)$ están completamente descorrelacionados.
- Luz Polarizada, cuando $E_{\parallel}(t)$ y $E_{\perp}(t)$ están completamente correlacionados.
- Luz parcialmente polarizada cuando $E_{\parallel}(t)$ y $E_{\perp}(t)$ están parcialmente correlacionados.

Además en este caso, los parámetros de Stokes corresponden a los promedios temporales de las expresiones de las ecs. (1.10 a 1.13) y la identidad cuadrática mencionada anteriormente se convierte en la desigualdad $I^2 \geq Q^2 + U^2 + V^2$,

donde la igualdad se da en el caso de luz completamente polarizada y para el caso de luz no polarizada $Q = U = V = 0$. Finalmente, esta desigualdad permite introducir el concepto de grado de polarización de la onda definido como $\frac{\sqrt{Q^2 + U^2 + V^2}}{I}$.

3. DISPERSION DE LUZ POR UNA PARTICULA

3.1. PARTÍCULA GENERAL

3.1.1. MATRIZ DE AMPLITUD DE DISPERSIÓN DE LUZ

Consideremos una partícula arbitraria situada en el origen de coordenadas, un haz de luz incidente y una onda dispersada como se indica en la fig. 1.3. Esto da lugar a dos campos que se superponen en el espacio donde cada uno debe cumplir con las ecuaciones de Maxwell. Ellos son el campo incidente cuyo vector de campo eléctrico es \mathbf{E}_i y el dispersado cuyo vector de campo eléctrico es \mathbf{E}_s . En la fig. 1.3 se observa que la dirección de propagación del haz incidente se ha situado en la dirección z . Los vectores de la base ortonormal $\hat{\mathbf{e}}_x, \hat{\mathbf{e}}_y, \hat{\mathbf{e}}_z$ están en las direcciones positivas de los ejes x, y, z ; y la dirección de la luz dispersada $\hat{\mathbf{e}}_r$ y la dirección de propagación de la onda $\hat{\mathbf{e}}_z$ definen el llamado plano de dispersión de luz.

Los campos eléctricos incidente y dispersado pueden -como mencionamos anteriormente- descomponerse en sus componentes paralela y perpendicular de modo que

$$\mathbf{E}_i = (\mathbf{E}_{0\parallel} \hat{\mathbf{e}}_{\parallel i} + \mathbf{E}_{0\perp} \hat{\mathbf{e}}_{\perp i}) \exp(ikz - i\omega t) = \mathbf{E}_{\parallel i} \hat{\mathbf{e}}_{\parallel i} + \mathbf{E}_{\perp i} \hat{\mathbf{e}}_{\perp i}$$

$$\mathbf{E}_s = (\mathbf{E}_{\parallel s} \hat{\mathbf{e}}_{\parallel s} + \mathbf{E}_{\perp s} \hat{\mathbf{e}}_{\perp s}) \exp(ikr - i\omega t) = \mathbf{E}_{\parallel s} \hat{\mathbf{e}}_{\parallel s} + \mathbf{E}_{\perp s} \hat{\mathbf{e}}_{\perp s}$$

donde las expresiones de $\mathbf{E}_{\parallel i}, \mathbf{E}_{\perp i}, \hat{\mathbf{e}}_{\parallel i}$ y $\hat{\mathbf{e}}_{\perp i}$ y sus análogos para la onda dispersada quedan en función de los vectores y ángulos de la fig. 1.3:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{\parallel i} &= \cos\phi \mathbf{E}_{xi} + \sin\phi \mathbf{E}_{yi}; & \mathbf{E}_{\perp i} &= \sin\phi \mathbf{E}_{xi} + \cos\phi \mathbf{E}_{yi}; \\ \hat{\mathbf{e}}_{\parallel i} &= \cos\phi \hat{\mathbf{e}}_x + \sin\phi \hat{\mathbf{e}}_y; & \hat{\mathbf{e}}_{\perp i} &= \sin\phi \hat{\mathbf{e}}_x + \cos\phi \hat{\mathbf{e}}_y; \\ \mathbf{E}_{\parallel s} &= \mathbf{E}_{\theta s}; & \mathbf{E}_{\perp s} &= \mathbf{E}_{\phi s}; & \hat{\mathbf{e}}_{\parallel s} &= \hat{\mathbf{e}}_\theta; & \hat{\mathbf{e}}_{\perp s} &= -\hat{\mathbf{e}}_\phi \end{aligned}$$

Entonces si se considera el campo de luz dispersada en la región lejana en la que uno está generalmente interesado donde $kr \gg 1$ el mismo resulta aproximadamente transversal (normal a la dirección de la luz dispersada) y tiene la forma asintótica

$$\mathbf{E}_s \approx \frac{\exp(ikr)}{-ikr} \mathbf{A}_s \quad \text{donde } \mathbf{A}_s \text{ es un vector tal que } \hat{\mathbf{e}}_r \cdot \mathbf{A}_s = 0 .$$

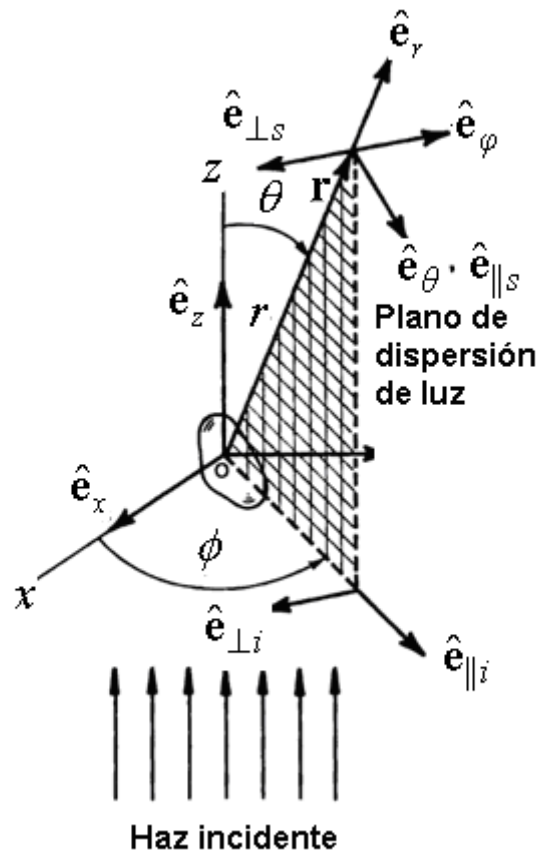


Figura 1.3 Dispersión de luz debida a una partícula arbitraria

Considerando que la amplitud del campo dispersado es una función lineal del campo incidente, la relación entre estos campos puede escribirse en forma matricial usando la llamada *matriz de amplitud de dispersión de luz* \mathbf{S}_A , de dimensión 2×2 , multiplicada por el campo incidente:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{E}_{\parallel s} \\ \mathbf{E}_{\perp s} \end{pmatrix} = \frac{\exp[ik(r-z)]}{-ikr} \begin{pmatrix} S_1 & S_2 \\ S_3 & S_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{E}_{\parallel i} \\ \mathbf{E}_{\perp i} \end{pmatrix} \quad (1.14)$$

donde en general los elementos S_j ($j=1,2,3,4$) de la *matriz de amplitud de dispersión de luz* dependen de los ángulos θ (llamado ángulo de dispersión de luz) y ϕ (llamado ángulo azimutal) y de las características de la partícula en cuestión. De esta manera, usando la ec.(1.14) estamos en condiciones de calcular los parámetros de Stokes de la onda dispersada en función los parámetros de Stokes de la onda incidente y las características de la partícula analizada.

3.1.2. MATRIZ DE DISPERSIÓN DE LUZ

Si se coloca un detector en la mencionada zona lejana ubicado a una distancia r de la partícula con superficie ΔA alineado perpendicularmente a la dirección de propagación

$\hat{\mathbf{e}}_r$ de la onda dispersada, el mismo detectará (considerando además que $\hat{\mathbf{e}}_r$ no está muy próxima a la dirección del haz incidente) una señal proporcional a $\mathbf{S}_{Ps} \cdot \hat{\mathbf{e}}_r \Delta A$, donde \mathbf{S}_{Ps} corresponde al vector de Poynting del campo dispersado. Interponiendo entre la partícula y el detector varios polarizadores como se indicó en la sección 2.2, se pueden calcular los parámetros de Stokes de la luz dispersada por una partícula en relación con los análogos correspondientes a la luz incidente. La relación resultante se deriva de la *matriz de amplitud de dispersión de luz* \mathbf{S}_A , resultando en:

$$\begin{pmatrix} I_s \\ Q_s \\ U_s \\ V_s \end{pmatrix} = \frac{1}{k^2 r^2} \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24} \\ S_{31} & S_{11} & S_{11} & S_{34} \\ S_{41} & S_{11} & S_{11} & S_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_i \\ Q_i \\ U_i \\ V_i \end{pmatrix} \quad (1.15)$$

La matriz de la ec. (1.15) es la denominada *matriz de dispersión de luz* y contiene la máxima información sobre la dispersión de luz debida a una partícula o sistema de partículas. Un punto importante a señalar es que los 16 elementos de la *matriz de dispersión de luz* no son todos independientes. De hecho, para una única partícula sólo siete de ellos pueden ser independientes. Si además, la mayoría de los cálculos y mediciones se restringen al uso de luz incidente no polarizada o polarizada linealmente, sobre una o más partículas con algún tipo de simetría, el número de elementos S_{ij} no nulos puede reducirse notablemente.

Analizando con un poco más de detalle los elementos de la *matriz de dispersión de luz*, se observa que si se ilumina con luz no polarizada de irradiancia I_i sobre una o más partículas, los parámetros de Stokes de la luz dispersada resultan:

$$\frac{I_s}{I_i} = S_{11}, \quad \frac{Q_s}{I_i} = S_{21}, \quad \frac{U_s}{I_i} = S_{31}, \quad \frac{V_s}{I_i} = S_{41}$$

Con lo que S_{11} especifica la distribución angular de la luz dispersada para luz incidente no polarizada y en general la luz dispersada será parcialmente polarizada con un grado

de polarización $\sqrt{\frac{S_{21}^2 + S_{31}^2 + S_{41}^2}{S_{11}^2}}$ por lo que puede concluirse que el fenómeno de

dispersión de luz es un mecanismo para polarizar luz. Un aspecto importante en este efecto de polarización de la luz dispersada es que si se considera una partícula sola o un conjunto de partículas idénticas se puede demostrar (Bohren y Huffman, 1983) que si la luz incidente se encuentra completamente polarizada la luz dispersada lo será también, mientras que si se considera un sistema con partículas distintas la polarización de la luz dispersada será menor al 100% actuando como un depolarizador. Un último punto que se puede destacar es la imposibilidad de separar el haz incidente del dispersado en la dirección de propagación de la onda incidente o muy cerca de la misma. En esa zona la dispersión de luz es de naturaleza lo suficientemente particular que requiere de un análisis muy cuidadoso.

3.1.3. EXTINCION, ABSORCION Y DISPERSION

Consideremos la extinción por una partícula aislada en un medio no absorbente (fig. 1.4) y construyamos una esfera imaginaria de radio r alrededor de la partícula. Luego es posible definir la tasa a la cual la energía electromagnética atraviesa la superficie A de la esfera como $W_a = -\int_A \mathbf{S}_{Poynting} \cdot \hat{\mathbf{e}}_r dA$

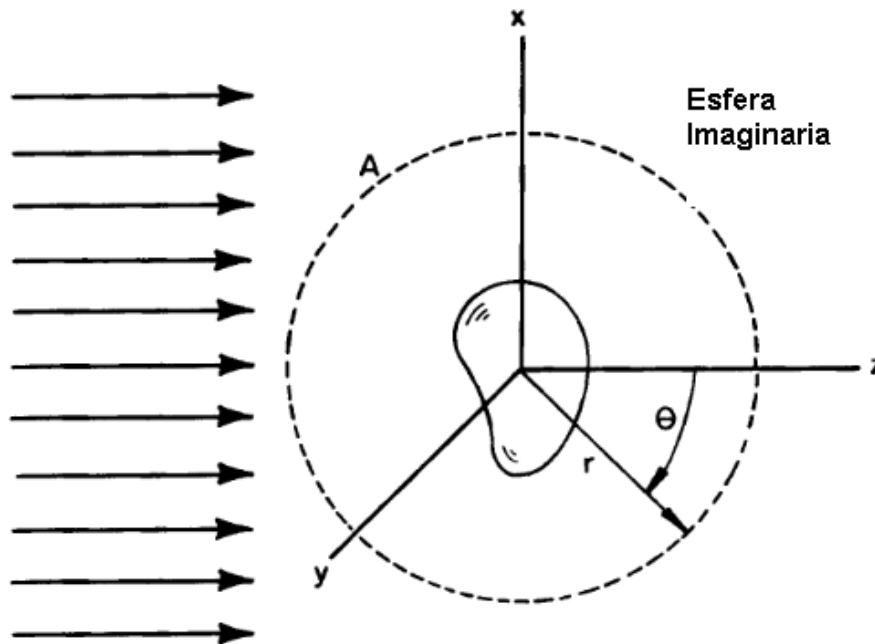


Figura 1.4. Esquema de extinción debido a una partícula

Como el medio es no absorbente, W_a es la tasa a la cual, la energía es absorbida por la partícula. Como además el vector de Poynting puede escribirse como suma del incidente (\mathbf{S}_{Pi}), el dispersado (\mathbf{S}_{Pd}) y el correspondiente a la interacción entre ondas incidentes y dispersadas (\mathbf{S}_{Pext}), W_a puede escribirse de modo semejante como

$$W_a = W_i - W_s + W_{ext}$$

donde $W_i = -\int_A \mathbf{S}_{Pi} \cdot \hat{\mathbf{e}}_r dA$, $W_s = -\int_A \mathbf{S}_{Pd} \cdot \hat{\mathbf{e}}_r dA$, $W_{ext} = \int_A \mathbf{S}_{Pext} \cdot \hat{\mathbf{e}}_r dA$

W_i es nulo dado que se desvanece idénticamente en medios no absorbentes. Si se considera además que el campo eléctrico se polariza en el eje x y se elige un radio r de la esfera de modo de realizar el análisis en el campo lejano, se puede llegar a una expresión para W_{ext} (Bohren y Huffman, 1983) que en el límite de $kr \rightarrow \infty$ resulta:

$$W_{ext} = I_i \frac{4\pi}{k^2} \text{Re}\{(\mathbf{X} \cdot \hat{\mathbf{e}}_x)_{\theta=0}\}, \quad (1.16)$$

donde I_i es la irradiancia incidente y \mathbf{X} es el llamado *vector de amplitud de dispersión de luz* que se relaciona con los elementos de la matriz de amplitud de dispersión de luz mediante la ec.(1.17)

$$\mathbf{X} = (\mathbf{S}_2 \cos\phi + \mathbf{S}_3 \sin\phi)\hat{\mathbf{e}}_{\parallel s} + (\mathbf{S}_4 \cos\phi + \mathbf{S}_1 \sin\phi)\hat{\mathbf{e}}_{\perp s} \quad (1.17)$$

El cociente entre W_{ext} de la ec.(1.16) y la irradiancia I_i es una magnitud de dimensiones de área llamada sección transversal de extinción C_{ext} :

$$C_{ext} = \frac{4\pi}{k^2} \text{Re}\{(\mathbf{X} \cdot \hat{\mathbf{e}}_x)_{\theta=0}\} \quad (1.18)$$

Nuevamente es posible escribir C_{ext} en términos de las secciones transversales de absorción C_{abs} y de dispersión de luz C_{sca} como $C_{ext} = C_{abs} + C_{sca}$. Matemáticamente la sección C_{sca} puede desarrollarse como

$$C_{sca} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{|\mathbf{X}|^2}{k^2} \sin\theta \cdot d\theta \cdot d\phi = \int_{4\pi} \frac{|\mathbf{X}|^2}{k^2} d\Omega \quad (1.19)$$

donde el término $\frac{|\mathbf{X}|^2}{k^2}$ es a veces denominado *Sección Transversal Diferencial de*

Dispersión de Luz (STDDL), denotado por $\frac{dC_{sca}}{d\Omega}$ y con un sentido físico muy

importante para las mediciones de dispersión de luz: especifica la distribución angular de la luz dispersada, o en otras palabras, representa la cantidad de luz, por unidad de irradiancia incidente, dispersada en un ángulo sólido sobre una determinada dirección que puede determinarse mediante los ángulos θ y ϕ .

La *Sección Transversal Diferencial de Dispersión de Luz (STDDL)* también puede expresarse en forma más práctica en términos de la irradiancia dispersada $I_s(\theta, \phi)$, la irradiancia incidente I_i y la distancia R_d al detector:

$$\frac{dC_{sca}}{d\Omega} = \frac{R_d^2 I_s}{I_i} \quad (1.20)$$

Finalmente un último parámetro llamado *función de fase* (van de Hulst, 1957) es definido en la ec.(1.21) como

$$P_f = \frac{1}{C_{sca}} \frac{dC_{sca}}{d\Omega} \quad (1.21)$$

3.2. PARTÍCULA ESFÉRICA. TEORÍA DE MIE

Para el caso de una partícula esférica de diámetro D , la resolución de las ecuaciones de Maxwell para determinar el campo electromagnético en todos los puntos de la partícula y del medio en que se encuentra proporciona expresiones analíticas. La teoría

desarrollada para este caso es la llamada *teoría de Mie* (Mie, 1908) en la que además trabajaron Lorenz (1890), Love (1899) y Debye (1909) en forma independiente. Un aspecto a destacar del desarrollo de Mie para partículas esféricas es que el mismo, pese a las limitaciones que posee en su aplicabilidad a partículas de formas generales, provee una buena descripción de primer orden de los efectos ópticos para partículas no esféricas y muestra muchos efectos para partículas pequeñas que no resultan intuitivamente obvios (Bohren y Huffman, 1983).

La idea de la *teoría de Mie* es construir las funciones generadoras ψ_{emn} y ψ_{omn} que satisfagan la ecuación de onda en coordenadas esféricas:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin(\theta)} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + k^2 \psi = 0$$

con θ como el ángulo de dispersión de luz y ϕ el ángulo azimutal mencionados anteriormente, r es la variable radial en las coordenadas esféricas de la fig. 1.5.

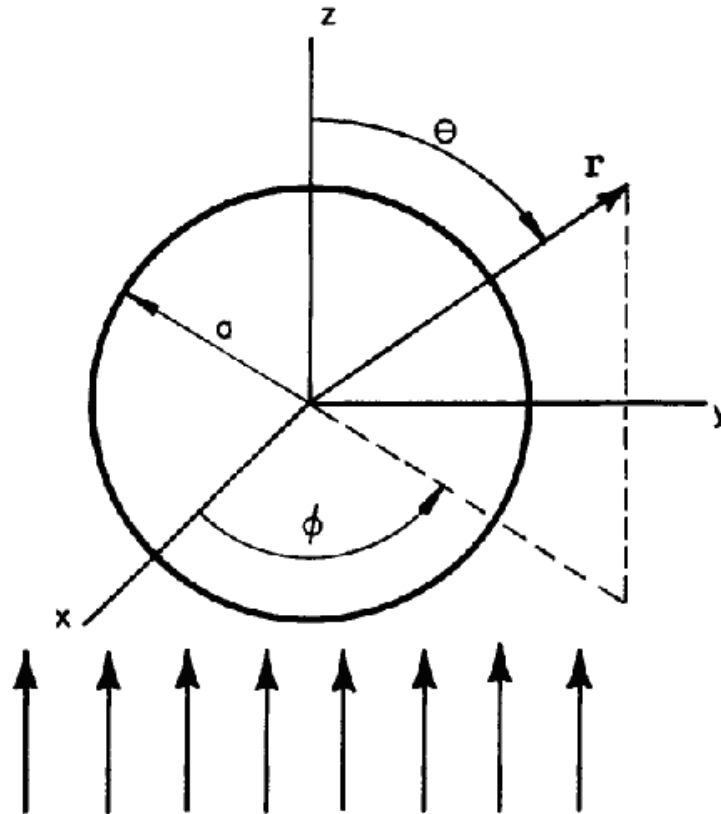


Figura 1.5. Sistema de coordenadas para la dispersión de luz por una partícula esférica

Así se definen

$$\psi_{emn} = \cos(m\phi) P_n^m(\cos\phi) z_n(\rho), \tag{1.22}$$

$$\psi_{omn} = \sin(m\phi) P_n^m(\cos\phi) z_n(\rho), \tag{1.23}$$

donde $P_n^m(\cos\phi)$ son las denominadas funciones asociadas de Legendre de primera clase de grado n y orden m , $z_n(\rho)$ es alguna de las cuatro funciones esféricas de Bessel $j_n, y_n, h_n^{(1)}, h_n^{(2)}$ que se generan de acuerdo a las ecs. (1.24) a (1.27) y $\rho = kr$

$$j_0(\rho) = \frac{\text{sen } \rho}{\rho}, \quad j_1(\rho) = \frac{\text{sen } \rho}{\rho^2} - \frac{\cos \rho}{\rho}, \quad j_n(\rho) = \rho^n \left(-\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)^n \left(\frac{\text{sen } x}{x} \right) \quad (1.24)$$

$$y_0(\rho) = -\frac{\cos \rho}{\rho}, \quad y_1(\rho) = -\frac{\cos \rho}{\rho^2} - \frac{\text{sen } \rho}{\rho}, \quad y_n(\rho) = -\rho^n \left(-\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)^n \left(\frac{\cos x}{x} \right) \quad (1.25)$$

$$h_n^{(1)}(\rho) = j_n(\rho) + iy_n(\rho), \quad (1.26)$$

$$h_n^{(2)}(\rho) = j_n(\rho) - iy_n(\rho), \quad (1.27)$$

Estas funciones generadoras, que se muestran en las ecs. (1.22) y (1.23), permiten expandir el campo electromagnético dispersado en una serie infinita de armónicas de funciones de onda esféricas vectoriales \mathbf{M}_{emn} , \mathbf{M}_{omn} , \mathbf{N}_{emn} y \mathbf{N}_{omn} generadas a partir de las primeras. En particular, se emplean las armónicas \mathbf{M}_{emn} , \mathbf{M}_{omn} , \mathbf{N}_{emn} y \mathbf{N}_{omn} que corresponden al caso en que $m=1$ y que pueden escribirse en forma más concisa de acuerdo a las ecs. (1.28) –(1.31).

$$\mathbf{M}_{o1n} = \cos(\phi)\pi_n(\cos\phi)z_n(\rho)\hat{\mathbf{e}}_\theta - \text{sen}(\phi)\tau_n(\cos\phi)z_n(\rho)\hat{\mathbf{e}}_\phi, \quad (1.28)$$

$$\mathbf{M}_{e1n} = -\text{sen}(\phi)\pi_n(\cos\phi)z_n(\rho)\hat{\mathbf{e}}_\theta - \cos(\phi)\tau_n(\cos\phi)z_n(\rho)\hat{\mathbf{e}}_\phi, \quad (1.29)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{N}_{o1n} &= \text{sen}(\phi)n(n+1)\text{sen}(\theta)\pi_n(\cos\phi)\frac{z_n(\rho)}{\rho}\hat{\mathbf{e}}_r + \\ &+ \text{sen}(\phi)\tau_n(\cos\phi)\frac{[\rho z_n(\rho)]'}{\rho}\hat{\mathbf{e}}_\theta + \cos(\phi)\pi_n(\cos\phi)\frac{[\rho z_n(\rho)]'}{\rho}\hat{\mathbf{e}}_\phi, \end{aligned} \quad (1.30)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{N}_{e1n} &= \cos(\phi)n(n+1)\text{sen}(\theta)\pi_n(\cos\phi)\frac{z_n(\rho)}{\rho}\hat{\mathbf{e}}_r + \\ &+ \cos(\phi)\tau_n(\cos\phi)\frac{[\rho z_n(\rho)]'}{\rho}\hat{\mathbf{e}}_\theta - \text{sen}(\phi)\pi_n(\cos\phi)\frac{[\rho z_n(\rho)]'}{\rho}\hat{\mathbf{e}}_\phi, \end{aligned} \quad (1.31)$$

donde se han definido las funciones dependientes del ángulo $\pi_n = \frac{P_n^1}{\sin(\theta)}$ y $\tau_n = \frac{dP_n^1}{d\theta}$

Y entonces las series de expansión de los campos dispersados pueden expresarse como se ve en las ecs. (1.32) y (1.33)

$$\mathbf{E}_s = \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(i a_n \mathbf{N}_{eIn}^{(3)} - b_n \mathbf{M}_{oIn}^{(3)} \right) \quad (1.32)$$

$$\mathbf{H}_s = \frac{k}{\omega \mu} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(i b_n \mathbf{N}_{oIn}^{(3)} + a_n \mathbf{M}_{eIn}^{(3)} \right) \quad (1.33)$$

donde el superíndice (3) en las armónicas se refiere al uso de $z_n(\rho) = h_n^{(1)}(\rho)$, $E_n = i^n E_0 (2n+1)/n(n+1)$ y los llamados coeficientes de dispersión de Mie a_n y b_n se calculan mediante las ecuaciones (1.34) y (1.35) :

$$a_n = \frac{m \psi_n(mx_T) \psi_n'(x_T) - \psi_n(x_T) \psi_n'(mx_T)}{m \psi_n(mx_T) \xi_n'(x_T) - \xi_n(x_T) \psi_n'(mx_T)} \quad (1.34)$$

$$b_n = \frac{\psi_n(mx_T) \psi_n'(x_T) - m \psi_n(x_T) \psi_n'(mx_T)}{\psi_n(mx_T) \xi_n'(x_T) - m \xi_n(x_T) \psi_n'(mx_T)} \quad (1.35)$$

con $\psi_n(\rho) = \rho j_n(\rho)$; $\xi_n(\rho) = \rho h_n^{(1)}(\rho)$ y x_T es el denominado “factor de tamaño” que es proporcional a la relación entre el diámetro D de la partícula y la longitud de onda del haz incidente en el vacío λ_0 . El mismo corresponde a $x_T = \frac{\pi n_s D}{\lambda_0}$ donde n_s denota el índice de refracción del medio.

Si suponemos que la expansión en serie del campo dispersado de la ec.(1.32) es uniformemente convergente entonces truncando la serie para un valor de n_c términos, el error resultante puede disminuirse arbitrariamente al aumentar el valor de n_c . Además si $\rho \gg n_c^2$ la relación entre las amplitudes de los campos incidente y dispersado resulta en la forma de la ec.(1.14):

$$\begin{pmatrix} \mathbf{E}_{\parallel s} \\ \mathbf{E}_{\perp s} \end{pmatrix} = \frac{\exp[ik(r-z)]}{-ikr} \begin{pmatrix} S_2 & 0 \\ 0 & S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{E}_{\parallel i} \\ \mathbf{E}_{\perp i} \end{pmatrix} \quad (1.36)$$

$$\text{donde } S_1 = \sum_{n=1}^{n_c} \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \tau_n + b_n \pi_n) \text{ y } S_2 = \sum_{n=1}^{n_c} \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \tau_n + b_n \pi_n)$$

A partir de la ec.(1.36) se obtiene la relación entre los parámetros de Stokes incidentes y dispersados a través de la matriz de dispersión :

$$\begin{pmatrix} I_s \\ Q_s \\ U_s \\ V_s \end{pmatrix} = \frac{1}{k^2 r^2} \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & S_{33} & S_{34} \\ 0 & 0 & S_{34} & S_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_i \\ Q_i \\ U_i \\ V_i \end{pmatrix}$$

$$\text{donde } S_{11} = \frac{1}{2}(|S_2|^2 + |S_1|^2); \quad S_{12} = \frac{1}{2}(|S_2|^2 - |S_1|^2);$$

$$S_{33} = \frac{1}{2}(S_2^* S_1 + S_2 S_1^*); \quad S_{34} = \frac{i}{2}(S_2^* S_1 - S_2 S_1^*)$$

Como punto importante vale la pena notar que sólo tres de los cuatro elementos de la matriz son independientes dado que los mismos se relacionan mediante

$$S_{11}^2 = S_{12}^2 + S_{33}^2 + S_{34}^2$$

A partir de los elementos de la *matriz de dispersión* se pueden obtener la relación entre los parámetros de Stokes de las ondas incidente y dispersada para distintos casos de polarización. En particular, si el haz incidente no se encuentra polarizado los parámetros de Stokes de la onda dispersada resultan $I_s = S_{11}I_i$, $Q_s = S_{12}I_i$ y $U_s = V_s = 0$

3.3. APROXIMACIONES PARA UNA PARTÍCULA

La búsqueda de una solución analítica equivale a resolver las ecuaciones del vector de onda para los campos eléctricos dentro y fuera de los centros dispersores usando separación de variables en algún sistema de coordenadas para el cual el sistema sea separable (Morse y Feshbach, 1953). Pero la técnica de separación de variables sólo genera una solución manejable en términos prácticos en unos pocos casos. Esto ocurre como ya vimos para el caso de partículas esféricas donde la teoría de Mie puede usarse para generar resultados numéricos exactos para prácticamente cualquier parámetro de tamaño e índice de refracción. Este enfoque exacto al problema puede extenderse a esferas concéntricas “core-shell” (con núcleo y coraza) (Aden y Kerker, 1951), esferas concéntricas multicapa (Wait, 1963), esferas radialmente inhomogéneas (Wait, 1962). También se hallaron soluciones analíticas para un cilindro circular homogéneo e infinito (Wait, 1955), para un cilindro elíptico infinito (Kim y Heli, 1991) y para esferoides homogéneos y de tipo “core-shell” (Oguchi, 1973; Asano y Yamamoto, 1975; Osaka, 1980). Si bien la importancia práctica de teorías aproximadas de dispersión de luz electromagnética va en disminución a medida que varias técnicas exactas van madurando y se vuelven aplicables para un rango más amplio de problemas y las computadoras se vuelven más potentes; para los casos más generales, las teorías aproximadas permanecen como una fuente importante para la comprensión de la física del proceso de dispersión de luz.

Incluso bajo la consideración de partículas esféricas el uso de aproximaciones es particularmente útil para los casos donde otras variables del sistema como tamaño,

concentración y polidispersidad hacen que la física del problema lleve a un salto de complejidad en la resolución exacta del mismo.

3.3.1. PARTÍCULA PEQUEÑA: TEORÍA DE RAYLEIGH

Hacia 1899, Lord Rayleigh se replanteó el problema de la dispersión de la luz en un doble sentido, por una parte, empleó la teoría electromagnética de la luz para sus cálculos y, por otra, reconoció que las moléculas no eran esferas perfectas. Como consecuencia de ello, tuvo que considerar un campo eléctrico alternante que, inevitablemente, tenía que interactuar con el momento bipolar de las moléculas. En 1910, aún aseguraba *“para una molécula, especialmente una molécula diatómica, sólo puede suponerse de forma muy grosera que se comporta como si fuera la esfera dieléctrica que contempla la teoría.”* Para superar esta situación, consideró la estructura dieléctrica tridimensional de la molécula y promedió su polarizabilidad eléctrica en todas las direcciones, con lo que calculó *“la fracción de intensidades de los dos componentes polarizados en la luz dispersada en ángulo recto”*.

Mediante el empleo del análisis dimensional, Lord Rayleigh estableció una primera relación entre la intensidad luminosa difundida en la dirección perpendicular a la de la luz incidente y su longitud de onda. Esa relación fijaba que la intensidad de la luz dispersada I_s , era proporcional a la inversa de la cuarta potencia de la longitud de onda,

$$\lambda_0, \text{ de forma que la ley de Rayleigh se escribe como } I_s \propto \frac{1}{\lambda_0^4}$$

La aproximación de Rayleigh supone que el campo incidente dentro y cerca de la partícula se comporta casi como un campo electrostático y considera además que el campo interno es homogéneo. De aquí que las condiciones de validez son

$$x_T \ll 1 \text{ y } \|m_r x\| \ll 1 \text{ donde } x_T = \frac{2\pi a}{\lambda_1}, \text{ } a \text{ es la dimensión lineal característica de la}$$

partícula, λ_1 es la longitud de la onda del haz de luz incidente en el medio y m_r es el

índice de refracción relativo, esto es $m_r = \frac{n_p}{n_s}$ donde n_p es el índice de refracción de

las partículas y n_s es el índice de refracción en el medio.

La ley de Rayleigh puede derivarse considerando el caso límite de la teoría de Mie como sigue. Si se expanden las funciones ψ_n, ψ'_n, ξ_n y ξ'_n de los coeficientes de dispersión de Mie a_n y b_n de las ecs. (1.34) y (1.35) en series de potencias quedándose sólo con unos pocos primeros términos es posible lograr una exactitud en los coeficientes de dispersión de Mie hasta términos de orden x_T^6 para los primeros coeficientes. De esta manera, empleando las suposiciones mencionadas anteriormente

$x_T \ll 1, \|m_r x_T\| \ll 1$, se llega a que $|b_1| \ll |a_1|$, con lo que los elementos de la *matriz de dispersión de luz* de orden x_T^3 resultan:

$$S_1 = \frac{3}{2}a_1, \quad S_2 = \frac{3}{2}a_1 \cos\theta, \quad (1.37)$$

$$\text{con } a_1 = -\frac{i2x^3}{3} \frac{m_r^2 - 1}{m_r^2 + 2}$$

La correspondiente *matriz de dispersión de luz* queda entonces reemplazando los elementos de la ec.(1.36):

$$\frac{9|a_1|^2}{4k^2 r^2} \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(1 + \cos^2 \theta) & \frac{1}{2}(\cos^2 \theta - 1) & 0 & 0 \\ \frac{1}{2}(\cos^2 \theta - 1) & \frac{1}{2}(1 + \cos^2 \theta) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cos\theta \end{pmatrix} \quad (1.38)$$

Y si el haz incidente es no polarizado con irradiancia I_i la irradiancia dispersada I_s resulta:

$$I_s = \frac{8\pi^4 Na^6}{\lambda_0^4 r^2} \left| \frac{m_r^2 - 1}{m_r^2 + 2} \right|^2 (1 + \cos^2 \theta) I_i \quad (1.39)$$

De la ec.(1.38) puede verse que si el término $\left| \frac{m_r^2 - 1}{m_r^2 + 2} \right|$ depende débilmente de la longitud de onda, la irradiancia dispersada por una partícula pequeña comparada con la longitud de onda es proporcional a $1/\lambda_0^4$.

Es importante recordar que la distribución angular de la luz dispersada depende de la polarización del haz incidente y que si esta última está completamente polarizada, el haz dispersado presentará una polarización similar. En las figura 1.6 se ve la irradiancia de la luz dispersada angularmente para distintos tipos de polarización. Por otro lado, debido a que dos polarizaciones distintas son dispersadas de modo diferente, la luz dispersada estará parcialmente polarizada aún cuando el haz incidente no esté polarizado, como se observa en la fig. 1.7.

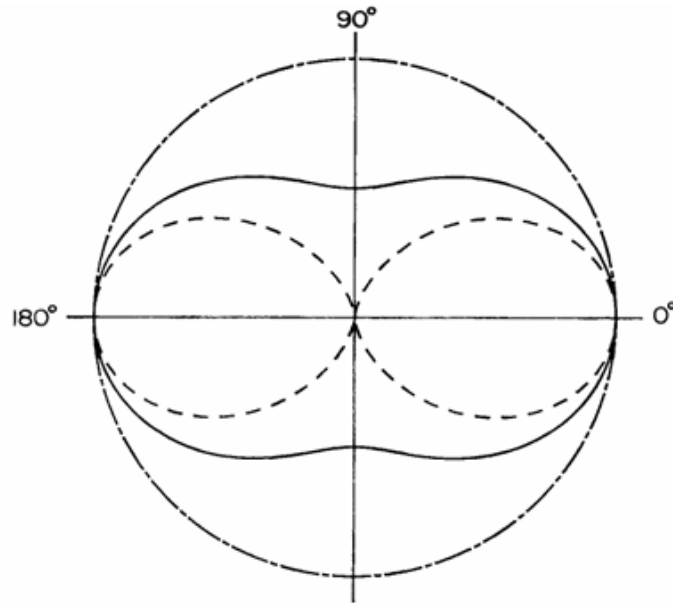


Figura 1.6. Gráfico polar de la intensidad de luz dispersada en función del ángulo para luz incidente polarizada en forma paralela (---), en forma perpendicular(-.-) y no polarizada (línea llena)

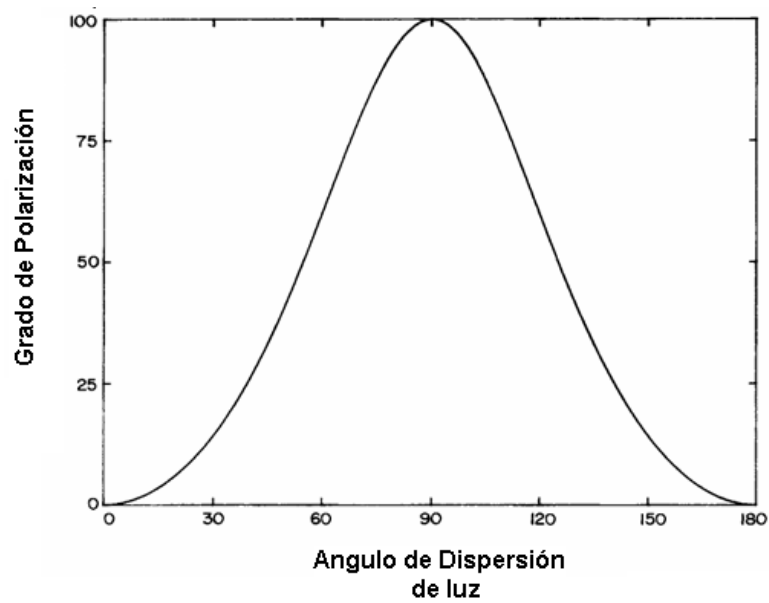


Figura 1.7. Grado de polarización del haz dispersado en función del ángulo para luz incidente no polarizada

3.3.2. PARTÍCULA CON BAJO CONTRASTE: TEORÍA DE RAYLEIGH-GANS

Existen situaciones experimentales en las que frecuentemente las partículas se encuentran suspendidas en un medio con propiedades ópticas similares a ellas. Si las partículas en estos casos no son particularmente grandes (pero pudiendo ser mayores que las consideradas en la teoría de Rayleigh), es posible obtener expresiones relativamente simples para los elementos de la *matriz de dispersión de luz*. Además, dentro de los límites de esta aproximación, estas expresiones son válidas para cualquier forma arbitraria de partícula.

La idea de la *teoría de Rayleigh-Gans (R-G)* (a veces llamada de Rayleigh-Debye-Gans) parte de considerar los elementos de la *matriz de amplitud de dispersión de luz* para una esfera isotrópica de radio a de la ec.(1.36) divididos por el correspondiente volumen y haciendo tender el radio de la esfera a cero. Es decir:

$$s_{v1} = \lim_{a \rightarrow 0} \frac{S_1}{v} = -\frac{3ik^3}{4\pi} \frac{m_r^2 - 1}{m_r^2 + 2}, \quad (1.40)$$

$$s_{v2} = \lim_{a \rightarrow 0} \frac{S_2}{v} = -\frac{3ik^3}{4\pi} \frac{m_r^2 - 1}{m_r^2 + 2} \cos\theta. \quad (1.41)$$

Luego, interpretando s_{v1} y s_{v2} de las ecs. (1.40) y (1.41) como los elementos por unidad de volumen de la *matriz de amplitud de dispersión de luz*, puede suponerse que bajo ciertas condiciones los elementos de la matriz para una partícula de forma arbitraria son aproximados por una integración adecuada del elemento s_{vi} ($i = 1,2$) sobre el volumen. Esta teoría que en su versión en mecánica cuántica es la llamada *primera aproximación de Born*, tiene como condiciones que $|m_r - 1| \ll 1$ y $ka|m_r - 1| \ll 1$, donde a es nuevamente la dimensión lineal característica de la partícula y m_r es el índice de refracción complejo relativo al del medio. Es importante señalar que como en otras aproximaciones asintóticas, la teoría de R-G puede ser útil aún fuera de su rango de validez formalmente definido (Barber y Wang, 1978). También cabe destacar que a diferencia de la aplicación de la teoría de Mie, donde el índice de refracción complejo de partícula y medio deben conocerse para la longitud de onda usada, la información que puede extraerse usando la teoría de R-G no requiere conocimiento de los índices de refracción (Pabst y Gregorová, 2007).

Si se ilumina una partícula de forma arbitraria como en la fig. 1.8 mediante una onda plana propagándose en la dirección z , se puede plantear la contribución de un elemento de volumen genérico Δv al campo dispersado (se puede ver la deducción con un poco de detalle en Bohren y Huffman, 1983, págs. 159-160) como:

$$\begin{pmatrix} \Delta \mathbf{E}_{//s} \\ \Delta \mathbf{E}_{\perp s} \end{pmatrix} = \frac{\exp[ik(r-z)]}{-ikr} \Delta v e^{i\delta_f} \begin{pmatrix} s_{v2} & 0 \\ 0 & s_{v1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{E}_{//i} \\ \mathbf{E}_{\perp i} \end{pmatrix} \quad (1.41)$$

donde $\delta_f = k\mathbf{R} \cdot (\hat{\mathbf{e}}_z - \hat{\mathbf{e}}_r)$, $\mathbf{E}_{\parallel i} = \mathbf{E}_{\parallel 0} e^{ikz}$ y $\mathbf{E}_{\perp i} = \mathbf{E}_{\perp 0} e^{ikz}$

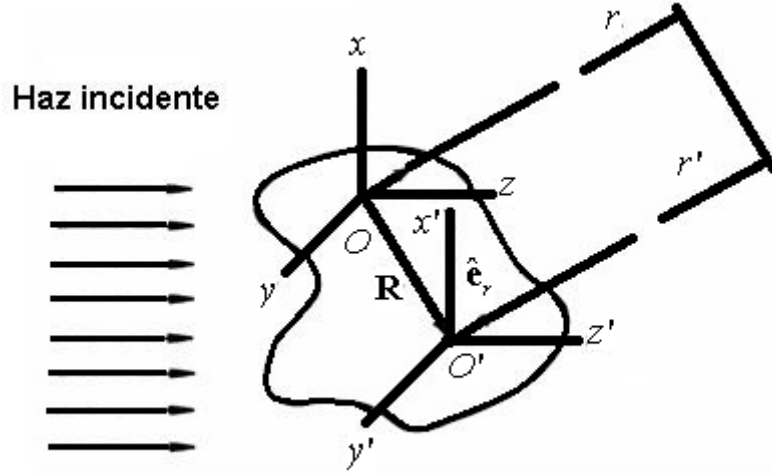


Figura 1.8. Sistema de coordenadas para la dispersión de luz de una partícula de forma arbitraria siguiendo la teoría R-G

Integrando la ec.(1.41) sobre el volumen de la partícula v se llega a:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{E}_{\parallel s} \\ \mathbf{E}_{\perp s} \end{pmatrix} = \frac{\exp[ik(r-z)]}{-ikr} \begin{pmatrix} S_2 & 0 \\ 0 & S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{E}_{\parallel i} \\ \mathbf{E}_{\perp i} \end{pmatrix} \quad (1.42)$$

donde en su forma más general, considerando que la partícula puede estar compuesta de regiones distintas (es decir para el caso de una partícula heterogénea) resulta:

$$S_1 = -\frac{ik^3}{2\pi} \sum_j (m_{rj} - 1) v_j f_j(\theta, \varphi), \quad S_2 = -\frac{ik^3}{2\pi} \sum_j (m_{rj} - 1) v_j f_j(\theta, \varphi) \cos\theta,$$

donde m_{rj} es el índice de refracción relativo de la región j -ésima, v_j es su volumen correspondiente y $f_j(\theta, \varphi)$ es el denominado *factor de forma* de la región j -ésima definido como

$$f_j(\theta, \varphi) = \frac{1}{v_j} \int_{v_j} e^{i\delta_j} dv \quad (1.43)$$

La integración numérica de la ec. (1.43) permite calcular el *factor de forma* para una partícula de forma arbitraria, sin embargo para ciertas formas regulares es posible obtener expresiones analíticas para $f_j(\theta, \varphi)$, por ejemplo para el caso sobre el que se hará hincapié más adelante, el de una esfera homogénea. En este caso, se puede llegar a (Bohren y Huffman, 1983):

$$f_j(\theta, \varphi) = \frac{3}{u^3} [\text{sen}(u) - u \cos(u)], \quad (1.44)$$

con $u = 2x_T \text{sen} \frac{\theta}{2}$

Podemos calcular $S_{11} = \frac{1}{2}(|S_2|^2 + |S_1|^2)$ para obtener la razón entre las irradiancias dispersada e incidente de modo que $S_{11} = \frac{1}{2} \frac{k^6}{4\pi^2} \left| \sum_j (m_{r_j} - 1) v_j f_j(\theta, \varphi) (1 + \cos\theta) \right|^2$, que para el caso de partículas esféricas se simplifica como

$$S_{11} = \frac{1}{2} \frac{k^6}{4\pi^2} (m_r - 1)^2 v^2 P(x_T, \theta) (1 + \cos\theta)^2$$

$$\text{donde } P(x_T, \theta) = \left\{ \frac{3}{\left[2x_T \text{sen} \frac{\theta}{2}\right]^3} \left[\text{sen}\left(2x_T \text{sen} \frac{\theta}{2}\right) - 2x_T \text{sen} \frac{\theta}{2} \cos\left(2x_T \text{sen} \frac{\theta}{2}\right) \right] \right\}^2 \quad (1.45)$$

En un abuso de notación $P(x_T, \theta)$ es a veces denominado también *factor de forma* o *factor de scattering* y será empleado nuevamente en la sección siguiente.

4. DISPERSIÓN DE LUZ POR UN SISTEMA DE PARTÍCULAS

4.1. SISTEMA GENERAL

La extensión de la teoría de dispersión de luz a un sistema general de partículas no es trivial. Estos sistemas pueden estar conformados por partículas de diferentes tamaños, inhomogéneas y sin simetría esférica y distribuidas arbitrariamente en la muestra. A esto se debe añadir posibles efectos de dispersión de luz múltiple y dependiente. Cuando no es necesario considerar dispersión de luz múltiple y dependiente, como ocurre en sistemas diluidos, para partículas no esferosimétricas deben realizarse promedios orientacionales. De todos modos aún para los casos más complejos, es posible formular el problema en términos de las ecuaciones integrales exactas para los campos electromagnéticos y resolverlas mediante algún método numérico apropiado. En este caso, no se necesitan suposiciones físicas o aproximaciones adicionales y las limitaciones existentes surgen del procedimiento numérico usado y del grado de similitud entre los sistemas real y modelado. Las ecuaciones integrales se deducen de teoremas integrales combinadas con las ecuaciones de Maxwell y condiciones de contorno adecuadas. Todos estos aspectos están considerados al plantear el problema electromagnético en tres dimensiones (Mishchenko y col., 2007). Sin embargo, el uso

de la teoría electromagnética completa para obtener el patrón de dispersión de luz de un sistema complejo de partículas puede transformarse en un obstáculo cuando el número de partículas es alto. Por esta razón, en la literatura se han propuesto numerosos tipos de aproximaciones con el objetivo de obtener problemas específicos más fáciles de estudiar. En la sección siguiente despreciaremos los efectos de la dispersión de luz múltiple y nos concentraremos en el caso en que es aplicada la teoría de Rayleigh-Gans introducida en la sección 3.3.2.

4.2. SISTEMA CON BAJO CONTRASTE

Consideremos el esquema de la figura 1.9 donde cada punto es una partícula dispersora. Si la distribución espacial del campo eléctrico dispersado por las distintas partículas es observado a una distancia cuasi-infinita, las ondas dispersadas se propagan paralelamente en la dirección de propagación definida por el ángulo θ de la figura (*aproximación de Fraunhofer*). En este caso, se puede caracterizar las ondas dispersadas por el vector de onda unitario $\hat{\mathbf{k}}_s$ así como las ondas incidentes mediante $\hat{\mathbf{k}}_i$. El campo total definido por las ondas depende de la fase de éstas últimas. En este sentido, puede verse como en la fig. 1.9, los campos dispersados desde las partículas i y j viajan diferentes distancias. Esto resulta en diferencia de fase $\Delta\phi = \phi_i - \phi_j = \frac{\overline{PD}2\pi}{\lambda}$ donde \overline{PD} es la diferencia de camino, es decir $\overline{PD} = \overline{AB} - \overline{CD}$ donde $\overline{AB} = \hat{\mathbf{k}}_s \cdot \mathbf{p}_{ij}$ y $\overline{CD} = \hat{\mathbf{k}}_i \cdot \mathbf{p}_{ij}$ con \mathbf{p}_{ij} como el vector diferencia entre los puntos i y j , esto es, $\mathbf{p}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$.

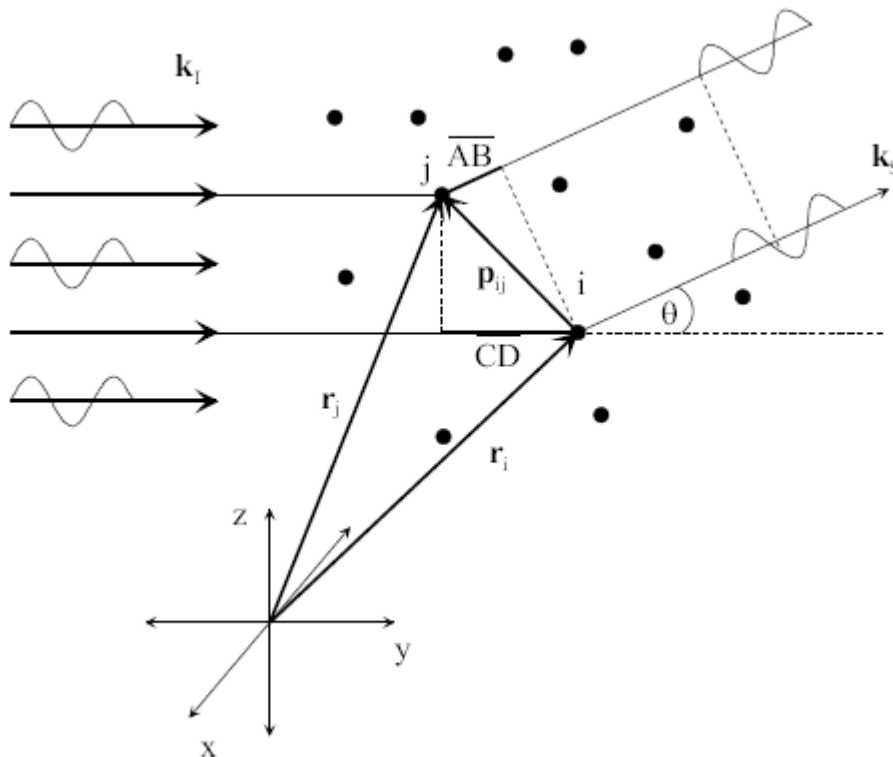


Figura 1.9. Esquema de Dispersión de luz debido a un ensemble de partículas

Con las definiciones dadas la diferencia de fase entre dos puntos dispersores cualesquiera i y j resulta $\Delta\phi = (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)(\hat{\mathbf{k}}_s - \hat{\mathbf{k}}_i)k$ donde $k = 2\pi/\lambda_0$ es el número de onda. Es posible además asignar una fase a cada punto respectivamente como $\phi_i = \mathbf{r}_i(\hat{\mathbf{k}}_s - \hat{\mathbf{k}}_i)k$ y $\phi_j = \mathbf{r}_j(\hat{\mathbf{k}}_s - \hat{\mathbf{k}}_i)k$ o en forma más general a cualquier elemento de volumen de posición \mathbf{r} como $\phi_f(\mathbf{r}) = \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}$, donde \mathbf{q} es el denominado *vector de dispersión de luz* definido como

$$\mathbf{q} \equiv (\hat{\mathbf{k}}_s - \hat{\mathbf{k}}_i)k, \quad (1.46)$$

Efectuemos un zoom al ensamble de N_p partículas de la fig. 1.9, como se ve en la fig. 1.10 definiendo ahora los vectores $\mathbf{r}_j(t)$ como la posición del centro de masa de la partícula j -ésima y a $\mathbf{r}'_j(t)$ como la posición relativa a su centro de masa del elemento de volumen dV_j en la partícula j -ésima.

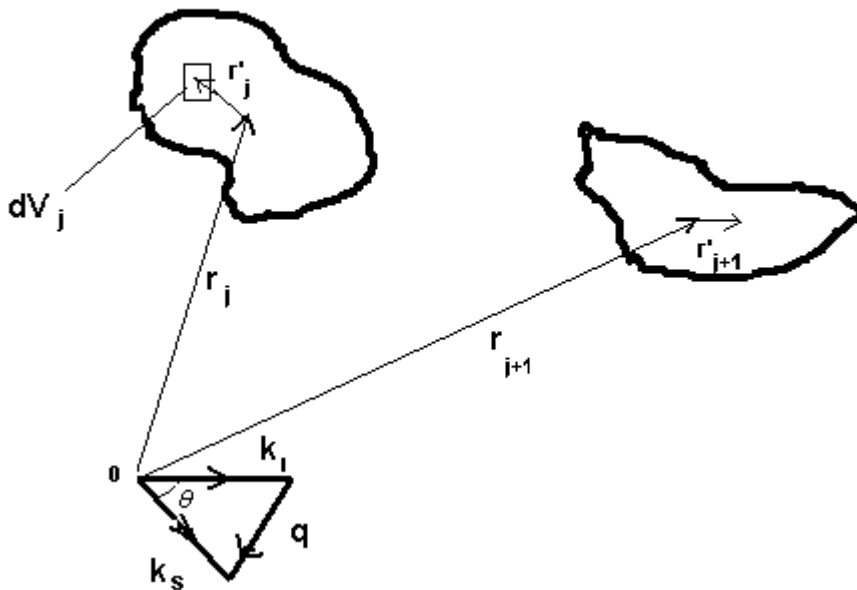


Figura 1.10. Sistema de coordenadas de partículas de forma arbitraria j y $j+1$

Analicemos en primer lugar la dispersión de luz debido a una sola partícula j -ésima. La expresión matricial de la ec.(1.42) puede llevarse a una forma unificada para el campo eléctrico dispersado $\mathbf{E}_s(\mathbf{r}, t)$ correspondiente a una onda plana. Si empleamos el *vector de dispersión de luz* \mathbf{q} , el término δ_f de la ec.(1.43) se convierte en el factor de fase $\phi_f(\mathbf{r})$ y el campo eléctrico dispersado en un elemento de volumen toma la forma:

$$\mathbf{E}_{\Delta v_j}(\mathbf{r}, t) = F(\mathbf{r})\mathbf{E}_i \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]$$

donde \mathbf{E}_i es la amplitud del campo incidente, $F_p(\mathbf{r})$ es la llamada *potencia de dispersión de luz* y agrupa las propiedades específicas del elemento de volumen asociado que se observaban en los elementos s_1 y s_2 de la ec.1.41. Para encontrar el campo eléctrico total dispersado en el volumen V_j debemos integrar sobre todos los elementos de volumen obteniendo

$$\mathbf{E}_{V_j}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_i \int_{V_j} F_p(\mathbf{r}) \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]$$

La expresión rigurosa del campo eléctrico detectado a una larga distancia R_d (Pusey, 2002) es:

$$\mathbf{E}_s(R_d, t) = -\frac{k^2}{4\pi} \mathbf{E}_i \frac{\exp[i(kR_d - \omega t)]}{R_d} \int_{V_j} \left[\frac{\varepsilon_p(\mathbf{r}_j, t) - \varepsilon_s}{\varepsilon_0} \right] \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) d^3\mathbf{r}_j \quad (1.47)$$

donde $\varepsilon_p(\mathbf{r}_j, t)$ es la constante dieléctrica local en la posición \mathbf{r}_j en la partícula j , ε_s es la constante dieléctrica promedio del medio y ε_0 es la constante dieléctrica promedio del sistema total.

La generalización de la ec.(1.47) a un sistema de N_p partículas bajo la teoría R-G es directa:

$$\mathbf{E}_s(R_d, t) = -\frac{k^2}{4\pi R_d} \mathbf{E}_i \exp[i(kR_d - \omega t)] \sum_{j=1}^{N_p} \left\{ \int_{V_j} \left[\frac{\varepsilon_p(\mathbf{r}'_j, t) - \varepsilon_s}{\varepsilon_0} \right] \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}'_j) d^3\mathbf{r}'_j \right\} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j(\mathbf{t})) \quad (1.48)$$

Definamos la denominada *longitud de dispersión de luz* de la partícula j como

$$b_j(\mathbf{q}, t) = \int_{V_j} \left[\frac{\varepsilon_p(\mathbf{r}'_j, t) - \varepsilon_s}{\varepsilon_0} \right] \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}'_j) d^3\mathbf{r}'_j \quad (1.49)$$

El término $\frac{\varepsilon_p(\mathbf{r}'_j, t) - \varepsilon_s}{\varepsilon_0}$ es llamado $\Delta\rho(\mathbf{r}'_j)$, densidad de contraste de longitud de dispersión de luz y corresponde a una medida de la densidad local de material de dispersión. Cuando la diferencia entre el índice de refracción de las partículas $n_p(\mathbf{r}'_j)$ y el índice promedio del medio n_s no es muy grande, $\Delta\rho(\mathbf{r}'_j)$ puede expresarse en función de los índices de refracción como

$$\Delta\rho(\mathbf{r}'_j) = \frac{k^2}{2\pi n_0} [n_p(\mathbf{r}'_j) - n_s] \quad (1.50)$$

donde n_0 es el índice de refracción promedio del sistema total.

Usando la ec. (1.49) entonces puede reescribirse la ec. (1.48) en forma más compacta como

$$\mathbf{E}_s(R_d, t) = -\frac{k^2}{4\pi R_d} \mathbf{E}_i \exp[i(kR_d - \omega t)] \sum_{j=1}^{N_p} b_j(\mathbf{q}, t) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j(t)) \quad (1.51)$$

En esta última ecuación se puede advertir que el campo eléctrico dispersado total es la suma de los campos eléctricos dispersados por cada una de las partículas. Cada uno de estos últimos es el producto de una longitud de dispersión de luz y un factor de fase determinado por la posición instantánea de la partícula en la muestra.

Como se mencionó anteriormente, las mediciones experimentales se realizan sobre la irradiancia o intensidad dispersada, relacionada con el campo eléctrico mediante $I_s(\mathbf{q}, t) = |\mathbf{E}_s(\mathbf{q}, t)|^2$, donde ambos aparecen en función del vector \mathbf{q} en lugar del vector de posición del detector \mathbf{r} . La equivalencia de expresiones se puede mostrar dado que \mathbf{r} se encuentra en la dirección de propagación de \mathbf{k}_s y \mathbf{k}_s y \mathbf{q} están vinculados mediante la ec.(1.46). Teniendo en cuenta esto, se puede obtener la expresión para la intensidad de luz dispersada instantánea $I_s(\mathbf{q}, t)$ de la ec. (1.52):

$$I_s(\mathbf{q}, t) = \frac{\mathbf{E}_i^2}{R_d^2} \sum_{j=1}^{N_p} \sum_{k=1}^{N_p} b_j(\mathbf{q}, t) b_k^*(\mathbf{q}, t) \exp\{-i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_k(t)]\} \quad (1.52)$$

En la práctica se puede considerar como magnitud cuantificable a la denominada *Sección Transversal Diferencial de Dispersión de Luz* (STDDL) definida en la sección 1.3.1.3. La misma brinda una medida de la cantidad de luz (por unidad de irradiancia incidente) dispersada en un ángulo sólido sobre una dirección dada y es proporcional al promedio temporal de la intensidad de luz dispersada instantánea $I_s(q) = \langle I_s(\mathbf{q}, t) \rangle$. En particular, la STDDL para un ensamble de N partículas discretas puede escribirse como:

$$\frac{dC_{sca}(q)}{d\Omega} = \frac{I_s(q)A_d}{\mathbf{E}_i^2 (A_d / R_d^2)} = \left\langle \sum_{j=1}^{N_p} \sum_{k=1}^{N_p} b_j(\mathbf{q}, t) b_k^*(\mathbf{q}, t) \exp\{-i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_k(t)]\} \right\rangle \quad (1.53)$$

donde $b_j(\mathbf{q})$ es la longitud de scattering de la partícula j , $I_s(q)$ es la mencionada intensidad de luz dispersada instantánea, \mathbf{E}_i es la amplitud del campo incidente el cual en este caso se supone polarizado en forma perpendicular al plano de scattering, R_d es la distancia de la muestra al detector, A_d es el área del detector, $q=|\mathbf{q}|=\frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{1}{2} \theta$, θ es el ángulo de dispersión de luz, * denota el conjugado, y $\langle \dots \rangle$ indica promedio en el ensamble.

Todo este desarrollo puede completarse con el análisis para sistemas diluidos y sistemas concentrados y sistemas con un único tamaño de partículas, esto es, sistemas monodispersos y sistemas representados por una distribución de tamaño de partículas, es decir, sistemas polidispersos.

4.2.1. SISTEMA DILUIDO

En el caso en que las partículas están ampliamente separadas, las mismas se comportan de modo descorrelacionado, es decir pudiendo tomar cualquier posición en el sistema. Con esta suposición, el promedio temporal de la ec.(1.53) se puede descomponer en un producto de modo que:

$$\frac{dC_{sca}(q)}{d\Omega} = \sum_{j=1}^{N_p} \langle |b_j(\mathbf{q})|^2 \rangle + \sum_{j=1}^{N_p} \sum_{k=1}^{N_p} \langle b_j(\mathbf{q}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \rangle \langle b_k^*(\mathbf{q}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_k) \rangle \quad (1.54)$$

Además, otra consecuencia de la suposición mencionada es que los factores exponenciales se encuentran en promedio distribuidos aleatoriamente alrededor de cero, con lo cual $\langle b_j(\mathbf{q}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \rangle = 0$ y la STDDL para un sistema diluido de N_p partículas resulta:

$$\frac{dC_{sca}(q)}{d\Omega} = \sum_{j=1}^{N_p} \langle |b_j(\mathbf{q})|^2 \rangle \quad (1.55)$$

La ec.(1.55) puede simplificarse para el caso en que las partículas son idénticas obteniendo:

$$\frac{dC_{sca}(q)}{d\Omega} = N_p \langle |b(\mathbf{q})|^2 \rangle = N_p \langle |b(0)|^2 \rangle P(q) \quad (1.56)$$

donde $P(q) = \frac{\langle |b(\mathbf{q})|^2 \rangle}{\langle |b(0)|^2 \rangle}$ es el definido en la ec.(1.45) ahora en función módulo del

vector de dispersión de luz \mathbf{q} .

La expresión para $P(q)$ en la ec.(1.56) puede obtenerse considerando el factor de forma de la ec. (1.44) $f_j(\theta, \varphi) = f_j(q, R_s)$ con $q = \frac{4\pi}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2}$, $k = \frac{2\pi}{\lambda_0}$ y $x_T = kR_s$ obteniendo para partículas esféricas:

$$P(q) = f_j^2(q, R_s) = \left[\frac{3}{(qR_s)^3} (\text{sen}(qR_s) - qR_s \cos(qR_s)) \right]^2 \quad (1.57)$$

Este término provee información sobre las características promedio de las partículas. Para el caso de una esfera homogénea de radio R_s la ec.(1.49) puede usarse para calcular la longitud de scattering de una única partícula como

$$|b(\mathbf{q})|^2 = \Delta\rho^2 V_0^2 \left[\frac{3}{(qR_s)^3} (\text{sen}(qR_s) - qR_s \cos(qR_s)) \right]^2 \quad (1.58)$$

con $V_0 = 4/3\pi R_s^3$ y $|b(0)|^2 = \Delta\rho^2 V_0^2$ donde $\Delta\rho^2$ está dado por la ec.(1.50).

Diferentes tipos de partículas pueden modelarse bajo la aproximación de R-G. En este sentido, una lista ampliada de los factores de forma obtenidos puede verse en Pedersen (1997).

Si bien el desarrollo de la ec.(1.54) para sistemas de partículas de diferentes tamaños resulta más complicado y requiere efectuar varios promedios, para el caso de partículas esféricas homogéneas, sólo un promedio es necesario y la expresión de las STDDL resultante es

$$\frac{dC_{sca}(q)}{d\Omega} = \Delta\rho^2 \left[\int_0^\infty D_N(R_s) \left(\frac{4\pi}{3} R_s^3 \right)^2 P(q, R_s) dR_s \right] \quad (1.59)$$

donde $D_N(R_s)$ es la distribución en número para los distintos radios de partículas y $P(q, R_s)$ corresponde a la ec.(1.57) donde R_s es ahora un radio de partícula variable.

4.2.2. SISTEMA CONCENTRADO

4.2.2.1. PARTÍCULAS IGUALES

En los sistemas concentrados, los efectos de interacción entre las partículas son importantes y deben ser considerados. Para el caso de N_p esferas idénticas (caso monodisperso), la ec.(1.53) se transforma en:

$$\frac{dC_{sca}(q)}{d\Omega} = b(q)^2 \sum_{j=1}^{N_p} \sum_{k=1}^{N_p} \langle \exp[-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)] \rangle = N_p \Delta\rho^2 \left(\frac{4}{3} \pi R_s^3 \right)^2 P(q) S(q) \quad (1.60)$$

donde $P(q)$ es el ya mencionado factor de forma normalizado de una esfera de radio R_s y $S(q)$ es el denominado factor de estructura estático del ensamble dado por:

$$S(q) = \frac{1}{N_p} \sum_{j=1}^{N_p} \sum_{k=1}^{N_p} \langle \exp[-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)] \rangle \quad (1.61)$$

Puede verse de la definición de $S(q)$ de la ec. anterior que éste sólo depende de las posiciones de las partículas, de modo que en sistemas diluidos donde las partículas están alejadas entre sí y los efectos de interferencia se desprecian, $S(q) = 1$ y se deriva la ec.(1.55). En general el factor de estructura se relaciona con la llamada función distribución radial $g_1(r)$ mediante:

$$S(q) = 1 + 4\pi \frac{N_p}{V_s} \int_0^{\infty} [g_1(r) - 1] \cdot r^2 \frac{\text{sen}(qr)}{qr} dr \quad (1.62)$$

La función $g_1(r)$ de la ec.(1.62) es la magnitud más importante que describe la microestructura de un sistema correlacionado. Para poder efectuar su cálculo es conveniente definir la denominada función de correlación total $h(r_{12}) = g_1(r_{12}) - 1$ para medir la desviación de la función distribución del par 1,2 debido a la influencia de la partícula 1 sobre la partícula 2 a una distancia r_{12} . Ornstein y Zernicke (1914) propusieron que $h(r)$ consistiera de una correlación directa entre las partículas 1 y 2 y un término indirecto mediante el cual la correlación se transfiere a todas las partículas vecinas. Como resultado se desarrolló la ec.(1.63), denominada ecuación de Ornstein-Zernicke.

$$h(r) = c(r) + \rho_N \int h(-r') c(r - r') dr' \quad (1.63)$$

donde $c(r)$ es la función de correlación directa y $\rho_N = \frac{N_p}{V_0}$ es la densidad de número de partículas.

Para la resolución de la ec. anterior, se necesita una relación de aproximación y un potencial de par dado. En particular, en los modelos que se estudiarán en la sección siguiente, la relación de aproximación empleada es la de Percus-Yevick (Percus y Yevick, 1958) y el potencial de par es el correspondiente a las llamadas “*esferas duras*”.

Las “*esferas duras*” constituyen un modelo de representación de las partículas tal que son definidas simplemente como esferas impenetrables que no pueden superponerse en el espacio. Ellas copian la fuerte repulsión que experimentan moléculas esféricas a distancias muy cercanas.

Como resultado de la aproximación de Percus-Yevick, se obtiene una expresión útil para $c(r)$ a saber:

$$c(r) \approx \left[\exp\left(\frac{-\phi_p(r)}{k_b T} - 1\right) \right] \exp\left(\frac{\phi_p(r)}{k_b T}\right) g(r), \quad (1.64)$$

donde k_b es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y $\phi_p(r)$ es el potencial del par elegido. Para el caso de “*esferas duras*”, Wertheim (1963) y Thiele (1963)

mostraron que la ec.(1.64) lleva a una solución exacta de forma cerrada. Para distancias mayores al radio de la “esfera dura” ($r > R_{HS}$), $\phi_p(r) = 0$ y $c(r) = 0$, mientras que para $r < 2R_{HS}$, $c(r)$ tiene solución de forma polinómica:

$$c(r) = -(\alpha + \beta s + \delta s^3), \quad (1.65)$$

$$\text{donde } \alpha = \frac{(1+2p_{HS})^2}{(1-p_{HS})^4}, \quad \beta = -6p_{HS} \frac{\left(1 + \frac{p_{HS}}{2}\right)^2}{(1-p_{HS})^4}, \quad \delta = \frac{p_{HS}(1+2p_{HS})^2}{2(1-p_{HS})^4}$$

$$\text{y } s = r/2R_{HS}$$

con p_{HS} como la fracción de volumen de partículas en la muestra, $p_{HS} = \rho_N \frac{4}{3} \pi R_{HS}^3$.

Combinando la transformada de Fourier de la ec. (1.63) con la expresión del factor de estructura de la ec.(1.62) se puede llegar a una expresión cerrada para $S(q)$:

$$S(q) = \frac{1}{1 - \rho_N \tilde{c}(q)} \quad (1.66)$$

donde $\tilde{c}(q)$ es la transformada de Fourier de $c(r)$ de la ec.(1.65) dada por

$$\tilde{c}(q) = -4\pi \int_0^{2R_{HS}} (\alpha + \beta s + \delta s^3) \frac{\text{sen}(u)}{u} r^2 dr \quad (1.67)$$

$$\text{con } u = 2qR_{HS}$$

En particular, cuando la integral de la ec. (1.67) es evaluada y reemplazada en la ec.(1.66) se obtiene (Kinning y Thomas, 1984):

$$\rho_N \tilde{c}(q) = 24p_{HS} \left[\frac{(\alpha + \beta + \delta)}{u^2} \cos u - \frac{(\alpha + 2\beta + 4\delta)}{u^3} \text{sen} u - \frac{2(\beta + 6\delta)}{u^4} \cos u + \frac{2\beta}{u^4} + \frac{24\delta}{u^5} \text{sen} u + \frac{24\delta}{u^6} (\cos u - 1) \right] \quad (1.68)$$

4.2.2.2. PARTÍCULAS DISTINTAS

Si se pretende generalizar la ec. (1.60) de la STDDL para una mezcla de N_t diferentes tipos de partículas esféricamente simétricas puede realizarse en términos de factores de estructura parciales S_{jk} , como:

$$\frac{dC_{sca}(q)}{d\Omega} = N_p \sum_{j=1}^{N_t} \sum_{k=1}^{N_t} b_j(q) b_k(q) S_{jk}(q) \quad (1.69)$$

donde

$$S_{jk} = \frac{1}{N_p} \left\langle \sum_{l=1}^{N_{pj}} \sum_{m=1}^{N_{pk}} \left\langle \exp[-iq \cdot (r_{lj} - r_{mk})] \right\rangle \right\rangle \quad (1.70)$$

En la ec.(1.70) N_{pj} y N_{pk} son respectivamente el número de partículas de tipo j y de tipo k mientras que los factores de estructura parciales pueden calcularse explícitamente bajo el esquema matricial desarrollado por Vrij que se verá en la ec.(1.74) de la sección siguiente.

Además es posible definir un *factor de estructura efectivo*, $S^{eff}(q)$, si la STDDL de la ec.(1.69) es escrita de modo semejante al del caso monodisperso de la ec.(1.60)

$$\frac{dC_{sca}(q)}{d\Omega} = N_p \overline{b^2(q)} S^{eff}(q) \quad (1.71)$$

donde

$$\overline{b^2(q)} = \sum_{j=1}^{N_t} \frac{N_{pj}}{N_p} [b_j(q)]^2 \quad \text{y}$$

$$S^{eff}(q) = \frac{1}{\overline{b(q)}^2} \sum_{j=1}^{N_t} \sum_{k=1}^{N_t} b_j(q) b_k(q) S_{jk}(q)$$

Sin embargo, el factor de estructura efectivo de la ec.(1.71) ya no es más una cantidad con sentido físico ya que depende no sólo de las posiciones de las partículas sino también de los factores de forma de las mismas, $[b_j(q)]^2$.

4.2.2.2.1. MODELO EXACTO

Para una mezcla de partículas de diferentes tamaños con interacciones entre partículas esféricamente simétricas, Vrij (1978, 1979) obtuvo la solución completa para la STDDL por unidad de volumen de muestra de la ec. (1.72) (también definida como cociente de Rayleigh) bajo la aproximación Percus-Yevick para “esferas duras”.

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} \equiv \frac{1}{V_0} \frac{dC_{sca}(q)}{d\Omega} \quad (1.72)$$

El modelo descrito de Vrij tuvo como una de las principales motivaciones el estudio de la distorsión del factor de estructura -originalmente definido para sistemas monodispersos- causada por la variación en el tamaño de las partículas presentes. La idea de Vrij comienza por expresar el cociente de Rayleigh para una mezcla de partículas de N_t distintos tipos (tamaños) en una forma similar a la de la ec. (1.69), dividiéndola en dos partes como se observa en la ec.(1.73). Los sumandos de la misma son llamados la parte incoherente y la parte coherente respectivamente.

$$\begin{aligned} \frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = & \sum_{i=1}^{N_t} f_i^2 \rho_{N_i} \left(\langle b_i^2 \rangle_\alpha - \langle b_i \rangle_\alpha^2 \right) + \\ & \sum_{j=1}^{N_t} \sum_{k=1}^{N_t} f_j f_k \langle b_j \rangle_\alpha \langle b_k \rangle_\alpha \sqrt{\rho_{N_j} \rho_{N_k}} \left[\delta_{jk} + H_{jk}(q) \right] \end{aligned} \quad (1.73)$$

donde $f_i = \frac{\sqrt{2\pi} m_0}{\lambda_0^2} \left(\frac{\partial n_0}{\partial \rho_{N_i}} \right)$ es la amplitud de dispersión de luz para ángulo cero para las

partículas de tipo i , $\rho_{N_i} = \frac{N_{p_i}}{V_0}$ es la densidad de número de partículas de tipo i ,

$\langle b_i \rangle_\alpha$ indica el promedio angular de la longitud de dispersión de luz de las partículas de tipo i y la expresión $\delta_{jk} + H_{jk}(q)$ corresponde al factor de estructura parcial $S_{jk}(q)$ de la ec.(1.70) y δ_{jk} es la delta de Kronecker ($\delta_{jk} = 1$ para $i = j$ y $\delta_{jk} = 0$ para $i \neq j$). El factor de estructura parcial se calcula en una forma matricial de la ec.(1.62) como

$$S_{jk}(q) = \delta_{jk} + H_{jk}(q) = \delta_{jk} + 4\pi \sqrt{\rho_{N_j} \rho_{N_k}} \left[\int_0^\infty r^2 h_{jk}(r) \frac{\text{sen}(qr)}{qr} dr \right] \quad (1.74)$$

Es posible considerar la representación de $\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega}$ empleando $\mathbf{C}(q)$, la matriz con las transformadas de Fourier de la función de correlación directa $c(r)$ entre los distintos tipos de partículas. Para ello podemos relacionar matricialmente los elementos $H_{jk}(q)$ con los correspondientes $C_{jk}(q)$ a través de:

$$[\mathbf{I} + \mathbf{H}(q)][\mathbf{I} + \mathbf{H}(q)] = \mathbf{I}, \quad (1.75)$$

donde $\mathbf{H}(q)$ y $\mathbf{C}(q)$ son matrices $N_t \times N_t$ con elementos $H_{jk}(q)$ definidos de acuerdo a la ec.(1.74) y $C_{jk}(q)$ por una ecuación equivalente donde los elementos $h_{jk}(r)$ son reemplazados por $c_{jk}(r)$; y la matriz \mathbf{I} representa la matriz identidad de $N_t \times N_t$.

Luego de la ec.(1.75) se pueden expresar los factores de estructura parciales como:

$$S_{jk}(q) = [\mathbf{I} - \mathbf{C}(q)]^{-1} = [\Delta(q)]^{-1} |\mathbf{I} - \mathbf{C}(q)|^{kj} \quad (1.76)$$

donde $[\Delta(q)]$ es el determinante de $\mathbf{I} - \mathbf{C}(q)$ y $|\mathbf{I} - \mathbf{C}(q)|^{kj}$ es el cofactor del elemento $\delta_{ki} - C_{kj}(q)$ de dicho determinante.

Finalmente, Vrij expresa la parte coherente del cociente de Rayleigh como:

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = -D_f(q)\Delta(q)^{-1} \quad (1.77)$$

con $D_f(q)$ como el determinante $D_f(q) = \begin{vmatrix} 0 & f_k \langle \mathbf{B}_k \rangle \sqrt{\rho_{Nk}} \\ f_j \langle \mathbf{B}_j \rangle \sqrt{\rho_{Nj}} & \delta_{jk} - C_{jk}(q) \end{vmatrix}$

El trabajo de Vrij describe las interacciones en términos de las denominadas funciones Q de Baxter (1970) considerando que las mismas tienen una estructura matemática más simple que las magnitudes $c(r)$ y $h(r)$ definidas en la sección anterior. El propio Baxter había probado que para funciones de correlación directa $c_{jk}(r)$ con un rango finito, definiendo un determinado conjunto de parámetros de rango (correspondientes a los diámetros de las “esferas duras”) $D_{HS11}, \dots, D_{HSNN}$ y otros asociados $D_{HSjk} = \frac{1}{2}(D_{HSjj} + D_{HSkk})$ y $s_{HSjk} = \frac{1}{2}(D_{HSjj} - D_{HSkk})$, $c_{jk}(r) = 0$, para $r > D_{HSjk}$.

Con estos parámetros es ahora posible definir las funciones $q_{jk}(r)$ en la aproximación de Percus-Yevick de la sección anterior como

$$q_{jk}(r) = \frac{1}{2} a_{HSj} (r^2 - D_{HSjk}^2) + b_{HSj} (r - D_{HSjk}) \quad (1.78)$$

para $s_{HSjk} < r < D_{HSjk}$,

donde $a_{HSj} = (1 - \zeta_3)^{-2} (1 - \zeta_3 + 3\zeta_2 D_{HSjj})$, $b_{HSj} = -\frac{3}{2} D_{HSjj}^2 (1 - \zeta_3)^{-2} \zeta_2$ y

$$\zeta_i = \frac{\pi}{6} \sum_{j=1}^{N_i} \rho_{Nj} D_{HSjj}^i$$

Entonces el factor de la ec.(1.75), $\mathbf{I} - \mathbf{C}(q)$, es expresado en función de la matriz $\mathbf{Q}(q)$ compuesta por las transformadas de Fourier de las funciones $q_{jk}(r)$ de la ec.(1.78) como se ve en la ec.(1.79)

$$\mathbf{I} - \mathbf{C}(q) = \mathbf{Q}^T(-q)\mathbf{Q}(q), \quad (1.79)$$

donde los elementos de $\mathbf{Q}(q)$ están dados por

$$Q_{jk}(q) = \delta_{jk} - 2\pi \sqrt{\rho_{Nj} \rho_{Nk}} \int_{s_{jk}}^{d_{jk}} q_{jk}(r) e^{iqr} dr$$

En un análisis minucioso se puede llegar a la cuenta de que la solución de Vrij para “esferas duras” consiste en expresar el producto de la ec.(1.77) en momentos de múltiple orden de ciertos parámetros y funciones de los diámetros de las “esferas duras”. En este sentido, después de un arduo trabajo algebraico Vrij concluye desarrollando los determinantes del producto de la ec.(1.77) obteniendo

$$\begin{aligned} -\frac{\pi}{6} \left(1 - \langle D_{HS}^3 \rangle\right)^4 D_f(q) &= \langle b(q)^2 \rangle T_1 T_1^* + \langle D_{HS}^6 \nu^2 \rangle T_2 T_2^* + 9 \langle D_{HS}^4 \psi^2 \rangle T_3 T_3^* \\ &+ \langle b(q) D_{HS}^3 \nu \rangle (T_1 T_2^* + T_1^* T_2) + 3 \langle b(q) D_{HS}^2 \psi \rangle (T_1 T_3^* + T_1^* T_3) \\ &+ 3 \langle D_{HS}^5 \nu \psi \rangle (T_2 T_3^* + T_2^* T_3) \end{aligned} \quad (1.80)$$

$$\Delta(q) = \frac{1}{\left(1 - \langle D_{HS}^3 \rangle\right)^4} (F_{11} F_{22} - F_{12} F_{21}) (F_{11}^* F_{22}^* - F_{12}^* F_{21}^*) \quad (1.81)$$

con

$$\begin{aligned} T_1(q) &= F_{11} F_{22} - F_{12} F_{21} \\ T_2(q) &= F_{21} \langle D_{HS} b(q) e^{iX} \rangle - F_{22} \langle b(q) e^{iX} \rangle \\ T_3(q) &= F_{12} \langle b(q) e^{iX} \rangle - F_{11} \langle D_{HS} b(q) e^{iX} \rangle \end{aligned} \quad (1.82)$$

$$\begin{aligned} F_{11}(q) &= 1 - \langle D_{HS}^3 \rangle + \langle D_{HS} \nu e^{iX} \rangle \\ F_{12}(q) &= \langle D_{HS}^4 \nu e^{iX} \rangle \\ F_{22}(q) &= 1 - \langle D_{HS}^3 \rangle + 3 \langle D_{HS}^3 \psi e^{iX} \rangle \\ F_{21}(q) &= \frac{1}{2} \left(1 - \langle D_{HS}^3 \rangle\right) i q - 3 \langle D_{HS}^2 \rangle + 3 \langle D_{HS}^2 \psi e^{iX} \rangle \end{aligned} \quad (1.83)$$

$$\begin{aligned} D_{HS} &= 2R_{HS} \\ X &= qR_{HS} \end{aligned} \quad (1.84)$$

$$\begin{aligned} \psi &= \frac{\text{sen } X}{X} \\ \nu &= \frac{3}{X^3} (\text{sen } X - X \cos X) \end{aligned} \quad (1.85)$$

donde R_{HS} es el radio de las “*esferas duras*” que debería expresarse como una función conocida del radio R de las partículas esféricas y los términos que aparecen entre corchetes de la forma $\langle A_1 A_2 \dots A_n \rangle = \frac{\pi}{6} \sum_{i=1}^{N_t} \rho_{N_i} A_1^{(i)} A_2^{(i)} \dots A_n^{(i)}$ donde $A_j^{(i)}$ es el valor de la función A_j evaluada para el tamaño de las partículas de tamaño i -ésimo, con ρ_{N_i} como la densidad del número de partículas de tamaño i -ésimo que aparece en la ec.(1.73) y N_t es el número de distintos tamaños de partículas en el sistema.

Por otro lado, la concentración de partículas η puede calcularse indirectamente como

$$\eta = \frac{4\pi}{3} \sum_{i=1}^{N_t} \rho_{N_i} (R_i)^3 = \frac{4\pi}{3V_s} \sum_{i=1}^{N_t} N_{p_i} (R_i)^3, \quad (1.86)$$

donde N_{p_i} es el número de esferas de radio i , R_i es el radio de esferas de radio i y V_0 es el volumen total del sistema. De modo análogo se puede establecer la concentración η_{HS} de “*esferas duras*” como

$$\eta_{HS} = \frac{4\pi}{3} \sum_{i=1}^{N_t} \rho_{N_i} (R_{HS_i})^3 = \frac{4\pi}{3V} \sum_{i=1}^{N_t} N_{p_i} (R_{HS_i})^3 \quad (1.87)$$

donde ahora R_{HS_i} es el radio de las “*esferas duras*” de radio i

Un aspecto importante al emplear “*esferas duras*” como modelo de representación de las partículas es que éstas últimas quedan descritas como si tuvieran una doble capa. Por un lado, el efecto de interferencia entre ellas manifestada a través del factor de estructura hace uso de un radio R_{HS} de interacción que puede diferir del radio de las propias partículas esféricas con el que actúan en el factor de forma.

Blum y Stell (1979) extendieron la solución de Vrij para mezclas con un número infinito de tamaños de “*esferas duras*” y consideraron también la solución sobre el modelo de “*esferas duras permeables*”, caso donde ahora existe probabilidad de interpenetración entre las partículas.

4.2.2.2.2. MODELOS APROXIMADOS

El Modelo de Mezclas Finitas (MMF) de Vrij expresa al cociente de Rayleigh (y por lo tanto de la intensidad de luz dispersada) como una dependencia no lineal respecto de la distribución de los radios y la fracción de volumen de las partículas. Como consecuencia de esta alinealidad varios autores han buscado simplificaciones en las soluciones que permitan incluir la distribución de las partículas de modo lineal. Como consecuencia, varios modelos han sido propuestos para aproximar este modelo. Los principales son la *aproximación de desacoplamiento* y la *aproximación local monodispersa*.

APROXIMACIÓN DE DESACOPLAMIENTO

Para sistemas con polidispersidades bajas, aparece el llamado *aproximación de desacoplamiento* desarrollado por Kotlarchyck y Chen (1983) que considera que las interacciones entre partículas son independientes del tamaño. En este caso, la SCDS suponiendo nuevamente partículas esféricas puede escribirse como el de un sistema monodisperso como:

$$\frac{dC_{sca}(q)}{d\Omega} = P'(q)S'(q) = P'(q)[1 + \beta_0(q)(S(q) + 1)] \quad (1.88)$$

$$\text{donde } \beta_0(q) = \frac{\langle b(q) \rangle^2}{\langle b(q)^2 \rangle} = \frac{\left(\int_0^\infty D_N(R)b(q,R)dR \right)^2}{\int_0^\infty D_N(R)b(q,R)^2 dR}$$

$$\text{y } P'(q) = \langle b(q)^2 \rangle = \int_0^\infty D_N(R)b(q,R)^2 dR$$

Cabe destacar que $S(q)$ en la ec.(1.88) puede calcularse a través del promedio de tamaños de partículas dado por $\left(\int_0^\infty D_N(R)R^3 dR / \int_0^\infty D_N(R)dR \right)^{1/3}$.

APROXIMACIÓN LOCAL MONODISPERSA

Este modelo desarrollado por Pedersen (1993) considera la intensidad de luz dispersada como la originada a partir de un sistema en el cual el tamaño de las partículas varía lentamente con la posición en el sistema, de modo que cada partícula se encuentra rodeada por partículas del mismo tamaño. Por este motivo se le da el nombre de “Aproximación Local Monodispersa” (ALM)

El modelo puede deducirse a partir de la expresión de la STDDL para N_p partículas de Nt distintos tamaños en concentraciones en las que las interacciones entre partículas son de importancia. En estas condiciones tenemos la ec. (1.69)

$$\frac{dC_{sca}(q)}{d\Omega} = N_p \sum_{j=1}^{N_t} \sum_{k=1}^{N_t} b_j(q)b_k(q)S_{jk}(q) \quad (1.89)$$

donde la idea es reemplazar los términos $S_{jk}(q)$ por un factor de estructura modificado $S(q, R_{HS})$, obtenido a partir del caso monodisperso dado por las ecuaciones (1.66) y (1.68), donde la nueva variable R_{HS} es el radio de interacción de las “esferas duras”. Si las partículas interactúan con sus propios radios luego $R = R_{HS}$, mientras que en forma más general R y R_{HS} pueden relacionarse mediante $R_{HS} = CR$ o $R_{HS} = R + \Delta R$ de

acuerdo a las características del sistema (Pedersen, 1994). El factor de estructura $S(q, R_{HS})$ resulta:

$$S(q, R_{HS}) = \frac{1}{1 + 24p_{HS} \frac{G(R_{HS}q)}{R_{HS}q}} \quad (1.90)$$

donde p_{HS} es la fracción efectiva de volumen que carece de sentido físico y se considera un parámetro independiente de R_{HS} a diferencia del parámetro η_{HS} definido en el MMF de la ec.(1.82) y

$$G(R_{HS}q) = \alpha \frac{(\text{sen}(R_{HS}q) - R_{HS}q \cos(R_{HS}q))}{(R_{HS}q)^2} +$$

$$\beta \frac{\left[2R_{HS}q \text{sen}(R_{HS}q) + \left(2 - (R_{HS}q)^2 \right) \cos(R_{HS}q) - 2 \right]}{(R_{HS}q)^3} - \gamma \frac{(R_{HS}q)^4 \cos(R_{HS}q)}{(R_{HS}q)^3} +$$

$$\gamma \frac{\left\{ 4 \left[\left(3(R_{HS}q)^2 - 6 \right) \cos(R_{HS}q) + \left((R_{HS}q)^3 - 6R_{HS}q \right) \text{sen}(R_{HS}q) + 6 \right] \right\}}{(R_{HS}q)^3}$$

$$\text{con } \alpha = \frac{(1 + 2p_{HS})^2}{(1 - p_{HS})^4}, \quad \beta = -6p_{HS} \frac{(1 + \frac{p_{HS}}{2})^2}{(1 - p_{HS})^4}, \quad \delta = \frac{p_{HS}(1 + 2p_{HS})^2}{2(1 - p_{HS})^4}$$

Entonces para el modelo ALM, la STDDL es aproximada por el de subsistemas pesados por la distribución de tamaños de partículas y realizando un cambio a variables continuas la ec. (1.89) resulta en:

$$\frac{dC_{sca}(q)}{d\Omega} = \Delta\rho^2 \left[\int_0^\infty D(R) \left(\frac{4\pi}{3} R^3 \right)^2 P(q, R) S(q, R_{HS}) dR \right] \quad (1.91)$$

donde $D(R)$ es la distribución continua en número para los distintos radios de partículas y $P(q, R)$ es nuevamente el factor de forma de una partícula esférica de la ec.(1.57) donde R es ahora una variable continua

Es interesante observar que para los sistemas diluídos en que la interacción entre partículas es despreciable, $S(q, R_{HS}) \approx 1$ y la ec.(1.91) se transforma en la ec.(1.59) mostrada anteriormente

El modelo ALM, que será exhaustivamente empleado en la sección de aplicaciones del próximo capítulo, es un modelo de amplio uso para sistemas con mayores polidispersidades y altas concentraciones que el de la *aproximación de desacoplamiento*

CAPITULO 2

PROBLEMA INVERSO

PRIMERA PARTE.

CONCEPTOS GENERALES Y TECNICAS DE RESOLUCIÓN

1. EL PROBLEMA INVERSO

En el capítulo anterior se analizó el problema de generar o simular mediciones de intensidad de luz a través de modelos de diversa complejidad, lo que se identificó como el problema directo. En este capítulo, se desarrollará el problema inverso que se refiere al uso de resultados de ciertas mediciones para poder inferir los parámetros o funciones que definen el modelo empleado. Existen numerosos ejemplos aplicados en ciencia e ingeniería que se representan como problemas inversos que incluyen problemas de tomografía (Gonatas y col., 1995, Markel y Schotland, 2001), geofísica (Snieder y Trampert, 1999), transferencia de calor (Alifanov, 1994, Osizik y Orlande, 2000) entre muchos otros.

Para poder plantear un problema directo o inverso es necesario relacionar los parámetros de un sistema con las observaciones del mismo. En este sentido, suponiendo conocidas las leyes físicas que gobiernan al sistema es posible definir una función F que relacione los parámetros m con los datos experimentales d de acuerdo a la forma general de la ec. (2.1):

$$F(m) = d. \quad (2.1)$$

Bajo esta estructura, el problema directo consiste en hallar los datos d dado los parámetros m del modelo mientras que el problema inverso busca obtener una estimación de m a partir de d .

Los ejemplos que pueden expresarse de acuerdo a la formulación de la ec.(2.1) pueden ser de naturaleza continua o discreta. Los datos d pueden ser una función continua de determinadas variables o un conjunto de observaciones discretas. Del mismo modo, m puede ser una función continua o un simple conjunto de valores. F puede tomar muchas formas: cuando se trabaja con m y d como funciones continuas, F se refiere a un operador; mientras que si m y d son de forma vectorial, F representa una función. En sistemas continuos el operador F puede tomar varias formas tales como ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO), ecuaciones integrales (EI) o ecuaciones en derivadas parciales (EDP) entre otros.

Por otro lado, en la mayoría de los casos, lo que se desea es obtener un número finito N de parámetros que definan el modelo. Estos parámetros pueden representar directamente una magnitud física o bien coeficientes o constantes de una relación funcional. Si a esto le sumamos que en la práctica, se requiere el uso de un número finito de datos experimentales, los problemas inversos resultantes son de naturaleza discreta. En este caso la ec. (2.1) puede ser escrita en general como un sistema de ecuaciones no lineales y el problema planteado queda definido como una estimación paramétrica no lineal. A partir de ahora se hará uso de una descripción del modelo en términos de parámetros sin pérdida de generalidad teniendo en cuenta que al discretizar el problema, todas las incógnitas del modelo quedan expresadas en función de una cantidad finita de parámetros.

En particular, cuando se trabaja con modelos continuos y lineales que cumplen con las propiedades de superposición y escalado de las ecs. (2.2) y (2.3), F puede expresarse como un operador lineal integral y de esta forma es posible llevar la ec. (2.1) a la forma de la ec.(2.4)

$$F(m_1 + m_2) = F(m_1) + F(m_2) \quad (2.2)$$

$$F(\lambda m) = \lambda F(m) \quad (2.3)$$

$$d(y) = \int_a^b K_f(x, y)m(x)dx \quad (2.4)$$

donde la función $K_f(x, y)$ es llamada el kernel de la ecuación integral.

Las ecuaciones de la forma de (2.4) donde el término que se desea estimar es $m(x)$ se llaman ecuaciones integrales de Fredholm de primer tipo. Las mismas son discretizadas empleando alguna de las llamadas reglas de cuadratura (regla del punto medio, regla trapezoidal, regla de Simpson, entre otros).

Cuando se trabaja con modelos lineales discretos o modelos lineales continuos discretizados, el problema resultante es un sistema algebraico de ecuaciones lineales (problema de estimación paramétrica lineal). En este caso, la ec. (2.1) puede expresarse en forma matricial como

$$\mathbf{F} \cdot \mathbf{m} = \mathbf{d} \quad (2.5)$$

donde $\mathbf{F} \in \mathcal{R}^{M \times N}$, $\mathbf{m} \in \mathcal{R}^N$ y $\mathbf{d} \in \mathcal{R}^M$

La relación entre el número de parámetros N que define el modelo y el número de mediciones M permite una clasificación en distintos tipos de problemas inversos.

El problema es subdeterminado si el número de incógnitas N excede el número de mediciones M . En este caso, si el sistema es compatible tendrá infinitas soluciones. Sin embargo el caso recíproco no es necesariamente verdadero, es decir problemas con $M = N$ (determinado unívocamente) o $M > N$ (sobredeterminado) pueden llegar a ser en realidad también subdeterminados debido a que mediciones interrelacionadas no contribuyen con más información. Es necesario entonces analizar el número de filas o columnas linealmente independientes de la matriz del sistema \mathbf{F} , a través de su rango $rg(\mathbf{F}) \leq \min(M, N)$. Para el caso en que $M \geq N$ y $rg(\mathbf{F}) = \min(M, N)$, el problema tendrá solución única dada por

$$\mathbf{m} = (\mathbf{F}^T \mathbf{F})^{-1} \mathbf{F}^T \mathbf{d} \quad (2.6)$$

Sin embargo en la práctica, existen errores que afectan la resolución del problema inverso. Básicamente existen dos fuentes de errores: los errores de los datos \mathbf{d} debido al ruido siempre presente en las mediciones y los errores en el modelo supuesto, usado para el cálculo de \mathbf{F} , que no reflejan de manera exacta el fenómeno estudiado. Dichos errores en los datos y en el modelo se combinan y se magnifican en la inversión de la ec. (2.5). Tomemos en cuenta sólo los errores en los datos por ahora. Éstos pueden considerarse transformando la ec. (2.5) en la ec. (2.7) con el agregado de un término de error $\boldsymbol{\varepsilon}$

$$\mathbf{F} \cdot \mathbf{m} + \boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{d} \quad (2.7)$$

Un concepto muy importante es que en los problemas reales, la resolución de un problema inverso consiste en realidad de dos pasos (fig. 2.1):

Primero, a partir de los datos \mathbf{d} se obtiene un conjunto de parámetros estimado $\hat{\mathbf{m}}$ en lo que constituye un problema de estimación. Pero además de estimar el conjunto de parámetros $\hat{\mathbf{m}}$ que sea consistente con los datos, como segundo paso también es necesario investigar la consistencia de $\hat{\mathbf{m}}$ con el conjunto de parámetros verdaderos. Este es el problema de evaluación del modelo, en el que uno determina qué propiedades del modelo verdadero son recuperadas por el conjunto de parámetros estimados y qué errores incluye el mismo. Es decir, no tiene mucho sentido realizar una interpretación física bajo un modelo sin reconocer el hecho de que el modelo posee errores (Trampert, 1998). En este sentido puede resultar tentador seleccionar modelos con un alto número de parámetros desconocidos que producen un mejor ajuste a los datos \mathbf{d} , sin embargo un mejor ajuste a los datos no implica un mejor modelo. De hecho, siguiendo el criterio de la “navaja” de Ockham, los modelos más simples deben ser favorecidos en su elección, y un modelo con más incógnitas es preferible sólo en el caso en que sus predicciones para múltiples conjuntos de datos sean significativamente más exactas que las de un modelo más simple.

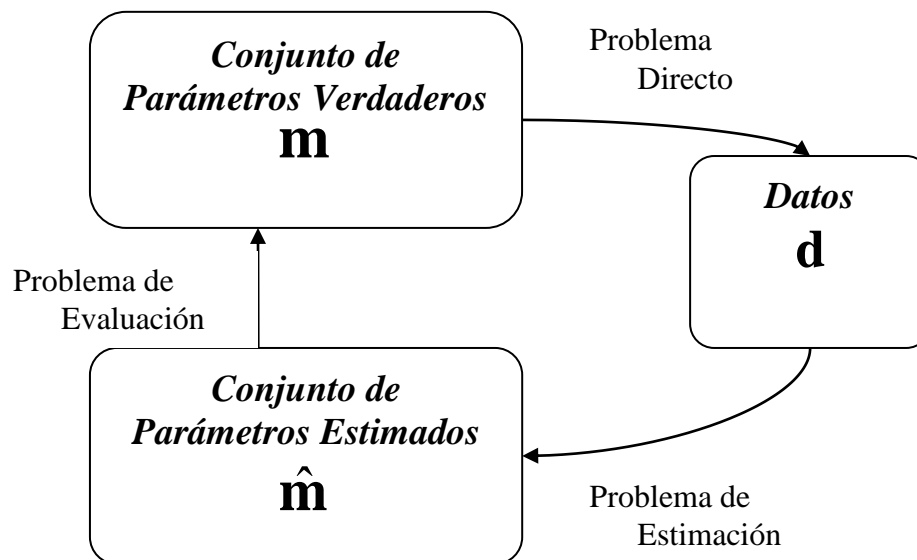


Figura 2.1. Esquema del problema inverso como suma de estimación y evaluación

2. MAL CONDICIONAMIENTO.

Los problemas inversos resultan generalmente mal condicionados o mal planteados. Este mal condicionamiento se expresa como el incumplimiento de alguna de las llamadas condiciones de Hadamard (Hadamard, 1923) que son existencia, unicidad y estabilidad de la solución.

Respecto de la condición de existencia, puede que no haya un modelo que ajuste perfectamente un conjunto de datos dado principalmente si el modelo matemático de la física del sistema es aproximado y/o los datos contienen ruido. Sin embargo, el

incumplimiento en la propiedad de existencia no resulta un obstáculo insuperable en la práctica ya que siempre se puede forzar esta condición extendiendo el espacio de soluciones, aceptando ajustar a los datos en algún sentido aproximado como se verá más adelante.

La existencia de múltiples soluciones es una dificultad mayor. Si un problema presenta varias soluciones surge el inconveniente de decidir cuál de todas las soluciones es la que debemos escoger. Para realizar esta decisión es necesario elegir un criterio que permita decidir la solución de interés si es posible mediante la inclusión de información adicional. La falta de unicidad en la solución se debe principalmente a que en la práctica sólo una cantidad limitada de datos está disponible para reconstruir el modelo.

Finalmente está la condición de estabilidad que es la que a menudo no se cumple. La estabilidad se refiere a que la solución del problema inverso dependa en forma continua de los datos. Esta falta de continuidad en la solución se traduce en que pequeños errores existentes en las mediciones generan grandes errores en el modelo. Una manifestación de esta inestabilidad puede observarse en los problemas inversos lineales discretos a través del llamado número de condición κ de la matriz del sistema. El número de condición está definido como el cociente entre los autovalores o valores singulares s_i con máximo y mínimo valor absoluto, es decir:

$$\kappa = \frac{\max_i |s_i|}{\min_i |s_i|} \quad (2.8)$$

El número de condición está relacionado con la invertibilidad de una matriz. En este sentido, una matriz es no invertible cuando $\kappa = \infty$, y se considera mal condicionada para valores altos de κ ; en estos casos ocurre la magnificación de errores en datos y modelo que comentamos anteriormente. De hecho, en general para un valor de $\kappa = 10^r$, existe una pérdida de r dígitos de exactitud en el proceso numérico debido a la pérdida de precisión en los métodos aritméticos (Cheney y Kincaid, 2007). Cuantitativamente, esta magnificación del ruido numérico en algoritmos de computadora con doble precisión ocurre cuando κ es del orden de 10^{12} . Sin embargo, el número de condición para prevenir la amplificación del ruido en los datos es significativamente menor y está relacionado con el nivel de ruido en las mediciones. El número de valores singulares entre el máximo de éstos y el de menor valor absoluto aceptable es una medida de la cantidad de información disponible. Es importante destacar que aunque el número de condición se define estrictamente para matrices cuadradas, su uso se puede extender a todo tipo de matrices ya que como veremos en la siguiente sección para el caso de \mathbf{F} no cuadrada el cálculo se puede aplicar a $\mathbf{F}^T \mathbf{F}$ o $\mathbf{F} \mathbf{F}^T$. Por esta razón mencionaremos en muchos casos, el mal condicionamiento de la matriz \mathbf{F} en general sin considerar el orden de la matriz en cuestión.

3. TÉCNICAS DE RESOLUCIÓN

Una vez que hemos caracterizado a los problemas inversos y las diferentes formas que pueden presentar, analizaremos distintas técnicas que pueden ser usadas en la resolución de los mismos. Comenzamos por la resolución de problemas inversos lineales debido a tratarse de los más básicos y difundidos en el uso.

3.1. PROBLEMAS INVERSOS LINEALES

3.1.1. INVERSA GENERALIZADA

La primera posibilidad que se plantea en la resolución de un problema inverso es la de construir un operador que mapee los datos en los parámetros estimados (Tarantola, 1987; Parker, 1994). Sin importar el estimador que se elija, el mapeo lineal más general de los datos \mathbf{d} al conjunto de parámetros estimado $\hat{\mathbf{m}}$ puede escribirse en su forma matricial como:

$$\hat{\mathbf{m}} = \mathbf{F}^{-g} \mathbf{d} \quad (2.9)$$

donde \mathbf{F}^{-g} es llamada *inversa generalizada* de la matriz \mathbf{F} . Como \mathbf{F} es generalmente no cuadrada y por lo tanto su inversa formal no existe, los productos $\mathbf{F}^{-g} \mathbf{F}$ y $\mathbf{F} \mathbf{F}^{-g}$ no son necesariamente iguales a la matriz identidad. Los valores de los datos ajustados $\hat{\mathbf{d}}$ surgen de considerar como entrada a los parámetros de $\hat{\mathbf{m}}$ es decir:

$$\hat{\mathbf{d}} = \mathbf{F} \hat{\mathbf{m}} \quad (2.10)$$

donde si reemplazamos $\hat{\mathbf{m}}$ de la ec. (2.9) obtenemos:

$$\hat{\mathbf{d}} = \mathbf{F} \mathbf{F}^{-g} \mathbf{d} \quad (2.11)$$

En esta ecuación resultante aparece la denominada *matriz de resolución de datos* $\mathbf{D} = \mathbf{F} \mathbf{F}^{-g}$ cuya traza (la suma de sus elementos de la diagonal) es un indicador del número de incógnitas que pueden ser resueltas. Una forma de ver la importancia de la matriz de resolución de datos es analizando los errores de ajuste en los datos, \mathbf{e} , denominados *residuos*. Su norma $|\mathbf{e}|$ se define a partir de:

$$|\mathbf{e}|^2 = \mathbf{e}^T \mathbf{e} = (\mathbf{d} - \mathbf{F} \hat{\mathbf{m}})^T (\mathbf{d} - \mathbf{F} \hat{\mathbf{m}}). \quad (2.12)$$

Si combinamos la ec.(2.12) con las ecs. (2.10) y (2.11) se obtiene:

$$|\mathbf{e}|^2 = \left[(\mathbf{I} - \mathbf{F} \mathbf{F}^{-g}) \mathbf{d} \right]^T \left[(\mathbf{I} - \mathbf{F} \mathbf{F}^{-g}) \mathbf{d} \right] = [(\mathbf{I} - \mathbf{D}) \mathbf{d}]^T [(\mathbf{I} - \mathbf{D}) \mathbf{d}] \quad (2.13)$$

donde se puede apreciar que la norma de los residuos se anula cuando $\mathbf{D} = \mathbf{I}$ y se incrementa a medida que \mathbf{D} se desvía de la matriz identidad \mathbf{I} .

Por otro lado, la relación entre el conjunto de parámetros verdadero y el estimado puede obtenerse de reemplazar la ec.(2.7) en la ec. (2.9):

$$\hat{\mathbf{m}} = \mathbf{F}^{-g} (\mathbf{F} \mathbf{m} + \boldsymbol{\varepsilon}) = \mathbf{F}^{-g} \mathbf{F} \mathbf{m} + \mathbf{F}^{-g} \boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{m} + (\mathbf{F}^{-g} \mathbf{F} - \mathbf{I}) \mathbf{m} + \mathbf{F}^{-g} \boldsymbol{\varepsilon} \quad (2.14)$$

En este caso se define $\mathbf{G} = \mathbf{F}^{-g}\mathbf{F}$, la llamada *matriz de resolución del modelo*.

El término $(\mathbf{F}^{-g}\mathbf{F} - \mathbf{I})\mathbf{m}$ describe el hecho de que las componentes del vector de parámetros estimado son combinaciones lineales de diferentes componentes del vector de parámetros verdadero. De modo análogo que con la matriz \mathbf{D} , cuando los parámetros del modelo son resueltos perfectamente, la matriz $\mathbf{G} = \mathbf{I}$.

3.1.2. LA DESCOMPOSICION EN VALORES SINGULARES (SVD)

Para profundizar la discusión de las matrices mal condicionadas de un problema inverso se requiere analizar la denominada descomposición en valores singulares (o SVD por sus siglas en inglés).

Además de su uso en el cálculo del número de condición κ de la ec. (2.8), la distribución de los valores singulares permite clasificar el mal condicionamiento de la matriz \mathbf{F} en dos tipos para decidir el consiguiente tratamiento numérico a realizar: problemas de rango deficiente y problemas discretos mal condicionados.

El primer tipo de problemas se caracteriza por una brecha bien determinada entre valores singulares que indica que la matriz \mathbf{F} contiene información prácticamente redundante y la clave en el tratamiento numérico en este caso es extraer la información linealmente independiente para construir un nuevo problema con una matriz bien condicionada.

El segundo tipo de problemas –dentro de los que se encuentran los que abordaremos en la sección de aplicaciones– surge de la discretización de problemas continuos mal condicionados como el de la ecuación integral de Fredholm de primer tipo planteado en la ec. (2.4). En este tipo de problemas los valores singulares de \mathbf{F} , así como las componentes de la SVD de la solución decaen gradualmente a cero. En estos casos no existe una brecha en el espectro de los valores singulares y el objetivo en la resolución de estos problemas será encontrar un balance entre la norma de los residuos y el tamaño de la solución que ajusta tanto los datos con errores como las propiedades esperadas en la solución calculada (Hansen, 1998).

La idea de la descomposición SVD es factorizar la matriz \mathbf{F} en

$$\mathbf{F} = \mathbf{U}\mathbf{S}\mathbf{V}^T \quad (2.15)$$

donde \mathbf{U} es una matriz ortogonal de orden $M \times M$, cuyas columnas son los vectores de la base unitaria que generan el espacio de los datos, \mathcal{R}^M , esto es, los autovectores de $\mathbf{F}\mathbf{F}^T$; \mathbf{V} es una matriz de orden $N \times N$ cuyas columnas son los vectores de la base que generan el espacio del modelo \mathcal{R}^N , esto es, los autovectores de $\mathbf{F}^T\mathbf{F}$. Finalmente \mathbf{S} es una matriz rectangular de orden $M \times N$.

Los elementos en la diagonal de \mathbf{S} corresponden a los denominados valores singulares. Estos valores singulares constituyen las raíces cuadradas positivas de los autovalores de $\mathbf{F}\mathbf{F}^T$ y están ordenados de modo decreciente ($s_1 \geq s_2 \geq \dots \geq s_{\min(M,N)} > 0$) considerando también que algunos pueden ser cero. Si los primeros P valores son distintos de cero, entonces podemos particionar \mathbf{S} como:

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} \mathbf{S}_P & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$$

donde \mathbf{S}_P es una matriz diagonal de $P \times P$ dimensiones compuesta por los valores singulares positivos. Entonces la expansión de \mathbf{F} mediante SVD resulta en su forma compacta como:

$$\mathbf{F} = \mathbf{U}_P \mathbf{S}_P \mathbf{V}_P^T \quad (2.16)$$

donde \mathbf{U}_P y \mathbf{V}_P denotan las matrices formadas por las primeras P columnas de \mathbf{U} y \mathbf{V} respectivamente.

Una aplicación de la SVD permite descomponer de manera simplificada $\mathbf{F}^T \mathbf{F}$ y $\mathbf{F} \mathbf{F}^T$ de acuerdo a las ecs.(2.17) y (2.18).

$$\mathbf{F}^T \mathbf{F} = \mathbf{V}_P \mathbf{S}_P^2 \mathbf{V}_P^T \quad (2.17)$$

$$\mathbf{F} \mathbf{F}^T = \mathbf{U}_P \mathbf{S}_P^2 \mathbf{U}_P^T \quad (2.18)$$

Otra de las aplicaciones importantes de la descomposición en valores singulares es su uso en el cálculo de una inversa generalizada, la denominada *pseudoinversa de Moore-Penrose*, hasta ahora sólo introducida conceptualmente. Esto se debe a que entre sus grandes atributos la descomposición SVD es ideal para cálculos numéricamente estables. La *pseudoinversa de Moore-Penrose* se define como:

$$\mathbf{F}^+ = \mathbf{V}_P \mathbf{S}_P^{-1} \mathbf{U}_P^T \quad (2.19)$$

Usando (2.19), podemos obtener nuevamente una solución para el problema de la ec.(2.5) llegando a

$$\hat{\mathbf{m}} = \mathbf{V}_P \mathbf{S}_P^{-1} \mathbf{U}_P^T \mathbf{d} = \mathbf{F}^+ \mathbf{d} \quad (2.20)$$

3.1.3. SOLUCION DE MINIMOS CUADRADOS

Analicemos el caso más frecuente en los problemas inversos lineales discretos que es el de un sistema con más datos que incógnitas que además seguramente contiene errores por lo que el sistema de la ec.(2.5) es de esperar que sea inconsistente. Por esta razón, como no hay solución exacta la idea es minimizar el error de algún modo. La solución de mínimos cuadrados se encarga de minimizar el cuadrado de la norma $|\mathbf{e}|^2$ de los residuos. Para ello, derivamos la expresión de la ec.(2.12) respecto del vector estimado de parámetros del modelo e igualamos a cero, obteniendo:

$$-\mathbf{F}^T \mathbf{d} - \mathbf{F}^T \mathbf{d} + 2\mathbf{F}^T \mathbf{F} \cdot \hat{\mathbf{m}} = \mathbf{0} \Rightarrow \hat{\mathbf{m}} = (\mathbf{F}^T \mathbf{F})^{-1} \mathbf{F}^T \mathbf{d} \quad (2.21)$$

Dicha expresión, válida cuando $rg(\mathbf{F}) = N$, coincide con la de la ec.(2.6) y es un ejemplo particular de la *inversa generalizada* desarrollada anteriormente. En este caso, las correspondientes matrices de resolución de datos \mathbf{D} , \mathbf{G} y \mathbf{F}^{-g} son:

$$\mathbf{D} = \mathbf{F}(\mathbf{F}^T \mathbf{F})^{-1} \mathbf{F}^T \quad (2.22)$$

$$\mathbf{G} = (\mathbf{F}^T \mathbf{F})^{-1} (\mathbf{F}^T \mathbf{F}) = \mathbf{I} \quad (2.23)$$

$$\mathbf{F}^{-g} = (\mathbf{F}^T \mathbf{F})^{-1} \mathbf{F}^T \quad (2.24)$$

Es importante señalar que la función de optimización del criterio de mínimos cuadrados provee estimaciones de mínima varianza para problemas donde se cumplen ciertos requisitos de su descripción estadística respecto de los parámetros desconocidos del modelo y los errores en las mediciones (Beck y Arnold, 1977). Sin embargo, si los valores de las desviaciones estándar de las mediciones son bastante diferentes, la solución de mínimos cuadrados desarrollada no produce estimaciones de mínima varianza y es necesario modificar la función a minimizar agregando una matriz diagonal \mathbf{W} que corresponde a la inversa de la matriz de covarianza de los errores de medición. De esta forma la función a optimizar de la ec. (2.12) se modifica como:

$$\mathbf{e}^T \cdot \mathbf{W} \cdot \mathbf{e} = (\mathbf{d} - \mathbf{F}\tilde{\mathbf{m}})^T \cdot \mathbf{W} \cdot (\mathbf{d} - \mathbf{F}\tilde{\mathbf{m}})$$

De todos modos, no hay que olvidar que los esquemas exactos de inversión son de muy limitada aplicabilidad. Esto se debe en primer lugar a que las técnicas de inversión exactas solo se pueden aplicar en situaciones ideales que no ocurren en la práctica; en segundo lugar las técnicas de inversión son por lo general muy inestables y en tercer lugar a que en la mayoría de los problemas inversos, el modelo que se busca reconstruir es una función continua del espacio de variables, lo que implica que este modelo posee muchos grados de libertad, en tanto que en el experimento real, la cantidad de datos que puede ser usada es finita, con lo que no existe suficiente información para determinar el modelo de manera unívoca (Parker, 1994)

3.1.4. MÉTODOS DE REGULARIZACIÓN

Las técnicas de regularización consisten en aproximar la solución mediante una familia de problemas estables cercanos (Hansen, 1998). Esta estabilización de la solución se obtiene incluyendo toda la información posible durante la etapa de inversión. Si bien esta información adicional sobre los parámetros m puede incluirse de diversas formas (De Mol, 1992), para el caso de sistemas lineales continuos representados como ya mencionamos por la ecuación integral de Fredholm de la ec. (2.4) los principales métodos siguen el criterio de permitir cierto residuo asociado con la solución regularizada m_{reg} . En este caso, la norma de los residuos puede expresarse:

$$\rho(m) = \left\| \int_a^b K_f(x, y)m(x)dx - d(y) \right\|_2 \quad (2.25)$$

y los esquemas de minimización pueden ser de cuatro clases:

- 1) Minimizar $\rho(m)$ sujeto a la restricción de que m pertenezca a un subconjunto específico de soluciones
- 2) Minimizar $\rho(m)$ sujeto a la restricción de que una medida del tamaño de m , $\omega_1(m)$, sea menor que alguna cota superior especificada δ , es decir $\omega(m) < \delta$
- 3) Minimizar una medida del tamaño de m sujeto a la restricción $\rho(m) < \alpha$
- 4) Minimizar una combinación lineal de $[\rho(m)]^2$ y $[\omega_1(m)]^2$

$$\min \left\{ [\rho(m)]^2 + \lambda [\omega_1(m)]^2 \right\} \quad (2.26)$$

3.1.4.1. REGULARIZACION DE LA SOLUCION DE MINIMOS CUADRADOS

Siguiendo el cuarto esquema definido en la ec. (2.26), donde a la función de mínimos cuadrados se le ha agregado un término proporcional a la norma al cuadrado de la función de regularización $\omega_1(m)$ puede modificarse la ec.(2.12) para obtener la versión discreta de la función objetivo a regularizar:

$$\Gamma = (\mathbf{d} - \mathbf{F}\hat{\mathbf{m}})^T (\mathbf{d} - \mathbf{F}\hat{\mathbf{m}}) + \lambda [(\mathbf{R} \cdot \hat{\mathbf{m}})^T (\mathbf{R} \cdot \hat{\mathbf{m}})] \quad (2.27)$$

donde la información a priori está concentrada en la denominada *matriz de regularización* \mathbf{R} y λ es el coeficiente de regularización no negativo que controla el peso relativo con que cada término interviene en la función a minimizar Γ , cuyo valor debe establecerse previamente a la resolución del problema de minimización.

Si la función objetivo tiene un mínimo en $\hat{\mathbf{m}}$, entonces su derivada parcial en ese punto será nula, con lo que resulta la ec.(2.28):

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial \hat{\mathbf{m}}} = \mathbf{0} = -2\mathbf{F}^T \mathbf{d} + 2\mathbf{F}^T \mathbf{F} \cdot \hat{\mathbf{m}} + 2\lambda \cdot \mathbf{R}^T \mathbf{R} \cdot \hat{\mathbf{m}}, \quad (2.28)$$

cuya solución se presenta en la ec. (2.29)

$$\hat{\mathbf{m}} = (\mathbf{F}^T \mathbf{F} + \lambda \cdot \mathbf{R}^T \mathbf{R})^{-1} \mathbf{F}^T \mathbf{d} = \mathbf{F}_{TP}^T \mathbf{d} \equiv \hat{\mathbf{m}}_{TP}. \quad (2.29)$$

Matemáticamente $\mathbf{F}^T \mathbf{F} + \lambda \cdot \mathbf{R}^T \mathbf{R}$ resulta una matriz simétrica definida positivamente y por lo tanto es invertible para cualquier valor de λ distinto de cero y $rg(\mathbf{R}) = N$. De aquí que el efecto de la regularización es garantizar la invertibilidad de $\mathbf{F}^T \mathbf{F} + \lambda \cdot \mathbf{R}^T \mathbf{R}$

al corregir el mal condicionamiento de $\mathbf{F}^T\mathbf{F}$ produciendo de esta forma una solución estable. Este enfoque es llamado *regularización de Tikhonov* (Tikhonov, 1977), o de *Tikhonov-Phillips* o a veces *de Tikhonov-Miller* como consecuencia del aporte de los trabajos previos de Phillips (1962) y Miller (1970). La matriz \mathbf{R} resulta de la aproximación en diferencias finitas de un criterio definido en base a qué conocimiento se tiene de las características de la solución. Por ejemplo, si la información previa de \mathbf{m} indica que los valores deben permanecer constantes entonces la primera derivada es minimizada. Si una variación local de \mathbf{m} puede aproximarse por una línea recta, entonces la derivada segunda es minimizada. Este es el llamado *regularizador laplaciano*. Un caso particular de la *regularización de Tikhonov-Phillips* se da cuando $\mathbf{R}=\mathbf{I}$. La solución en este caso es llamada *solución estándar de Tikhonov-Phillips*. En general cuando $\mathbf{R}\neq\mathbf{I}$ la solución hallada es la llamada *solución generalizada de Tikhonov-Phillips*. Las matrices \mathbf{R} más frecuentemente usadas son las que corresponden al operador derivada primera y derivada segunda (ecs. 2.30 y 2.31).

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 & \cdot & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 & \cdot & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & \cdot & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \cdot & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdot & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdot & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdot & 0 & 1 & -1 \end{bmatrix} \quad (2.30)$$

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} 1 & -2 & 1 & 0 & \cdot & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 1 & \cdot & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -2 & \cdot & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \cdot & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdot & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdot & -2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdot & 1 & -2 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.31)$$

3.1.4.2. REGULARIZACION POR TRUNCAMIENTO DE LA DESCOMPOSICION EN VALORES SINGULARES (TSVD)

Otra aplicación de la descomposición en valores singulares es que permite regularizar un problema inverso. La idea es transformar \mathbf{F} de la ec. (2.5) en otra con un número de condición κ menor. Recordando la definición de κ de la ec. (2.8), una posible manera de reducirlo es eliminando de \mathbf{F} los valores singulares pequeños. Entonces si sólo consideramos los mayores P_1 valores singulares, siguiendo la forma de la ec.(2.16), la matriz \mathbf{F}_P transformada puede expresarse como

$$\mathbf{F}_{P_1} = \mathbf{U}_{P_1} \mathbf{S}_{P_1} \mathbf{V}_{P_1}^T, \quad P_1 < P \quad (2.32)$$

Y la consiguiente estimación de la solución se calcula como

$$\hat{\mathbf{m}} = \mathbf{F}_{P_1}^+ \mathbf{d} = \mathbf{V}_{P_1} \mathbf{S}_{P_1} \mathbf{U}_{P_1}^T \mathbf{d} \equiv \hat{\mathbf{m}}_{P_1} \quad (2.33)$$

Si el valor de P_1 se elige de manera apropiada la matriz \mathbf{F}_{P_1} será bien condicionada. En este sentido, la elección del valor de P_1 juega un papel similar al de λ en la *regularización de Tikhonov-Phillips*. El criterio para seleccionar P_1 consiste en evitar que la solución tenga una norma elevada (producto de valores singulares muy pequeños), pero sin perder demasiada información por los términos truncados. La solución resultante puede enmarcarse en el tercer esquema de regularización planteado, donde el problema de optimización es:

$$\min \|\hat{\mathbf{m}}_{P_1}\| \quad \text{sujeto a} \quad \min \|\mathbf{F} \hat{\mathbf{m}}_{P_1} - \mathbf{d}\|$$

Este método de regularización es particularmente útil en los problemas de rango deficiente mencionados en la sección 3.1.2, en los que existe una clara brecha entre los valores singulares grandes y pequeños.

3.1.4.3. FACTORES DE FILTRADO

Generalizando el concepto latente en *TSVD*, se puede pensar en la regularización de un problema inverso a través del filtrado de ciertas componentes erróneas de la descomposición SVD debiendo definir de cuáles componentes se trata y la manera en que van a ser filtradas. La solución regularizada así planteada puede escribirse como:

$$\hat{\mathbf{m}} = \mathbf{F}_{reg} \mathbf{d} = \sum_{i=1}^p \mathbf{h}_i \frac{\mathbf{u}_i^T \mathbf{d}}{\mathbf{s}_i} \mathbf{v}_i \equiv \hat{\mathbf{m}}_{reg}$$

donde \mathbf{u}_i y \mathbf{v}_i representan la columna i -ésima de \mathbf{U} y \mathbf{V} respectivamente, \mathbf{s}_i es el i -ésimo valor singular y los factores \mathbf{h}_i definen el tipo de regularización particular.

Para el caso de la *pseudoinversa*:

$$\hat{\mathbf{m}}_{reg} = \mathbf{m}^+, \quad \text{con } \mathbf{h}_i = 1 \text{ para } i = 1, 2, \dots, P$$

Para el caso de la *TSVD*:

$$\hat{\mathbf{m}}_{reg} = \hat{\mathbf{m}}_{P_1}, \quad \text{con } \mathbf{h}_i = 1 \text{ para } i = 1, 2, \dots, P_1 \text{ y } \mathbf{h}_i = 0 \text{ para } i = P_1 + 1, P_1 + 2, \dots, P$$

Para el caso de la *regularización de Tikhonov-Phillips*

$$\hat{\mathbf{m}}_{reg} = \hat{\mathbf{m}}_{TP}, \quad \text{con } \mathbf{h}_i = \frac{s_i^2}{s_i^2 + \lambda} \text{ para } i = 1, 2, \dots, P$$

Del mismo modo, para el caso de un método denominado *SVD Amortiguado*,

$$\mathbf{h}_i = \frac{s_i}{s_i + \lambda^{1/2}} \text{ para } i = 1, 2, \dots, P$$

3.1.4.4. METODO DE PROYECCIÓN

Como mencionamos anteriormente, existen otras formas de incluir información adicional disponible sobre la solución buscada. La estabilización del problema puede lograrse parcialmente expresando la función buscada mediante una expansión en una base de funciones adecuadas. Para un problema lineal general, dadas $\tilde{b}_1(x), \tilde{b}_2(x), \dots, \tilde{b}_S(x)$ que forman una base para un determinado espacio de funciones, podemos aproximar $m(x)$ de la ec.(2.4) como

$$m(x) = \sum_{j=1}^S c_j \tilde{b}_j(x) \quad (2.34)$$

De esta forma, el nuevo problema es determinar los coeficientes c_j . Sustituyendo la expresión de la ec.(2.34) en la ec.(2.4) resulta

$$d(y) = \int_a^b K_f(x, y) \sum_{j=1}^S c_j \tilde{b}_j(x) dx$$

Esta última expresión puede arreglarse considerando que existe un número M finito de mediciones con lo cual

$$\sum_{j=1}^S c_j \int_a^b K_f(x, y_i) \tilde{b}_j(x) dx = d(y_i), \quad i = 1, 2, \dots, M \quad (2.35)$$

La ec.(2.35) puede discretizarse llevando la expresión a una forma matricial de la forma

$$\mathbf{F}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{d} \quad \text{donde } \mathbf{F}^* \text{ es una matriz de } M \times S \text{ elementos que surgen de resolver}$$

$$\int_a^b K_f(x, y_i) \tilde{b}_j(x) dx \text{ para cada índice } i \text{ y } j; \text{ y } \mathbf{c} \text{ es el vector de coeficientes buscados } c_j$$

Es importante señalar que la elección de una base apropiada requiere el análisis de cada problema en particular. En este sentido para el caso de problemas de dispersión de luz, se han empleado distintas familias de funciones de aproximación, que incluyen funciones senoidales, B-splines y wavelets (Glatter, 1977; Frontini y Chaubell, 1995).

3.1.4.5. REGULARIZACIÓN CON RESTRICCIONES

En algunos problemas para obtener mejores soluciones resulta conveniente agregar restricciones al esquema de regularización de la ec.(2.26). Las mismas pueden formularse como restricciones de desigualdad (Provencher, 1982) y pueden implicar:

- a) no-negatividad: $m \geq 0$,
- b) monotonicidad: $L_1 m \geq 0$
- c) convexidad: $L_2 m \geq 0$

donde L_1 y L_2 representan operadores diferenciales lineales de primera y segunda derivada respectivamente. Estos operadores corresponden en su versión matricial a la matriz \mathbf{R} en las ecs. (2.30) y (2.31) y pueden representarse en los problemas lineales discretos con una matriz \mathbf{H}_R , de modo que el esquema de *regularización de Tikhonov-Phillips con restricciones* resulta:

$$\min_{\hat{\mathbf{m}}} \left\{ (\mathbf{d} - \mathbf{F}\hat{\mathbf{m}})^T (\mathbf{d} - \mathbf{F}\hat{\mathbf{m}}) + \lambda [(\mathbf{R} \cdot \hat{\mathbf{m}})^T (\mathbf{R} \cdot \hat{\mathbf{m}})] \right\} \text{ sujeto a } \mathbf{H}_R \hat{\mathbf{m}} \geq 0 \quad (2.36)$$

3.1.4.6. METODOS DE CÁLCULO DEL COEFICIENTE DE REGULARIZACIÓN

La regularización del problema requiere necesariamente del conocimiento del valor del parámetro de regularización λ (o el número P_1 de componentes a filtrar en el caso de TSVD) y en verdad dicho valor juega un papel fundamental para la obtención de resultados aceptables en la solución del problema inverso (Thompson y col., 1991).

Por ejemplo, para la *regularización de Tikhonov-Phillips* con valores bajos de λ se producen buenos ajustes a las mediciones y los residuos son pequeños. Sin embargo en estos casos, la solución estimada resulta muy sensible a los errores en los datos y en el modelo y por lo tanto será inaceptable por no satisfacer propiedades previas conocidas de la solución verdadera. Por otro lado, valores altos de λ producirán soluciones que dejan de justificar los datos medidos. Veamos estos conceptos con más claridad definiendo el error en la solución regularizada $\hat{\mathbf{m}}_{TP} = \mathbf{F}_{TP} \mathbf{d}$, es decir:

$$\mathbf{m}_v - \hat{\mathbf{m}}_{TP} = \mathbf{F}^+ \mathbf{d}_v - \mathbf{F}_{TP} \mathbf{d} = (\mathbf{F}^+ - \mathbf{F}_{TP}) \mathbf{d}_v + \mathbf{F}_{TP} \boldsymbol{\varepsilon} \quad (2.37)$$

donde \mathbf{m}_v es el vector de parámetros verdadero y \mathbf{d}_v el vector de datos sin ruido, mientras que el error de regularización y el error de perturbación son respectivamente $E_{reg} = (\mathbf{F}^+ - \mathbf{F}_{TP}) \mathbf{d}_v$ y $E_{per} = \mathbf{F}_{TP} \boldsymbol{\varepsilon}$.

Para el valor óptimo del parámetro de regularización se balancea el error de regularización E_{reg} y el error de perturbación E_{per} en la solución obtenida.

Existe una clasificación de los métodos de selección de λ de acuerdo a si deben aplicarse antes o no de la propia regularización. Si el método de selección debe aplicarse antes de la regularización, el mismo se denomina *metodo a-priori* y en este

caso la determinación de λ no depende de las mediciones \mathbf{d} , sino sólo del nivel de ruido existente $|\boldsymbol{\varepsilon}|$. Si además ocurre que depende de las mediciones \mathbf{d} , el método será *a-posteriori*. Un aspecto importante en los métodos de selección de λ es que todos poseen una componente heurística y en un problema real no es posible obtener un valor óptimo de λ . De hecho, el valor óptimo de λ depende de las características del problema en consideración, la calidad de los datos y la adecuación del modelo empleado (Santamarina, 2004). En este trabajo analizamos tres métodos a-posteriori de selección del parámetro de regularización. Es importante destacar que si bien hacemos referencia al parámetro de regularización λ del esquema de *regularización de Tikhonov-Phillips*, los análisis mencionados y los métodos de selección que se describen pueden generalizarse a todas las técnicas de regularización existentes.

3.1.4.6.1. PRINCIPIO DE DISCREPANCIA

Cuando se encuentra información disponible sobre una cota superior del ruido en las mediciones $|\boldsymbol{\varepsilon}|$, el método mayormente empleado es el *Principio de Discrepancia* (Morozov, 1966). La idea básica del método consiste en elegir el parámetro de regularización λ tal que la norma del residuo sea igual a la cota del error, es decir

$$|\mathbf{d} - \mathbf{Fm}_{\lambda, \boldsymbol{\varepsilon}}| = \delta_{\boldsymbol{\varepsilon}}, \text{ donde } |\boldsymbol{\varepsilon}| \leq \delta_{\boldsymbol{\varepsilon}}.$$

La idea del *Principio de Discrepancia* puede extenderse a problemas con modelos con error, e inclusive a problemas no-lineales.

3.1.4.6.2. MÉTODO DE VALIDACIÓN CRUZADA GENERALIZADA (GCV)

El *método de validación cruzada generalizada* (o GCV por sus siglas en inglés) es de origen estadístico (Golub y col, 1979) y pertenece a la familia de métodos de validación cruzada. En todos ellos la idea central es dividir los datos de las mediciones en subconjuntos de tal modo que el análisis es inicialmente realizado en uno de ellos, mientras los otros subconjuntos son retenidos para su uso posterior en la confirmación y validación del análisis inicial. Finalmente se desea minimizar una función de discrepancia total. En el caso de GCV, la idea es minimizar una función $G(\lambda)$ similar a la de la norma de los residuos. Para ello, supone que la perturbación $\boldsymbol{\varepsilon}$ es de tipo ruido blanco con lo cual el vector de mediciones ideales posee el mismo valor medio que las mediciones reales y que el número de datos medidos $M \geq N$ obteniendo:

$$G(\lambda) = M \left(\frac{|\mathbf{I} - \mathbf{F}'(\lambda)| \mathbf{d}}{\text{traza}[\mathbf{I} - \mathbf{F}'(\lambda)]} \right)^2 \quad (2.38)$$

$$\text{donde } \mathbf{F}'(\lambda) = \mathbf{F}(\mathbf{F}^T \mathbf{F} + \lambda \cdot \mathbf{I})^{-1} \mathbf{F}^T$$

Los autores del método muestran que dado el error en la solución $T_e(\lambda)$, con

$$T_e(\lambda) = \frac{1}{M} \|\mathbf{Fm} - \mathbf{Fm}_{\lambda,\varepsilon}\|^2$$

para un número de datos suficientemente grande, el valor de GCV que minimiza $G(\lambda)$, también minimiza aproximadamente el valor medio de $T_e(\lambda)$, sin necesidad de estimar la varianza de ε .

3.1.4.6.3. MÉTODO DE LA CURVA L

Un tercer método de selección del parámetro de regularización λ es el llamado *método de la curva L* que fue introducido por Miller (1970). La curva L está definida como un gráfico parametrizado de la norma de la solución regularizada $\|\mathbf{m}_{\lambda,\varepsilon}\|$ versus su correspondiente norma residual $\|\mathbf{d} - \mathbf{Fm}_{\lambda,\varepsilon}\|$ con λ como parámetro. Su nombre proviene de la forma que toma la curva cuando se grafica en escala doble logarítmica para una variación continua del valor del parámetro de regularización. En ella aparece una esquina que corresponde a los valores de λ que balancean los denominados errores de regularización y de perturbación. El funcionamiento del método de la curva L surge del análisis de la ec. (2.37). Cuando se regulariza con un valor de λ menor al óptimo el error en la solución regularizada es dominado por el error de perturbación. Esta situación se corresponde con la parte vertical de la curva. Por otro lado, cuando se regulariza con un valor superior al óptimo el error en la solución regularizada está dominado por el error de regularización, correspondiente a la parte horizontal de la curva. En síntesis, la idea del método es considerar que el parámetro óptimo de regularización debe estar próximo a la esquina de la curva L, tomada ésta última como el punto de máxima curvatura.

3.2. PROBLEMAS INVERSOS NO LINEALES

Los problemas no lineales agregan dificultades a los problemas lineales descritos en la sección 3.1. (Snieder, 1998). Sin embargo, es posible emplear aún en estos casos, criterios similares a los desarrollados para sistemas lineales como por ejemplo el esquema de regularización de Tikhonov-Phillips (Engl y col., 1989; Ramlau, 2002). Otros métodos, conocidos como métodos iterativos, parten de linealizaciones del problema no lineal pero sólo pueden ser aplicados a operadores no lineales F con ciertas restricciones. Algunos de estos métodos serán descritos a continuación.

3.2.1. SOLUCION DE MINIMOS CUADRADOS NO LINEAL

Considerando nuevamente el criterio de minimización de mínimos cuadrados de la sección 3.1.3., sólo que en este caso la relación entre los parámetros del modelo y los datos es no lineal, resulta que la función a minimizar es:

$$\Gamma(\mathbf{m}) = \sum_{i=1}^M [F(\mathbf{m}, x_i) - \mathbf{d}_i]^2 \quad (2.39)$$

donde $\mathbf{m} = [m_1, m_2, \dots, m_N]$ es un vector de N parámetros y $\mathbf{d} = [d_1, d_2, \dots, d_M]$ es un vector de M mediciones conocidas cada una de ellas correspondiente a un valor de abscisa del vector $\mathbf{x} = [x_1, x_2, \dots, x_M]$

Es importante señalar que a diferencia de la solución de mínimos cuadrados lineales, la función de la ec.(2.39) puede tener varios mínimos relativos y que en muchos casos no existe solución analítica por lo que es necesario aplicar los llamados *métodos iterativos*.

3.2.1.1. MÉTODOS ITERATIVOS

Un problema no lineal puede linealizarse alrededor de un valor estimado inicial. Los métodos iterativos llamados de tipo *Newton* y sus variantes hacen uso de esta posibilidad construyendo una secuencia de valores que convergen a una solución del sistema de ecuaciones no lineales de la ec. (2.40)

$$F(\mathbf{m}^f) = \mathbf{d}. \quad (2.40)$$

Si F es continuamente diferenciable, es posible construir una aproximación en serie de Taylor alrededor del vector de parámetros iniciales \mathbf{m}^0 y usar esta aproximación para obtener un vector de parámetros \mathbf{m}^f que ajuste las mediciones de modo que:

$$F(\mathbf{m}^f) = \mathbf{d} \approx F(\mathbf{m}^0) + \nabla F(\mathbf{m}^0) (\mathbf{m}^f - \mathbf{m}^0) \quad (2.41)$$

donde $\nabla F(\mathbf{m}^0)$ es la matriz jacobiana

$$\nabla F(\mathbf{m}^0) = \begin{bmatrix} \frac{\partial F_1(\mathbf{m}^0)}{\partial m_1} & \dots & \frac{\partial F_1(\mathbf{m}^0)}{\partial m_N} \\ \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial F_m(\mathbf{m}^0)}{\partial m_1} & \dots & \frac{\partial F_m(\mathbf{m}^0)}{\partial m_N} \end{bmatrix}$$

La ecuación (2.41) puede reescribirse como

$$\mathbf{m}^f - \mathbf{m}^0 \approx \nabla F(\mathbf{m}^0)^{-1} [\mathbf{d} - F(\mathbf{m}^0)] \quad (2.42)$$

Y cuya aplicación en forma iterativa lleva a la fórmula usada en el *método de Newton*:

$$\mathbf{m}^{i+1} = \mathbf{m}^i + \nabla F(\mathbf{m}^i)^{-1} [\mathbf{d} - F(\mathbf{m}^i)] \quad (2.43)$$

que debe ser aplicada hasta que (en el caso que ocurra) la secuencia de los sucesivos valores converja a una solución aceptable.

En términos prácticos, el *método de Newton* a medida que se aproxima a la solución final, duplica el número de dígitos de exactitud en cada iteración. Sin embargo, si las condiciones sobre F no se cumplen o el valor inicial se encuentra lejos del óptimo o bien $\nabla F(\mathbf{m}^f)$ es singular, el método puede converger lentamente o incluso fallar (Aster, 2003). Los problemas de convergencia pueden mejorarse con modificaciones sobre el algoritmo inicial. Por ejemplo, si en lugar de tomar el paso completo en cada iteración de la fórmula de la ec.(2.43) se considera el paso $\Delta \mathbf{m}^i$ que minimiza la norma $\|F(\mathbf{m}^i + \Delta \mathbf{m}^i) - \mathbf{d}\|$, entonces se puede probar que el *método de Newton* para minimizar la función $\Gamma(\mathbf{m})$ de la ec.(2.39) lleva a la fórmula:

$$\mathbf{m}^{i+1} = \mathbf{m}^i - [\nabla^2 \Gamma(\mathbf{m}^i)]^{-1} \nabla \Gamma(\mathbf{m}^i) \quad (2.44)$$

cuyo criterio de parada es la convergencia a una solución \mathbf{m}^f tal que $\nabla F(\mathbf{m}^f) = 0$

El *método de Newton* aplicado a la minimización de $\Gamma(\mathbf{m})$ es muy eficiente y rápido en los casos en que funciona y constituye la base de la mayoría de los métodos de optimización no lineal. Las variantes realizadas a partir de éste son usadas para asegurar convergencia a un mínimo local de $\Gamma(\mathbf{m})$. Dentro de estas variantes, aquí se hará énfasis en los métodos de *Gauss-Newton* y *Levenberg-Marquardt*, éste último de vasto uso en la segunda parte de este capítulo.

Consideremos nuevamente la función $\Gamma(\mathbf{m})$, definamos

$$\Gamma_i(\mathbf{m}) = F(\mathbf{m}, x_i) - d_i$$

y construyamos $\mathbf{Fv}(\mathbf{m}) = \begin{bmatrix} \Gamma_1(\mathbf{m}) \\ \dots \\ \Gamma_M(\mathbf{m}) \end{bmatrix}$. Luego el gradiente de $\Gamma(\mathbf{m})$ puede expresarse

$$\text{como } \nabla \Gamma(\mathbf{m}) = \sum_{i=1}^M \nabla [\Gamma_i(\mathbf{m})^2] = \sum_{i=1}^M 2 \nabla \Gamma_i(\mathbf{m}) \mathbf{Fv}(\mathbf{m})$$

que llevado a la forma matricial resulta

$$\nabla \Gamma(\mathbf{m}) = 2\mathbf{J}(\mathbf{m})^T \mathbf{Fv}(\mathbf{m}), \quad (2.45)$$

$$\text{donde } \mathbf{J}(\mathbf{m}) = \begin{bmatrix} \frac{\partial \Gamma_1(\mathbf{m})}{\partial m_1} & \cdots & \frac{\partial \Gamma_1(\mathbf{m})}{\partial m_N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial \Gamma_M(\mathbf{m})}{\partial m_1} & \cdots & \frac{\partial \Gamma_M(\mathbf{m})}{\partial m_N} \end{bmatrix}.$$

De modo análogo, el hessiano de $\Gamma(\mathbf{m})$ puede escribirse como:

$$\nabla^2 \Gamma(\mathbf{m}) = \sum_{i=1}^M \nabla^2 [\Gamma_i(\mathbf{m})^2] = \sum_{i=1}^M \mathbf{H}^i(\mathbf{m})$$

$$\text{donde } \mathbf{H}^i(\mathbf{m}) = H_{j,k}^i(\mathbf{m}) = \frac{\partial^2 (\Gamma_i(\mathbf{m})^2)}{\partial m_j \partial m_k} = \frac{\partial}{\partial m_j} \left(2\Gamma_i(\mathbf{m}) \frac{\partial \Gamma_i(\mathbf{m})}{\partial m_k} \right)$$

que trabajando algebraicamente lleva a

$$H_{j,k}^i(\mathbf{m}) = 2 \left(\frac{\partial \Gamma_i(\mathbf{m})}{\partial m_j} \frac{\partial \Gamma_i(\mathbf{m})}{\partial m_k} + f_i(\mathbf{m}) \frac{\partial^2 \Gamma_i(\mathbf{m})}{\partial m_j \partial m_k} \right),$$

el que expresado matricialmente resulta $\nabla^2 \Gamma(\mathbf{m}) = 2\mathbf{J}(\mathbf{m})^T \mathbf{J}(\mathbf{m}) + \mathbf{Q}_e(\mathbf{m})$,

donde el término $\mathbf{Q}_e(\mathbf{m}) = 2 \sum_{i=1}^m \Gamma_i(\mathbf{m}) \nabla^2 [\Gamma_i(\mathbf{m})]$ puede ser despreciado debido a que en

la proximidad de \mathbf{m}^f es de esperar que las funciones $\Gamma_i(\mathbf{m})$ sean considerablemente pequeñas. Así, el *método de Gauss-Newton* aproxima al hessiano como:

$$\nabla^2 \Gamma(\mathbf{m}) \approx 2\mathbf{J}(\mathbf{m})^T \mathbf{J}(\mathbf{m}), \quad (2.46)$$

Si se reemplazan los términos de gradiente y hessiano de las ecs. (2.45) y (2.46) en la ec.(2.41), las ecuaciones para el método de Newton pueden reescribirse como

$$\mathbf{J}(\mathbf{m}^i)^T \mathbf{J}(\mathbf{m}^i) (\mathbf{m}^{i+1} - \mathbf{m}^i) = -\mathbf{J}(\mathbf{m}^i)^T \mathbf{Fv}(\mathbf{m}^i). \quad (2.47)$$

Si bien como se observa, el *método de Gauss-Newton* está basado en el método de Newton, y por lo tanto puede fallar tomando en cuenta que además introduce la aproximación de la ec.(2.46), en la práctica funciona razonablemente bien. Aún así, es deseable aumentar la robustez y estabilidad del método de Gauss-Newton. Con este fin surgió el *método de Levenberg-Marquardt* que modifica el sistema de ecuaciones de (2.47) con el agregado de un término para asegurar la convergencia.

La ec. (2.48) muestra el sistema de ecuaciones modificado

$$\left[\mathbf{J}(\mathbf{m}^i)^T \mathbf{J}(\mathbf{m}^i) + \lambda \mathbf{I} \right] (\mathbf{m}^{i+1} - \mathbf{m}^i) = -\mathbf{J}(\mathbf{m}^i)^T \mathbf{Fv}(\mathbf{m}^i). \quad (2.48)$$

De modo análogo a la regularización estándar de Tikhonov-Phillips, la suma del término $\lambda \mathbf{I}$ asegura que la matriz no sea singular. El valor de λ es una medida de relación de compromiso entre velocidad y convergencia del algoritmo. Para valores bajos de λ la dirección se aproxima a la del método de *Gauss-Newton*, la cual brinda gran velocidad al método pero no asegura convergencia. Para valores altos obtenemos la dirección:

$$\mathbf{m}^{i+1} - \mathbf{m}^i = -\frac{\mathbf{J}(\mathbf{m}^i)}{\lambda}$$

que coincide con el denominado método *steepest-descent* que lleva simplemente la dirección contraria al gradiente, confiriendo al método convergencia muy lenta pero segura. La determinación correcta del valor de λ es por lo tanto de suma importancia. La idea en este sentido es emplear valores bajos de λ mientras el método de *Gauss-Newton* funcione correctamente y cambiar a valores mayores cuando la iteración siguiente no muestre avances en la reducción de $\Gamma(\mathbf{m})$. En la práctica, una buena implementación del método de Levenberg-Marquardt mantiene la buena performance del método de *Gauss-Newton* así como mejores propiedades de convergencia.

Otro método que es comúnmente empleado en los problemas no lineales es el denominado método *Nelder-Mead* o *Simplex* (Nelder y Mead, 1965). El mismo es computacionalmente sencillo y reduce $\Gamma(\mathbf{m})$ a través de la aplicación de un cierto número de reglas. El punto inicial es usado para construir un polígono N -dimensional (llamado simplex) con $N+1$ puntos, donde N es el número de parámetros del modelo.

La idea del método es generar nuevas posiciones extrapolando el comportamiento de la función en los vértices del simplex. Así no es necesario calcular todos los valores posibles de la función ya que el algoritmo va reemplazando cada vez los puntos de prueba ajustando con las reglas para encontrar la solución que minimiza $\Gamma(\mathbf{m})$.

Las reglas del algoritmo son:

- Reflejar el punto con valor más alto de $\Gamma(\mathbf{m})$ a través del centroide del simplex.
- Si esto produce un punto con menor $\Gamma(\mathbf{m})$, entonces expandir el simplex y reflejar más lejos.
- Si el punto resultante no es mejor que el previo, entonces comprimir el simplex y reflejar más cerca.

Como otros algoritmos de optimización, *Nelder-Mead* a veces puede quedarse bloqueado en un mínimo local.

3.2.1.2. REGULARIZACION DE PROBLEMAS NO LINEALES

Del mismo modo que los problemas lineales, los no lineales pueden ser extremadamente mal condicionados y esto ocurre típicamente al aumentar el número de parámetros del modelo. Las consecuencias de este mal condicionamiento son idénticas que para los problemas lineales, y al igual que en éstos, la regularización es una posible solución.

La idea básica del esquema de *regularización de Tikhonov-Phillips* de la ec. (2.26) puede aplicarse a problemas no lineales de manera equivalente. De hecho, existen varios

trabajos con el uso exitoso de este método en problemas no lineales (Glasko y col., 1976; Lu y col., 2007).

Veamos a continuación un esquema de regularización que ha sido específicamente desarrollado para un caso particular de problema no lineal que será intensivamente empleado en la segunda parte de este capítulo. Consideremos la ec.(2.4) con una pequeña modificación, supongamos que además de desear estimar $m(x)$ se pretende estimar un parámetro adicional τ que se encuentra en el núcleo de la integral de modo que la relación funcional $F_\tau[m]$ entre el modelo y los datos resulta

$$F_\tau[m] = \int_a^b K_f(x, y, \tau)m(x)dx = d(y), \quad y_1 < y < y_2 \quad (2.49)$$

Como los datos en la práctica son ruidosos, es decir se dispone de $d_\varepsilon(y)$ en lugar de $d(y)$, se buscará la solución generalizada de la ecuación en el sentido de mínimos cuadrados. De esta forma, el problema queda planteado como la minimización de la función objetivo:

$$\Gamma(\tau, m) = \int_{y_1}^{y_2} (F_\tau[m](y) - d_\varepsilon(y))^2 dy, \quad (2.50)$$

Pero una vez más debemos considerar que estamos trabajando con un problema mal condicionado con lo cual el conjunto de parámetros \tilde{m} estimado incluso para perturbaciones pequeñas $\varepsilon(y)$ puede diferir en gran medida del conjunto de parámetros verdadero m . Por esto, resulta necesario modificar la función objetivo de la ec.(2.50) con el agregado de un término de regularización siguiendo el esquema de Tikhonov-Phillips:

$$\Gamma(\tau, m) = \int_{y_1}^{y_2} (F_\tau[m] - d_\varepsilon(y))^2 dy + \lambda \|L_g(m)\|^2 \quad (2.51)$$

donde la ec. (2.51) muestra que la regularización sólo es sobre m a través de alguna restricción $L_g(m)$ sobre el mismo incluida como información a priori. Esto se debe a que el mal condicionamiento del problema es únicamente con respecto a m .

Un método realizado en base a la minimización de la función objetivo de la ec.(2.51) fue desarrollado por Frontini y Fernández Berdguer (2003). Este método va a ser exhaustivamente empleado en la segunda parte de esta sección por su aplicación concreta al problema inverso de dispersión de luz estática, presentada por los autores en el trabajo original.

La idea del método es buscar los posibles mínimos locales respecto de τ y m resolviendo las ecuaciones de la función de la ec.(2.51)

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \Gamma(\tau, m) = 0, \quad \frac{\partial}{\partial m} \Gamma(\tau, m) = 0$$

lo que lleva a las expresiones

$$\left(\frac{\partial}{\partial \tau} F_{\tau}[m] \right)^* (F_{\tau}[m] - d_{\varepsilon}) = 0 \quad (2.52)$$

$$m = \left(F_{\tau}^* F_{\tau} + \lambda L_g \right)^{-1} F_{\tau}^* d_{\varepsilon} \quad (2.53)$$

Al sustituir la ec.(2.53) en la ec.(2.52) se obtiene:

$$\left(\frac{\partial}{\partial \tau} F_{\tau} \left[\left(F_{\tau}^* F_{\tau} + \lambda L_g \right)^{-1} F_{\tau}^* d_{\varepsilon} \right] \right)^* \left(F_{\tau} \left[\left(F_{\tau}^* F_{\tau} + \lambda L_g \right)^{-1} F_{\tau}^* d_{\varepsilon} \right] - d_{\varepsilon} \right) = 0 \quad (2.54)$$

donde el superíndice * indica el adjunto.

La solución de la ec.(2.54) para un valor específico del parámetro de regularización λ da una estimación $\tilde{\tau}$ del parámetro τ . Luego, la evaluación de la ec.(2.53) usando $\tilde{\tau}$ permite una estimación de m .

Ahora bien, para resolver el problema deben ser determinados tanto λ , como τ y m ; sin embargo es necesario realizar una selección a priori del parámetro de regularización ya que λ permanece constante en la minimización de la función de la ec.(2.51), tal y como ocurre en el esquema de Tikhonov-Phillips. En este sentido, los autores consideran dos diferentes enfoques. En el primero, no se supone conocimiento en el nivel de ruido de las mediciones e involucra un procedimiento iterativo de buenos resultados en los casos analizados. El segundo enfoque es de naturaleza más analítica y no requiere de iteraciones, aunque necesita cotas de error en la perturbación de los parámetros buscados y en el ruido de las mediciones, por tanto su aplicación en experimentos reales puede ser más complicada (Frontini y col., 2008).

A continuación se analizará el primer enfoque con más detalle:

Enfoque Iterativo

Para cualquier valor de λ , la ec.(2.54) puede ser resuelta y con ello determinarse el valor de τ . En este punto es interesante notar que sin importar el valor de λ , la estimación es prácticamente la misma. Esto ocurre mientras λ se encuentre en un rango donde no existan múltiples soluciones de la ec.(2.54). Por otra parte, la estimación de m a través de la ec.(2.53) puede diferir en enorme medida para distintos valores de λ , por lo que resulta absolutamente necesario el valor óptimo del parámetro de regularización. El método de *validación cruzada generalizada* (GCV) de la sección 3.1.4.6.2 es empleado dado que una vez que τ es estimado, el problema inverso de la ec.(2.51) es lineal. Los pasos del método iterativo son:

1. Seleccionar un valor inicial del parámetro de regularización λ^0
2. Obtener $\hat{\tau}_0$ a partir de resolver la ec.(2.54)
3. Hallar un nuevo valor del parámetro de regularización λ_{GCV} , aplicando el método GCV para el problema linealizado usando $\hat{\tau}_0$
4. Repetir los pasos 2 y 3 obteniendo $\hat{\tau}_i$ y λ_{GCV}^i para $i=1,2,\dots$ hasta que los valores de los parámetros permanezcan invariantes. Sean $\hat{\tau}$ y λ los valores finales.

5. Hallar \hat{m} evaluando la ec. (2.53) usando $\hat{\tau}$ y λ .

Se ha observado que la aplicación de este proceso iterativo logra en pocos pasos, buenas estimaciones de la solución del problema inverso.

3.3. TÉCNICAS DE RESOLUCIÓN PROBABILÍSTICAS: EL ENFOQUE BAYESIANO.

Las técnicas de resolución desarrolladas hasta ahora son llamadas determinísticas lo que quiere decir que empleando los mismos datos de medición siempre se obtendrá la misma solución. De hecho la solución hallada es un conjunto de parámetros con valores certeros con un intervalo de confianza. Sin embargo, es posible plantear que la solución sea de naturaleza probabilística, esto es, que cada parámetro sea concebido como una variable aleatoria y la solución quede expresada mediante una distribución de probabilidades sobre cada variable aleatoria (v.a.) del modelo. Esta sección de técnicas probabilísticas hará referencia al denominado *enfoque Bayesiano*, nombre vinculado al denominado *Teorema de Bayes* que se describirá más adelante. Este enfoque implica varias diferencias importantes: la primera recién mencionada reside en la naturaleza de la solución, donde una importante ventaja del *enfoque Bayesiano* es precisamente que la incerteza se incluye directamente en la solución hallada. Una segunda diferencia importante respecto de las técnicas determinísticas es la forma en que se incorpora información proveniente de la solución obtenida de otros conjuntos de datos o la propia intuición. Esta información previa es utilizada para construir una distribución de probabilidades de los parámetros del modelo. Esta distribución llamada *a priori*, $p(\mathbf{m})$, contempla también el caso en que no haya otra información disponible, caso en el cual, siguiendo el principio de indiferencia, se elige $p(\mathbf{m})$ constante para todo el espacio de parámetros, que resulta en una distribución impropia llamada *no informativa*.

Además, la resolución del problema directo en lugar del inverso es una tercera ventaja del *enfoque Bayesiano*. Cuando se resuelve el problema directo, es posible para un determinado conjunto de parámetros del modelo, calcular la probabilidad de que un determinado conjunto de datos sean observados. Esta es una probabilidad condicional $p(\mathbf{d}/\mathbf{m})$.

En el problema que consideramos en este trabajo las mediciones son conocidas y la idea es estimar los parámetros del modelo. Por esta razón es aplicado el *enfoque Bayesiano* cuyo interés es determinar la distribución condicional de los parámetros dados los datos medidos. Se empleará $p(\mathbf{m}/\mathbf{d})$ para designar esta distribución de probabilidad a posteriori. Entonces haciendo uso del *Teorema de Bayes* de la ec.(2.55) es posible relacionar estas distribuciones de probabilidades:

$$p(\mathbf{m}/\mathbf{d}) = \frac{p(\mathbf{d}/\mathbf{m})p(\mathbf{m})}{\int_{Em} p(\mathbf{d}/\mathbf{m})p(\mathbf{m})d\mathbf{m}}, \quad (2.55)$$

donde el índice Em en la integral se refiere al espacio de todos los posibles parámetros del modelo.

Es importante señalar que el denominador en el *Teorema de Bayes* es simplemente una constante de normalización para asegurar que la integral de la distribución a posteriori sea 1. Si omitimos esta constante, la fórmula puede expresarse en forma de proporcionalidad como:

$$p(\mathbf{m}/\mathbf{d}) \propto p(\mathbf{d}/\mathbf{m})p(\mathbf{m}), \quad (2.56)$$

La distribución a posteriori $p(\mathbf{m}/\mathbf{d})$ no provee un único conjunto de parámetros que pueda considerarse la solución. De modo que si se desea extraer de dicha distribución una posible solución para el problema inverso, es posible usar el conjunto de parámetros del modelo que tenga la mayor probabilidad en $p(\mathbf{m}/\mathbf{d})$, conocido como Máximo a Posteriori (MAP) o de modo alternativo, considerar la media de la distribución a posteriori.

Existen maneras de simplificar el cálculo de $p(\mathbf{m}/\mathbf{d})$, por ejemplo cuando la distribución a priori es constante. En este caso, la distribución condicional $p(\mathbf{d}/\mathbf{m})$ es conocida como la *función de verosimilitud* $L(\mathbf{m})$. Bajo el llamado principio de máxima verosimilitud, se selecciona el conjunto de parámetros de modelo que maximiza $L(\mathbf{m})$ que para estas condiciones de *distribución a priori no informativa* coincide con el MAP definido anteriormente.

Una simplificación mayor ocurre cuando el ruido en los datos es no correlacionado y posee una distribución normal con desviación estándar σ_ε . De esta forma, como los errores en las mediciones son independientes, la función de verosimilitud puede escribirse como el producto de las verosimilitudes de cada dato individual tal que:

$$L(\mathbf{m}) = p(\mathbf{d}/\mathbf{m}) = p(d_1/\mathbf{m})p(d_2/\mathbf{m})\dots p(d_N/\mathbf{m}), \quad (2.57)$$

Y dado que los M datos de medición d_i están normalmente distribuidos con media $F(\mathbf{m})_i$ y desviación σ_ε , entonces se puede expresar a $p(d_i/\mathbf{m})$ como

$$p(d_i/\mathbf{m}) = \exp\left\{-\frac{[d_i - F(\mathbf{m})_i]^2}{2\sigma_\varepsilon^2}\right\}, \text{ con lo cual la función } L(\mathbf{m}) \text{ de la ec. (2.57)}$$

puede escribirse como:

$$L(\mathbf{m}) = \exp\left\{-\sum_{i=1}^M \frac{[d_i - F(\mathbf{m})_i]^2}{2\sigma_\varepsilon^2}\right\} \quad (2.58)$$

Y la verosimilitud puede maximizarse minimizando la sumatoria $\sum_{i=1}^M \frac{[d_i - F(\mathbf{m})_i]^2}{2\sigma_\varepsilon^2}$

que es precisamente el problema de mínimos cuadrados de la sección 3.1.3. con el agregado de un factor constante de $\frac{1}{2\sigma_\varepsilon^2}$. Así puede observarse que el enfoque

Bayesiano conduce a la solución de mínimos cuadrados para el caso de mediciones independientes y normalmente distribuidas con una distribución a priori constante.

Sin embargo en general, el cálculo de la distribución a posteriori puede resultar en un proceso complicado, donde la mayor dificultad reside en la evaluación de la integral en la ec.(2.55). Frecuentemente (en particular cuando no hay parametrización explícita del modelo sino que sólo hay discretización de las funciones incógnitas del mismo, es decir, en los análisis de forma libre), estas integrales son de muy alta dimensión, por lo cual, se emplean técnicas numéricas de integración que son computacionalmente costosas. Para reducir este costo computacional del algoritmo se aplican las llamadas técnicas de *Monte Carlo vía Cadenas de Markov (MCMC)* como método alternativo introducido a comienzos de la década de 1950.

Las técnicas de Monte Carlo abarcan una colección de métodos que permiten obtener soluciones de problemas matemáticos o físicos por medio de pruebas aleatorias repetidas. Estas técnicas son usadas en una gran variedad de aplicaciones donde las expresiones matemáticas involucradas son complejas y costosas de evaluar con exactitud (por ejemplo, para el cálculo de intervalos de confianza en las soluciones halladas para problemas inversos no-lineales, tal como se verá en la segunda parte de este capítulo).

Por otra parte, las técnicas de *MCMC* emplean las denominadas cadenas de Markov que son en términos probabilísticos una serie de estados, en los cuales la probabilidad de que se pase a un estado próximo depende del actual. Cada uno de estos estados es en este caso, un conjunto de valores de los parámetros del modelo y la idea es emplear técnicas de Monte Carlo para producir una actualización sucesiva de estados de modo que la cadena de Markov que se forma tienda a la distribución a posteriori $p(\mathbf{m}/\mathbf{d})$ deseada a medida que la longitud de la cadena (número de estados) aumente.

Dado un conjunto de N valores de parámetros (un estado) en un paso t , $\mathbf{m}^{(t)} = \{m_1^{(t)}, \dots, m_N^{(t)}\}$, la cadena de Markov \mathbf{X}_M es definida en un proceso iterativo mediante una distribución inicial para $\mathbf{m}^{(0)}$ y las denominadas probabilidades de transición, probabilidades de ir de un estado $\mathbf{m}^{(t)}$ dado a otro $\mathbf{m}^{(t+1)}$ en un paso. Entonces estas probabilidades de transición son elegidas como se mencionó en el párrafo anterior de modo que la distribución de $\mathbf{m}^{(t)}$ converja a $p(\mathbf{m}/\mathbf{d})$ cuando $t \rightarrow \infty$. Esto se traduce en las condiciones de \mathbf{X}_M de irreductibilidad y reversibilidad respecto de la distribución $p(\mathbf{m}/\mathbf{d})$. Una cadena de Markov es irreducible si es posible llegar a cualquier conjunto de estados desde cualquier otro estado, en tanto que se considera reversible respecto de una distribución π cuando cumple con la ecuación:

$$\pi_i p(\mathbf{m}^{(t+1)} = \mathbf{j} / \mathbf{m}^{(t)} = \mathbf{i}) = \pi_j p(\mathbf{m}^{(t+1)} = \mathbf{i} / \mathbf{m}^{(t)} = \mathbf{j}) \quad (2.59)$$

para todos los pasos t y todos los estados \mathbf{i} y \mathbf{j} , donde π_i y π_j son los valores de la distribución π en los estados \mathbf{i} y \mathbf{j} respectivamente.

Entre los métodos de MCMC más empleados se encuentran el algoritmo de muestreo de Gibbs (Geman y Geman, 1984) y el algoritmo de Metropolis-Hastings (MH) inicialmente introducido por Metropolis y col. (1953), generalizado por Hastings (1970) y modificado en una variante por Green (1995). En este trabajo se

hará uso de éste último dada su gran versatilidad y difusión en múltiples aplicaciones.

El algoritmo MH construye una cadena de Markov \mathbf{X}_M apropiada definiendo una distribución de probabilidades de transición $q_T(\mathbf{m}^{(t+1)} / \mathbf{m}^{(t)})$ entre un estado y el próximo, siguiendo los pasos que se describen:

1. Generar un conjunto de parámetros iniciales $\mathbf{m}^{(0)}$.
2. Generar otro conjunto de parámetros, posible candidato \mathbf{m}^* , a partir de $q_T(\mathbf{m}^{(t+1)} / \mathbf{m}^{(t)})$.
3. Generar una variable aleatoria u_r de distribución uniforme $U[0,1]$.
4. Calcular el parámetro $\alpha_{MH}(\mathbf{m}^* / \mathbf{m}^{(t)})$ definido como

$$\alpha_{MH}(\mathbf{m}^* / \mathbf{m}^{(t)}) = \min\left(\frac{p(\mathbf{m}^* / \mathbf{d}) \cdot q_T(\mathbf{m}^* / \mathbf{m}^{(t)})}{p(\mathbf{m}^{(t)} / \mathbf{d}) \cdot q_T(\mathbf{m}^{(t)} / \mathbf{m}^*)}, 1\right). \quad (2.60)$$
5. Decidir si se acepta el posible candidato \mathbf{m}^* de acuerdo a:
 - I. Si $u_r \leq \alpha_{MH}(\mathbf{m}^* / \mathbf{m}^{(t)})$, luego $\mathbf{m}^{(t+1)} = \mathbf{m}^*$
 - II. Si $u_r > \alpha_{MH}(\mathbf{m}^* / \mathbf{m}^{(t)})$, luego $\mathbf{m}^{(t+1)} = \mathbf{m}^{(t)}$
6. Repetir los pasos 2 a 5 hasta obtener el número deseado de estados en la cadena.

De esta forma, este procedimiento genera una cadena de Markov con distribución de transición $p(\mathbf{m}^{(t+1)} / \mathbf{m}^{(t)}) = \alpha_{MH}(\mathbf{m}^{(t+1)}, \mathbf{m}^{(t)}) \cdot q_T(\mathbf{m}^{(t+1)} / \mathbf{m}^{(t)})$. Típicamente esta cadena generada explora el espacio de parámetros en una forma local. En algunos métodos, $\mathbf{m}^{(t)}$ difiere de $\mathbf{m}^{(t+1)}$ en una sola componente de estado, mientras que en otros pueden cambiar todas las componentes a la vez, pero en una pequeña medida, dado que la localidad es de vital importancia para el funcionamiento de este algoritmo.

Un aspecto importante a destacar en el algoritmo es que la probabilidad de aceptación dada por $\alpha_{MH}(\mathbf{m}^* / \mathbf{m}^{(t)})$ al involucrar el cociente $\frac{p(\mathbf{m}^* / \mathbf{d})}{p(\mathbf{m}^{(t)} / \mathbf{d})}$ evita el cálculo de la constante de normalización de la ec.(2.55)

Si bien el algoritmo MH es de implementación relativamente simple, el funcionamiento correcto del mismo requiere del ajuste de varios parámetros relativos al propio algoritmo.

En primer término, debe especificarse una densidad generadora $q_T(\mathbf{m}^{(t+1)} / \mathbf{m}^{(t)})$ de los conjuntos de parámetros posibles candidatos para la cadena. Típicamente, esta densidad es seleccionada de una familia de distribuciones que posee como parámetros de ajuste, su ubicación y escala (Chib y Siddharta, 1995).

Una familia de estas distribuciones muy empleada en la práctica está dada por $q_T(\mathbf{m}^{(t+1)} / \mathbf{m}^{(t)}) = q_1(\mathbf{m}^{(t+1)} - \mathbf{m}^{(t)})$ donde q_1 es típicamente una densidad de probabilidad simétrica centrada en el origen. En este caso, el candidato \mathbf{m}^* es generado de acuerdo al proceso $\mathbf{m}^* = \mathbf{m}^{(t)} + \tilde{\boldsymbol{\epsilon}}$, donde $\tilde{\boldsymbol{\epsilon}}$ es la variable aleatoria de

incremento que sigue la distribución q_1 , que generalmente se describe como una distribución normal multivariada. En otras palabras, el candidato es igual al conjunto de parámetros de la iteración actual sumado a un ruido, y entonces la cadena formada por dicho método es conocida como *cadena de caminata aleatoria*. Otras familias generadoras de candidatos pueden verse en Hastings (1970), Chib y Greenberg (1994) y Tierney (1994).

Una vez seleccionada la familia de distribución usada en la densidad generadora es necesario resolver el punto crucial de la ubicación y escala (varianza) de la distribución de probabilidades de transición $q_T(\mathbf{m}^{(t+1)} / \mathbf{m}^{(t)})$ que posee gran influencia sobre la eficiencia del algoritmo. La escala afecta el comportamiento de la cadena en dos aspectos principales: el denominado *cociente de aceptación*, que es el porcentaje de veces que un candidato es aceptado; y la región en el espacio de parámetros que es cubierta por la cadena. En este sentido, si se elige una escala pequeña, la cadena cubre de forma lenta el espacio de parámetros (o incluso puede no hacerlo) con un cociente de aceptación alto, mientras que un valor de escala alto produce muchos saltos en la cadena con un cociente de aceptación bajo.

En segundo término, se debe obtener una distribución a priori que represente el conocimiento previo que se posee de los parámetros del modelo. Cuando uno no posee información adicional de dichos parámetros o desee extraer conclusiones exclusivamente a partir de los datos de medición, se emplea la ya mencionada distribución no informativa o una distribución uniforme dentro de un rango determinado. Para el caso en que se tenga información vaga de los parámetros, se pueden usar las distribuciones a priori conjugadas que son de forma suave y cuyos parámetros no son determinantes para las distribuciones posteriores obtenidas que resultan en general muy similares. Cuando la forma de una distribución conjugada no brinda una representación satisfactoria, es recomendable armar una distribución discreta e interpolar. En algunos casos, cuando la información viene dada ya o es de fácil conversión a la forma estadística (como se verá en la sección de aplicaciones del enfoque Bayesiano), se suele emplear familias de distribuciones típicas como las normales debido a su gran aplicación y simplificación en la propia implementación del algoritmo.

El tercer punto que tiene importancia en el ajuste de eficiencia del algoritmo es el número de estados que se generen. En este sentido, cabe destacar que para armar la estadística de la distribución posterior a partir de un número de estados, es necesario haber llegado previamente al régimen estacionario, con lo cual el análisis debe ser doble: primero, un estudio de la cantidad de pasos hasta llegar al estado estacionario con el consiguiente descarte de los estados generados antes de este punto, y segundo, la cantidad de estados propiamente considerados para la construcción de la estadística de la distribución posterior.

Un último punto a considerar es la generación del estado inicial. Si bien teóricamente el algoritmo converge a la distribución posterior independientemente del valor inicial de los parámetros, en muchos casos en la práctica pueden existir problemas de convergencia que conduzcan por ejemplo a mínimos locales. Una posible estrategia es utilizar distintas semillas (estados iniciales) y estudiar el comportamiento de las distintas cadenas resultantes.

Los problemas de convergencia del algoritmo pueden deberse a un mal ajuste en alguno de los parámetros descritos en los párrafos anteriores o también a otras razones vinculadas al propio modelo sobre el que se ejecuta MH como se verá en la sección de aplicaciones del enfoque Bayesiano aplicado al problema específico de dispersión de luz de este trabajo.

SEGUNDA PARTE.
APLICACIONES EN SISTEMAS DE PARTÍCULAS

1. INTRODUCCIÓN

La caracterización de sistemas de partículas a partir de mediciones realizadas mediante determinadas técnicas experimentales usando un modelo que vincule dichos sistemas a las mediciones constituye un problema inverso tal como se lo definió al principio de este capítulo y por lo tanto las técnicas de resolución de problemas inversos desarrolladas en la primera parte pueden ser empleadas para tal caracterización.

Existe una variedad de posibles técnicas experimentales aplicables que permiten la formulación de un problema inverso entre las que se destacan las técnicas ópticas y dentro de esta categoría las correspondientes a dispersión de luz (Glatter y col., 1991; Pike y Sabatier, 2002). Las técnicas de dispersión de luz más empleadas son la Dispersión de Luz Estática (DLE), Dispersión de Luz Dinámica (DLD) y Turbidimetría debido principalmente a su naturaleza simple y no destructiva, su rapidez, su buena repetitividad y la no necesidad de calibración previa. Los experimentos de dispersión de luz permiten obtener todo tipo de información sobre las características morfológicas de las partículas pero la aplicación correcta de las técnicas depende del tamaño de las partículas. Típicamente la fuente de luz empleada en el arreglo experimental determina el rango de tamaño de las partículas que puede ser medido. En particular, el uso de un láser con la longitud de onda fija resulta ideal para el análisis de sistemas en el espectro de luz visible.

En todo caso, la dificultad asociada con las técnicas de dispersión de luz está relacionada con la inversión de mediciones para extraer de las mismas la información deseada. Esto se debe en particular a la naturaleza mal condicionada del problema inverso resultante y al ruido siempre presente en los datos. Como consecuencia se han desarrollado numerosos métodos de resolución de este problema inverso específico que se remontan a más de treinta años. En este sentido, los primeros trabajos corresponden a aplicaciones de dispersión de rayos X y neutrones (Glatter, 1977 y 1980) que han sido luego extendidos a mediciones de dispersión de luz visible. Inicialmente los métodos planteados han seguido los esquemas típicos de los problemas inversos lineales presentados anteriormente (Moore, 1980; Svergun y col., 1988 y Svergun, 1993) pero más recientemente con la enorme mejora en los tiempos de procesamiento, se han reportado numerosas aplicaciones usando algoritmos basados en enfoques alternativos (Ulanowski y col., 1998; Ye y col., 1999; Hodgson, 2000; Wilkinson y col., 2001; Berdnik y col., 2004)

2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

En esta sección se detallan los resultados obtenidos del problema de caracterizar sistemas de partículas heterogéneos, concentrados y de bajo contraste a partir de mediciones de la intensidad de luz dispersada usando técnicas de inversión de modelo. Dicha caracterización se lleva a cabo a través de la recuperación de la distribución de tamaño de partículas (DTP) y de la estimación de la fracción de volumen de las partículas. La determinación de la DTP es a menudo un factor crítico en la optimización

del comportamiento de materias primas, productos intermedios y productos finales en diversos procesos industriales. No menos importante es su uso en varios campos de investigación, especialmente en tecnología de alimentos, procesos con sistemas micelares y desarrollo de antibióticos. En el apéndice A se enumeran brevemente algunas de las aplicaciones más importantes relacionadas a la medición de la DTP.

2.1. MODELOS

Los modelos utilizados serán el modelo de Aproximación Local Monodispersa (ALM) y el Modelo de Mezclas Finitas (MMF) definidos en la sección 4.2.2.2 del capítulo 1. El problema inverso formulado depende del modelo empleado y del enfoque propio de la resolución (determinístico o probabilístico, paramétrico o con forma libre). Los enfoques determinístico y probabilístico fueron discutidos en la primera parte de este capítulo. En tanto que la diferenciación entre un enfoque paramétrico y otro con forma libre se refiere en este problema específico a la representación de la DTP. El problema inverso definido en forma paramétrica se refiere a que se ha hecho uso de la representación de la DTP mediante alguna familia de distribuciones paramétricas. Típicamente las familias paramétricas empleadas para la representación de la DTP incluyen la distribuciones de Schulz, Weibull, log-normal y normal. En este trabajo se hace mayor hincapié en el uso de la función log-normal debido a que ésta describe de manera apropiada DTPs que aparecen frecuentemente con distribución relativamente asimétrica. Como consecuencia la DTP queda definida como:

$$f(R) = \frac{\sqrt{g/\pi}}{R} \exp\left\{-g \left[\log\left(\frac{R}{R_0}\right)\right]^2\right\} \quad (2.61)$$

donde los parámetros R_0 y g se relacionan con la media \bar{R} y la varianza σ^2 de la DTP a través de:

$$\bar{R} = R_0 \exp\left(\frac{1}{4g}\right) \quad (2.62)$$

$$\sigma^2 = 2R_0^2 \exp\left(\frac{3}{4g}\right) \sinh\left(\frac{1}{4g}\right) \quad (2.63)$$

Con anterioridad al uso de computadoras con gran poder de cálculo hasta la actualidad, las magnitudes estadísticas como la DTP se han caracterizado mediante expresiones analíticas con la ventaja de tener que calcular unos pocos parámetros y determinar a partir de éstos sus valores estadísticos como las medias aritmética y geométrica, la varianza, la mediana y el modo entre otros (Pabst y Gregorová, 2007). Es importante señalar que la representación paramétrica de la DTP encierra en sí misma una regularización del problema al estar limitando la forma de la distribución buscada y favoreciendo ciertas características en la solución como es típicamente la suavidad. Sin embargo la verdadera DTP se desviará de una distribución con una forma analítica exacta; cuando esta desviación se supone importante no se realiza suposición alguna sobre la forma de la distribución y se plantea un problema inverso con enfoque de forma libre. En dicho caso un esquema de regularización explícito es necesario.

2.2. DATOS

Los datos correspondientes a las mediciones de intensidades de luz dispersada $I_\varepsilon(q)$ empleados en este trabajo fueron obtenidos tanto mediante simulaciones numéricas como a través de arreglos experimentales.

Las mediciones simuladas fueron generadas calculando la intensidad de luz dispersada $I_s(q)$ resolviendo el problema directo de acuerdo a cada modelo estudiado y sumándole ruido ε de distribución normal con valor medio nulo y desviación estándar σ_ε proporcional al valor medio o máximo de intensidad de luz dispersada.

Las mediciones experimentales fueron obtenidas por otros autores a partir de muestras resultantes de la polimerización de poli-isobutileno (PIB) en metacrilato de isobornilo (IBoMA). Las mismas fueron medidas con el equipo de Dispersión de Luz Estática de Celda Plana (DLECP) de la fig. 2.2 en el cual sucede la reacción. En este trabajo se consideran cuatro muestras producto de tres posibles mezclas de peso relativo de dos tipos de PIB (PIB5 y PIB025) en IBoMA: una muestra de 30 % de PIB5 (30PIB5), una muestra de 50 % de PIB5 (50PIB5), y dos muestras de 50 % de PIB025 (50PIB025 y 50PIB025replica). Como resultado de una separación de fases inducida por la polimerización, se forman partículas esféricas sub-micrométricas ricas en PIB. Al final del proceso de polimerización cuando el sistema vitrifica, las partículas poliméricas quedan atrapadas en una matriz sólida de polímero rica en Poly-IBoMA. El sistema de partículas resultante queda finalmente compuesto por partículas de tamaño micrométrico con una moderada distribución de tamaños y una fracción de volumen entre 5% y 10% (Soulé y Elicabe, 2008). El tamaño, concentración, y contraste óptico, permiten considerar al sistema bajo la aproximación R-G discutida en 1.3.2. Esta suposición está apoyada por los resultados en el trabajo de referencia de Lindner y col. (2001). En este trabajo se establece que para índices de refracción relativos de las partículas, m de 1.04 y radios de partículas menores a 0.5 micrones, las DTPs estimadas con las teorías de R-G y de Mie son muy similares. Como en los casos experimentales estudiados, m no es mayor a 1.02 y el radio medio de las partículas es menor al de dicho trabajo, se considera que el sistema puede ser analizado mediante esta aproximación.



Figura 2.2. Equipo de Dispersión de Luz Estática de Celda Plana (DLECP)

El equipo de Dispersión de Luz Estática de Celda Plana (DLECP) cuyo esquema se observa en la fig. 2.3 consiste de un arreglo lineal de fotodiodos ubicados para detectar la luz dispersada por una muestra fina iluminada por un láser de 17mW de He-Ne con polarización aleatoria. El haz del láser es atenuado por un filtro de densidad neutro, expandido por un expensor de haz de 5 veces y recortado por un diafragma de iris antes de llegar a la muestra. El portamuestras está hecho de dos ventanas de vidrio separadas por un espaciador de 1.2 mm. y ubicado en un bloque de aluminio provisto con un sistema de calentamiento eléctrico controlado por computadora. La luz dispersada por la muestra es recogida por 14 arreglos lineales de fotodiodos monolíticos de silicio con 16 elementos cada uno. Los arreglos de 25.20 mm. de longitud cada uno, están localizados uno junto al otro con una pequeña brecha de 0.25 mm. El área activa de cada elemento es de 2.31 mm^2 . Cada fotodiodo opera como un fuente de corriente linealmente controlada por la intensidad de luz. Un vidrio difusor de ópalo es usado para calibrar los fotodiodos individualmente y así compensar las diferentes ganancias. La corriente del fotodiodo circula a través de una resistencia generando así una tensión proporcional a la luz incidente. Esta tensión es sensada por 29 circuitos integrados compuestos por un multiplexor de 8 canales y un conversor A/D de 12 bits. Se emplea comunicación en serie para recibir las señales de control usadas para seleccionar el canal que es muestreado. Estas señales son enviadas a un microprocesador que lleva acabo todas las tareas de coordinación y control y se encuentra conectado a una PC a través de un puerto serie. Si bien este tipo de conexión impone un tiempo de muestreo mínimo de 1 seg., el tiempo necesario para recoger el espectro completo es mucho menor.

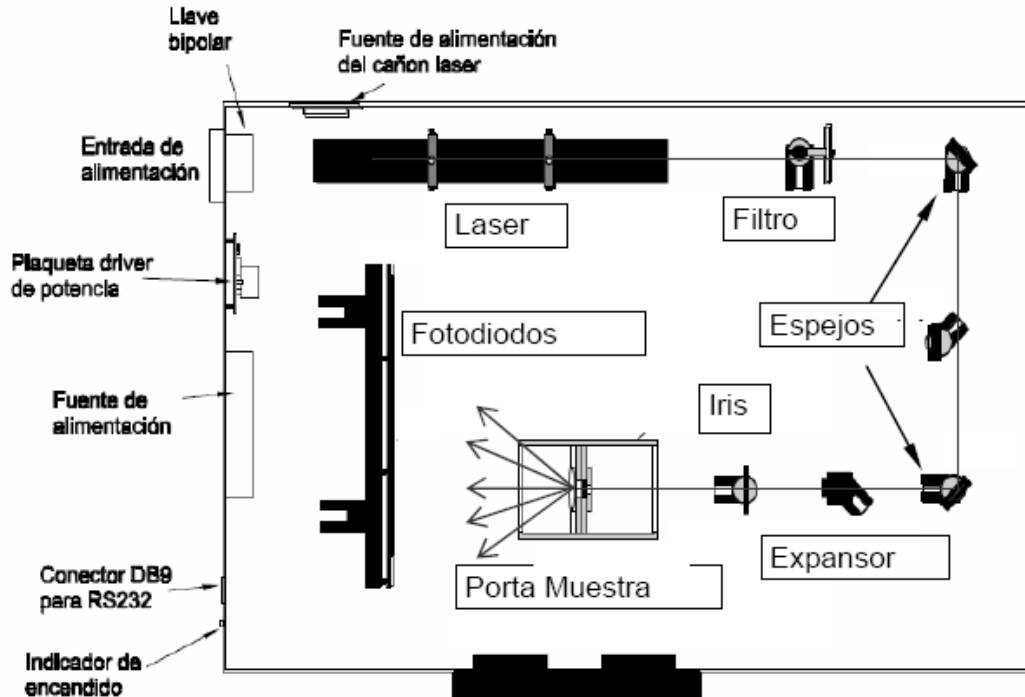


Figura 2.3. Esquema del Equipo de Dispersión de Luz Estática de Celda Plana

Como técnica de medición complementaria de la DTP en este trabajo se han tomado datos de bibliografía (Soulé y Elicabe, 2008) correspondientes a mediciones de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Este tipo de medición se encuentra dentro de las denominadas técnicas de observación directa ya que permite la visualización directa de las partículas y se emplea generalmente como método de referencia para evaluar resultados de otras técnicas. La MEB permite capturar detalles de la estructura superficial de las partículas, pero posee graves desventajas como otras de la familia de la microscopía electrónica. Entre ellas se destacan que son experimentalmente costosas y requieren mucho tiempo; sólo permiten medir partículas rígidas; deben analizarse miles de partículas para obtener una estadística confiable de la DTP y el haz de electrones puede dañar la muestra tergiversando los resultados.

Los objetivos planteados en este capítulo son varios. Una vez formuladas las distintas formas del problema inverso, el análisis se desdobra en dos partes: una primera parte correspondiente a la eficiencia de la metodología empleada para resolver los problemas analizando mediciones simuladas y una segunda parte sobre el alcance y limitaciones de los modelos estudiados. Finalmente se desea extraer conclusiones generales que permitan decidir en conjunto modelos y métodos convenientes de emplear para obtener resultados aceptables.

Todos los cálculos se han efectuado con el software MATLAB®, tanto mediante programas propios específicamente desarrollados para los problemas analizados, así como también funciones de la librería del software libre Regularization Tools (Hansen, 1994) y de otras librerías específicas de métodos de optimización numéricos.

3. ESTIMACIÓN USANDO LA APROXIMACIÓN LOCAL MONODISPERSA Y MÉTODOS DE MÍNIMOS CUADRADOS

Cuando el modelo ALM es empleado, la forma general del problema inverso planteado sigue el esquema de la ec. (2.26) de minimización de un funcional que en este caso particular resulta:

$$\text{Min}_{f, p_{HS}, K, C} \left\{ \|I_s(f, p_{HS}, K, C, q) - I_\varepsilon(q)\|^2 + \lambda \|L_g(f)\|^2 \right\} \quad (2.64)$$

donde $f = f(R)$ es la DTP, p_{HS} es la fracción efectiva de volumen definida al final del capítulo 1, K es una constante global del modelo. Recordemos que este modelo considera los efectos de la interferencia entre las partículas modelándolas como esferas impenetrables llamadas “*esferas duras*”, y como resultado de ello define una relación entre los radios de estas “*esferas duras*” y las propias partículas. En nuestro caso dicha relación viene dada por $C = \frac{R_{HS}}{R}$ considerando que las partículas poseen una zona circundante impenetrable proporcional a sus tamaños (Pedersen, 1994); q denota el módulo del vector de dispersión de luz definido anteriormente; $I_s(f, p_{HS}, K, C, q)$ es la intensidad de luz estática dispersada $I_s(q)$ que aparece en la ec.(1.53) y generada mediante el modelo ALM; en tanto que $I_\varepsilon(q)$ corresponde a las mediciones ruidosas (experimentales o simuladas) de intensidad de luz dispersada descritas anteriormente; $L_g(f)$ es un operador lineal aplicado a $f(R)$ y constituye el término de regularización que expresa generalmente alguna restricción sobre la DTP, típicamente relacionada con su forma (condición de suavidad, no negatividad, etc.) mientras que λ es el parámetro de regularización correspondiente.

La expresión para $I_s(f, p_{HS}, K, C, q)$ es desarrollada a partir de la ec. (1.91) y se puede escribir como

$$I_s(f, p_{HS}, K, C, q) = K \int_0^\infty f(R) S(p_{HS}, q, C, R) F^2(q, R) dR \quad (2.65)$$

donde $f(R)$ es la DTP expresada con área unitaria; $S(p_{HS}, q, C, R) = S(p_{HS}, q, R_{HS})$ es el factor de estructura definido en la ec.(1.88), $F^2(q, R) = \left(\frac{4\pi}{3} R^3\right)^2 P(q, R)$, con $P(q, R)$ definida en la ec.(1.57). Puede verse de la relación entre $I_s(q)$ y la STDDL dada por la ec.(1.53) que reemplazando la STDDL por la expresión de la ec. (1.91) se puede llegar a la expresión resultante para K :

$$K = \left[\frac{E_i^2 (A_d / R_d^2)}{A_d} \right] \Delta\rho^2 K_p = K_i \Delta\rho^2 K_p, \quad (2.66)$$

donde E_i , A_d , R_d y $\Delta\rho^2$ han sido definidos en el capítulo 1, el término entre corchetes es K_i correspondiente a la constante relacionada con el equipo instrumental y K_p es el cociente entre la DTP expresada en número $D_N(R)$ de la ec.(1.91) y $f(R)$, es decir

$$K_p = \frac{D_N(R)}{f(R)}$$

Un primer aspecto importante a considerar es que el problema resultante de la ec.(2.64) al emplear la forma de la intensidad de luz de la ec.(2.65) es lineal con respecto a $f(R)$ pero no lineal en relación a p_{HS} y C .

Un segundo aspecto que cabe destacar es que la estimación de la fracción verdadera del volumen de partículas η sólo puede ser realizada en forma indirecta y sólo si se tiene conocimiento de $K_i\Delta\rho^2$, conocimiento que no es considerado en los datos experimentales analizados que corresponden a mediciones relativas.

También se ha empleado en este trabajo como se verá más adelante, una versión modificada de la ec.(2.65) bajo el agregado de un término proporcional a q^{-2} para el ajuste del espectro experimental medido. Este término es usado algunas veces para tomar en cuenta el espectro sin partículas e incluye efectos ópticos tales como la incidencia rasante de la luz y el tamaño finito de los elementos de los fotodiodos, así como la dispersión de luz debida a impurezas (Soulé y Eliçabe, 2008). Como resultado se obtiene la expresión de la ec.(2.67)

$$I_s(f, p_{HS}, K, C) = K \int_0^{\infty} f(R) S(p_{HS}, q, C, R) F^2(q, R) dR + a_p q^{-2} \quad (2.67)$$

3.1. ESTIMACION PARAMETRICA

En el caso de la estimación paramétrica, el esquema de minimización de la ec.(2.64) se ve modificado bajo la consideración de que ahora la función $f(R)$ queda representada como se ha visto en la ec.(2.61) y por lo tanto la minimización del funcional de la ec.(2.64) pasa a ser de la forma:

$$\underset{R_0, g, K, p_{HS}, C}{Min} \left\{ \|I_s(R_0, g, K, p_{HS}, C, q) - I_\varepsilon(q)\|^2 \right\} \quad (2.68)$$

donde el término de regularización original $\lambda \|L_g(f)\|^2$ de la ec.(2.64) es anulado debido a que la propia parametrización de $f(R)$ impone condiciones de suavidad y no negatividad con el costo de limitar las formas posibles de la DTP.

3.1.1. SIMULACIÓN CON DATOS DE ALM

Se ha trabajado en principio con mediciones simuladas usando ALM para estudiar la performance de algunos métodos de resolución de mínimos cuadrados no lineales aplicados (explicados en la sección 3.2.1. de métodos iterativos) sobre el modelo ALM. Se han estudiado dos implementaciones del algoritmo *Levenberg-Marquardt* en Matlab® que se encuentran en dos rutinas de optimización de métodos de mínimos cuadrados no-lineales: la denominada rutina *lsqnonlin* que ya viene integrada en las herramientas de Optimización del software y la rutina *LMFnlsq* desarrollada por Balda (2008)

En una primera aproximación, se ha simplificado el problema de estimación suponiendo la constante K conocida y que las partículas interactúan como esferas duras con su propio radio y por lo tanto el parámetro C que relaciona los radios de las partículas y de las “esferas duras” resulta $C = \frac{R_{HS}}{R} = 1$, con lo que sólo son recuperados los

parámetros R_0 , g y p_{HS} . El ejemplo que se ha estudiado bajo esta simplificación es el descrito en Frontini y col. (2008). En él se ha considerado un sistema de partículas poliméricas con una DTP en el rango de 20-500nm, de parámetros $R_0 = 200$, $g = 5$ y $p_{HS} = 0.3$ suspendido en un medio también polimérico con índices de refracción de partículas de $n_p = 1.5$ y del medio $n_s = 1.48$, con lo cual se cumple la condición de bajo contraste. Para el equipo experimental se han usado datos de un láser con longitud de onda 632.8nm y ángulos equiespaciados de $\theta = 4^\circ$ a 40° , así como una constante global $K=1$. La propagación de los errores de las mediciones ha sido realizada empleando el método de Monte Carlo para establecer el rango de validez de los parámetros estimados. En este sentido se han aplicado diferentes realizaciones de ruido normal con valores de σ_ϵ de 0.1 y 1% respecto del valor medio de intensidad. Se ha trabajado con 50 puntos para describir la DTP en un rango de 10nm a 1 μ m y 70 puntos de medición, observando que si se disminuye el número de puntos para representar la distribución (esto es un nivel menor de discretización) se produce un incremento en los errores de estimación. Por otra parte, las distintas condiciones iniciales testeadas no han producido diferencias en la convergencia hacia la solución final, considerando que el espacio de parámetros considerado se encuentra en un rango claramente acotado y presenta una forma relativamente regular con un mínimo bien definido. Como resultado de este primer análisis se han obtenido niveles de error en las estimaciones de orden similar al de los errores en las mediciones como se puede observar en la tabla 2.1. El problema así planteado resulta muy estable con una correcta determinación de los valores de los parámetros. Los resultados de los errores relativos para cada parámetro son coherentes con el análisis de sensibilidad realizado. En la fig. 2.4, se muestran los coeficientes de sensibilidad normalizados para cada parámetro. Los mismos describen la forma como varía la intensidad de luz dispersada respecto de cada parámetro del modelo en este caso en función del módulo del vector de dispersión de luz q . Puede verse entonces como las mediciones resultan más sensibles al parámetro R_0 en el problema directo y por lo tanto dicho parámetro posee el menor error relativo en el problema inverso.

σ_ε	0.1% \bar{I}_s	1% \bar{I}_s
g	4.996-5.010 Error Relativo: 0.2%	4.929-5.041 Error Relativo: 1.42%
R_0	199.962-200.001 Error Relativo: 0.018%	199.562-200.562 Error Relativo: 0.28%
p_{HS}	0.2994-0.2999 Error Relativo: 0.18%	0.298-0.302 Error Relativo: 0.93%

Tabla 2.1. Resultados de la estimación de parámetros

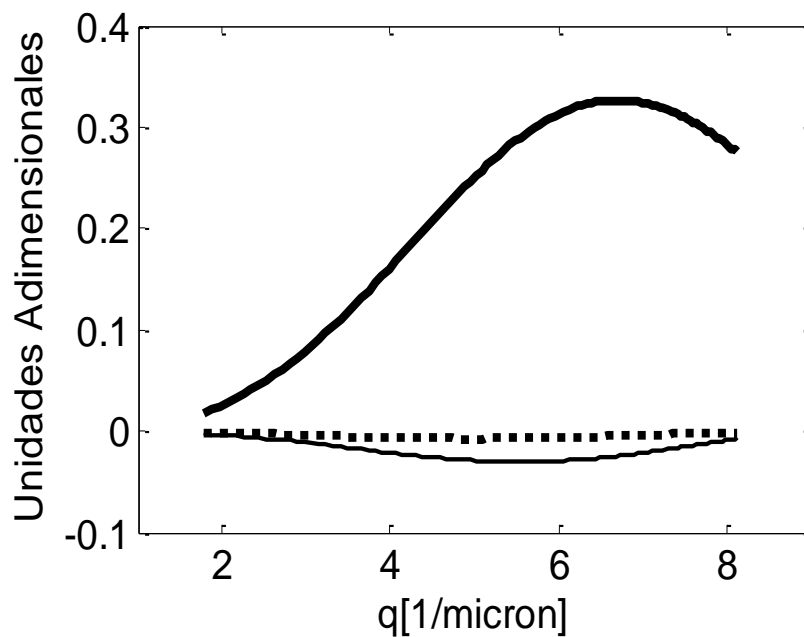


Figura 2.4. Coeficientes de sensibilidad normalizados en función de los valores del vector de dispersión de luz q para los parámetros R_0 (línea gruesa), p_{HS} (línea punteada) y g (línea fina)

El segundo paso realizado es la inclusión de K como parámetro a estimar. La principal consecuencia de la estimación de K es que este parámetro puede tomar en la práctica cualquier valor positivo y resulta necesario un valor inicial del orden del verdadero para una buena convergencia del algoritmo. Para resolver este problema se planteó un esquema de dos minimizaciones sucesivas:

1. Se plantea el problema de mínimos cuadrados de la ec.(2.69) contrastando las mediciones simuladas normalizadas $I_\varepsilon^N(q) = \frac{I_\varepsilon(q)}{\|I_\varepsilon(q)\|}$ con las generadas mediante

el modelo ALM, $I_N(R_0, g, p_{HS}, q) = \frac{I_s(R_0, g, p_{HS}, q)}{\|I_s(R_0, g, p_{HS}, q)\|}$, también normalizadas

donde $I_s(R_0, g, p_{HS}, q) = I_s(R_0, g, K, p_{HS}, C, q)$ para $K = C = 1$

$$\text{Min}_{R_0, g, p_{HS}} \left\{ \|I_N(R_0, g, p_{HS}, q) - I_\varepsilon^N(q)\|^2 \right\} \quad (2.69)$$

Se obtiene aquí una primera estimación de los parámetros: $R_0^{(0)}, g^{(0)}, p_{HS}^{(0)}$

2. Se calcula una primera estimación de K a través de

$$K^{(0)} = \frac{I_\varepsilon(q)}{I_s(R_0^{(0)}, g^{(0)}, p_{HS}^{(0)}, q)}$$

3. Se minimiza el funcional $\text{Min}_{R_0, g, K, p_{HS}} \left\{ \|I_s(R_0, g, K, p_{HS}, q) - I_\varepsilon(q)\|^2 \right\}$

donde $I_s(R_0, g, K, p_{HS}, q)$ es calculada mediante la ec.(2.65) para $C = 1$ y para los valores $R_0^{(0)}, g^{(0)}, p_{HS}^{(0)}$ y $K^{(0)}$ como valores iniciales.

Para la implementación de la primera minimización no-lineal del esquema anterior se ha empleado en esta etapa el método de Nelder-Mead discutido en la sección de métodos iterativos, que se encuentra implementado en Matlab® mediante la función *fminsearch*. La elección de este método se debe a que sólo interesa una primera aproximación de la solución en este punto que puede obtenerse en pocos pasos con este método y partiendo de una condición inicial relativamente arbitraria (detalles de la convergencia de este algoritmo pueden verse en Lagarias y col., 1998). Para la segunda minimización se ha usado otra vez el método de *Levenberg-Marquardt*.

Nuevamente los resultados obtenidos han sido satisfactorios y un aspecto importante a destacar es que suponiendo conocido el producto $K_i \Delta \rho^2$ se ha podido calcular aceptablemente la fracción de volumen verdadera de las partículas η a partir de los parámetros estimados \hat{R}_0, \hat{g} y \hat{K} a través de la ec. (1.86) donde Np_i puede ahora

estimarse como $\hat{N}p_i = \frac{\hat{K}}{K_i \Delta \rho^2} \hat{f}(R_i) = \hat{K}_p \hat{f}(R_i)$ con $\hat{f}(R_i)$ como la componente

correspondiente al radio i -ésimo de la distribución log-normal de la ec.(2.61) obtenida con \hat{R}_0 y \hat{g} .

σ_ε	0.1% \bar{I}_s	1% \bar{I}_s
g	4.988-5.008 Error Relativo: 0.24%	4.908- 5.146 Error Relativo: 2.92%
R_0	199.850- 200.157 Error Relativo: 0.078%	198.545- 201.425 Error Relativo: 0.71%
p_{HS}	0.2994-0.3006 Error Relativo: 0.18%	0.297-0.303 Error Relativo: 1%
K	9.973e6- 1.002e7 Error Relativo: 0.73%	9.633e6-1.021e7 Error Relativo: 3.67%
η	0.2997-0.3002 Error Relativo: 0.1%	0.297-0.302 Error Relativo: 1%

Tabla 2.2. Resultados de la estimación de parámetros con K desconocido para un sistema de partículas con $R_0 = 200$, $g = 5$, $\eta = p_{HS} = 0.3$, $K = 1e7$ y $K_i \Delta \rho^2 = 1$

El último paso es incluir el parámetro C restante para generalizar el uso del modelo ALM al caso de sistemas de partículas con doble capa. Esta inclusión no afecta esencialmente el esquema desarrollado en el segundo paso, donde la única diferencia consiste en que la segunda minimización es ahora la correspondiente a la ec. (2.68) donde se toma como valor inicial para C a $C^{(0)} = 1$.

En primer lugar, se ha estudiado el efecto de incluir este parámetro en el análisis de sistemas de partículas de una sola capa, de modo que el modelo empleado se encuentra sobreparametrizado. Se ha verificado que esta sobreparametrización del modelo no afecta la recuperación de los parámetros manteniéndose los mismos en un rango dentro del nivel de error de las mediciones.

Finalmente, el modelo es empleado para recuperar sistemas de partículas de doble capa para diferentes valores de C , obteniendo buenas estimaciones en todos los casos estudiados.

3.1.2. SIMULACIÓN CON DATOS DEL MMF

Una vez que ha sido testeado el algoritmo a usar, la idea es emplear como mediciones, datos más realistas que permitan considerar el efecto conjunto de modelo y método en la solución del problema inverso. Por esta razón, el segundo conjunto de estimaciones paramétricas que se ha realizado hace uso de la ec.(2.68) para el caso en que las mediciones $I_\varepsilon(q)$ son las intensidades de luz dispersada calculadas mediante el modelo de mezclas finitas como:

$$I_\varepsilon(q) = -KD(q)\Delta(q)^{-1} + \varepsilon \quad (2.70)$$

donde $D(q)$ y $\Delta(q)^{-1}$ están definidas en las ecs.(1.75) y (1.76), la constante $K = VsK_i$, con Vs como el volumen del sistema y K_i como la constante relacionada con el instrumental que aparece en la ec.(2.66) y ε es el ruido en las mediciones.

La simulación con datos del MMF permite evaluar el modelo ALM. En este sentido, no se ha hecho hasta el momento una evaluación rigurosa de la consistencia de este modelo aproximado respecto al exacto en función de las concentraciones y polidispersidades de los sistemas. Pedersen (1994) realizó una comparación de modelos a través de las intensidades de dispersión de luz para distribuciones gaussianas de tamaño de partículas. Para ello empleó como criterio de análisis, la comparación de los resultados en el problema directo, es decir que los modelos aproximados se consideran mejores si el error entre las mediciones simuladas es menor para iguales datos de entrada.

El análisis de la solución del problema inverso va a permitir comparar el funcionamiento del modelo ALM bajo un criterio más sólido que el empleado por Pedersen. Esto se fundamenta en dos puntos principales. En primer lugar, los modelos aproximados son usados no para generar mediciones de intensidad de luz dispersada, sino para estimar los parámetros del sistema, por lo que consideramos este tipo de análisis más útil y realista. En segundo lugar, resulta además un criterio más estricto dado que la propagación del error es mucho mayor en la resolución de un problema inverso.

Nuevamente en esta estimación paramétrica la DTP verdadera se define mediante una función log-normal y es recuperada considerando también dicho tipo de representación. Se ha trabajado para valores del radio medio \bar{R} entre 200 y 400 nm., valores de desviación estándar σ de la DTP en un rango entre 20nm y 200nm. y para fracciones de volumen η entre 1% y 40%. Además para completar el análisis se consideraron mediciones de tipo absoluto para poder estimar adicionalmente el valor de la fracción de volumen.

Se estudiaron cinco implementaciones con diferentes combinaciones de algoritmos siguiendo la estructura de doble minimización desarrollada en 3.1 (como puede verse en forma resumida en la tabla 2.3) y se consideraron las soluciones con menor residuo encontradas. Si bien todas las implementaciones no presentaron problemas de convergencia para sistemas con DTPs angostas y bajas concentraciones de partículas, convergiendo en pocos pasos a un mismo óptimo, para los casos menos triviales se observaron algunas diferencias en los resultados obtenidos donde los óptimos hallados con los menores residuos se consiguieron empleando principalmente las implementaciones 2 y 3 de la tabla 2.3.

Implementación	Primera Minimización		Segunda Minimización	
	Algoritmo	Función Matlab	Algoritmo	Función Matlab
1	Nelder-Mead	fminsearch	Nelder-Mead	fminsearch
2	Nelder-Mead	fminsearch	Levenberg-Marquardt	lsqnonlin
3	Nelder-Mead	fminsearch	Levenberg-Marquardt	LMFnlsc
4	Levenberg-Marquardt	LMFnlsc	Levenberg-Marquardt	LMFnlsc
5	Levenberg-Marquardt	lsqnonlin	Levenberg-Marquardt	lsqnonlin

Tabla 2.3. Esquema de las distintas implementaciones de algoritmos ensayadas para la estimación paramétrica

Con la finalidad de analizar los rangos de los parámetros para los cuales las estimaciones son concordantes con los datos reales se ha efectuado un análisis previo del problema directo. Este análisis previo resulta útil para explicar algunos de los comportamientos observados en los resultados del problema inverso.

El análisis del problema inverso se ha dividido en dos etapas. En la primera, para simplificar la cantidad de variables del problema, se considera que las partículas esféricas interactúan con su propio radio y por tanto se generan mediciones con el MMF

para $C = \frac{R_{HS}}{R} = 1$, en tanto que el modelo ALM se analiza para partículas de una sola

capa, por lo que C no es estimado. En la segunda etapa las mediciones son generadas para partículas de dos capas y recuperadas empleando el parámetro C en la resolución del problema inverso.

Las principales conclusiones extraídas de la primera etapa son las siguientes:

Dada la equivalencia existente de la ALM y el MMF para los casos extremos de sistemas monodispersos y con muy bajas concentraciones de partículas, es razonable encontrar los mejores resultados en las regiones de parámetros cercanas a estos casos. Se observó que para concentraciones de $\eta \approx 1\%$ para todas las posibles polidispersidades, todos los parámetros fueron recuperados con muy bajo error (fig. 2.5a, b, c y d), mientras que para dispersiones bajas la mayoría de los parámetros también son recuperados con muy bajo error con excepción de la dispersión recuperada (fig. 2.5b) que presenta un creciente angostamiento a medida que aumenta el valor de la fracción de volumen η . Este creciente angostamiento de las DTPs que puede observarse con el aumento de concentración de las DTPs recuperadas mediante ALM (fig. 2.5b) respecto de las originales se debe a la diferencia en algunas características de los patrones de intensidad de luz generados mediante ambos modelos. De acuerdo a lo visto en el análisis previo del problema directo, para compensar el efecto de un máximo atrasado en el modelo ALM que ajuste las amplitudes de las intensidades y el ancho del lóbulo, se estima una dispersión menor que la del modelo de mezclas finitas.

Se observó también una tendencia a sobreestimar el radio medio de la DTP hasta cierto valor de fracción de volumen (fig. 2.5a). Esto puede explicarse si se tiene en cuenta nuevamente los resultados del problema directo. En los mismos se ha podido observar que el valor de \bar{R} de la distribución está asociado a la pendiente que se observa en la curva de intensidad y que los cambios de pendiente son más sensibles al parámetro de radio medio en la ALM. Esto ocurre hasta cierto valor de η , en el que se produce el máximo error de \bar{R} y luego se va mejorando la estimación hasta llegar en algunos casos a invertirse la diferencia de pendientes y subestimar el valor de \bar{R} para altas concentraciones. Es importante señalar que este efecto se acentúa para valores mayores de dispersión de la DTP.

Las recuperaciones de la fracción de volumen verdadera se muestran claramente dependientes de la dispersión de la DTP (fig. 2.5c). Los valores de esta fracción recuperados empeoran al aumentar la fracción de volumen η y en todos los casos son subestimaciones. En el análisis del problema directo se ha visto un mayor corrimiento del máximo de intensidad en la ALM para un valor idéntico de η en ambos modelos; esto por lo tanto explica que el ajuste de dicho parámetro se alcance para un valor menor de fracción de volumen que el correspondiente al MMF.

Se pudo observar además que el parámetro efectivo p_{HS} del modelo de ALM se asemeja al valor de la fracción de volumen verdadera η a medida que la DTP es más angosta (fig. 2.5d). Esto se condice con el hecho de que en el caso monodisperso, ambos parámetros quedan relacionados entre sí por la relación entre los radios de las “esferas duras” y los radios de las partículas (Otero y col., 2010). En nuestro caso, como fue considerado $R_{HS} = R$, luego resulta que $p_{HS} = \eta$ en el modelo de mezclas finitas. Para el resto de los casos, se ve que η y p_{HS} ya no guardan relación entre sí y no es posible entonces por lo menos de modo directo caracterizar la concentración del sistema a través de p_{HS} .

El último análisis de esta primera etapa corresponde a sistemas de partículas de doble capa ($C > 1$), donde se estudian los efectos de no considerar C como parámetro a estimar. En este caso para sistemas con fracciones de volumen $\eta < 10\%$, las distribuciones recuperadas presentan un radio medio sobreestimado (fig. 2.6a) y una varianza cercana a la verdadera (fig. 2.6b). A diferencia de lo observado anteriormente existen casos donde σ es sobreestimado, para el caso de DTPs con poca polidispersidad y concentraciones de partículas bajas, si bien la tendencia en el resto de los casos analizados es nuevamente una subestimación de la varianza. El parámetro efectivo p_{HS} no presenta en este caso una relación clara con η como puede verse en la fig. 2.6d, en tanto que la fracción de volumen recuperada sólo es similar a la verdadera para varianzas muy bajas (fig. 2.6c)

El análisis de la segunda etapa mediante el parámetro adicional C tiene como resultado más notable la aparición de mínimos locales para distintas condiciones iniciales consideradas. Una posible explicación para este comportamiento es que el parámetro p_{HS} muestra cierta correlación con C , teniendo en cuenta que para sistemas monodispersos $\eta_{HS} = p_{HS}$ y por lo tanto p_{HS} y C se relacionan entonces a través de las ecs.(1.86) y (1.87) obteniendo $p_{HS} = C^3 \eta$.

Se ha observado que el valor del parámetro adicional C , para los casos de concentración de partículas con $\eta < 10\%$, no es significativamente influyente en la recuperación de los parámetros buscados. En estos casos, para DTPs angostas se observan valores de C cercanos al empleado en el MMF y en el resto de los casos para concentraciones bajas, valores sucesivamente menores al aumentar σ , mientras que al aumentar la concentración de partículas se observan comportamientos erráticos con saltos que coinciden con la aparición de mínimos locales en la estimación (fig. 2.7). Estos casos particulares fueron analizados con más detalle en busca de óptimos que mantuvieran cierta continuidad, pero se vio que las estimaciones que mantienen una mayor continuidad con valores de concentraciones bajas resultaron ser subóptimos donde si bien la recuperación de los parámetros resultaba aceptable, el óptimo hallado era de carácter local. De hecho para el caso de $C = 1$, los mejores óptimos hallados en todos los casos sin restricciones poseen un valor estimado de C físicamente imposible para el modelo (fig.2.7a) mientras que la inclusión de la restricción adicional de valores de $C \geq 1$ en la optimización, conduce a los mismos resultados obtenidos sin estimación de C

Los parámetros de la DTP han sido recuperados con buena aproximación para concentraciones menores al de un cierto valor umbral que resulta distinto para cada valor de C considerado; los valores estimados de \bar{R} presentan un comportamiento semejante a los observados anteriormente (fig. 2.8) aunque a partir de valores de C del

orden de 1.5 aparecen saltos (fig. 2.8c y 2.8d) mientras que existe una mejora en las estimaciones de σ para $\eta < 10\%$ pero para mayores valores de η se vieron saltos en los valores estimados de σ (fig. 2.9). Las estimaciones de la fracción de volumen η sólo parecen ser aceptables hasta concentraciones de alrededor de $\eta \approx 20\%$ mientras que para concentraciones mayores los resultados empeoran para DTPs con el incremento de σ y C (fig. 2.10)

Además se ha podido corroborar nuevamente, para dispersiones bajas como se mantiene esa relación lineal de p_{HS} en función de η (fig. 2.11), salvo para casos donde C es lo suficientemente alto como para que se produzca un efecto de saturación, donde el parámetro p_{HS} llega a una cota superior y luego mantiene la relación fija con η disminuyendo el C estimado. Este efecto de saturación y posterior caída del \hat{p}_{HS} se observó para valores de C cercanos y superiores a 1.5 (fig. 2.11c y 2.11d).

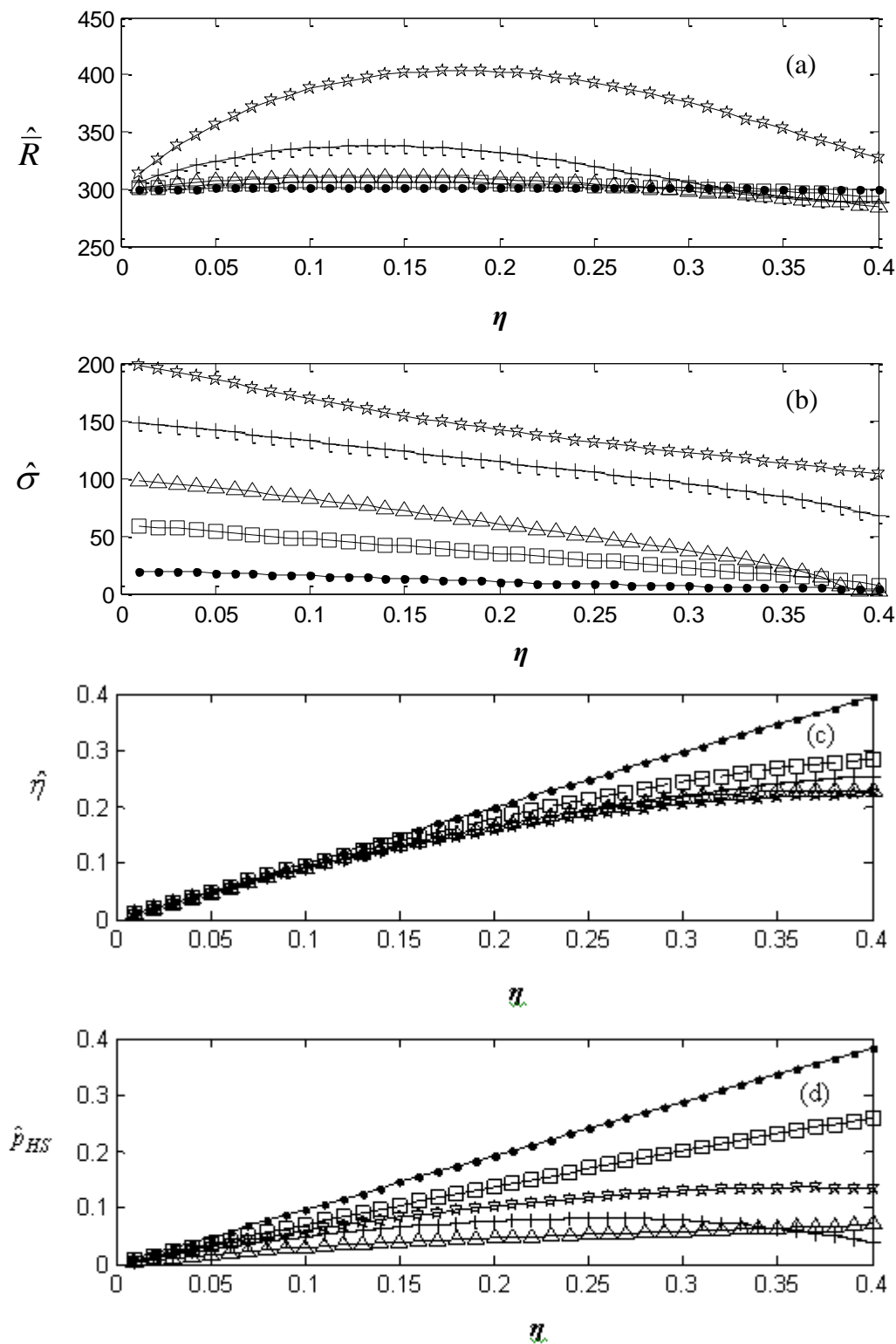


Figura 2.5. Estimaciones de (a) Radio medio, (b) Desviación Std. (c) Fracción de volumen y (d) p_{HS} , para un sistema con $\bar{R} = 300$ nm y en función de distintos valores de η para diferentes valores de varianzas $\sigma = 20$ nm (\bullet), $\sigma = 50$ nm (\square), $\sigma = 100$ nm (Δ), $\sigma = 150$ nm ($+$) y $\sigma = 200$ nm (\star)

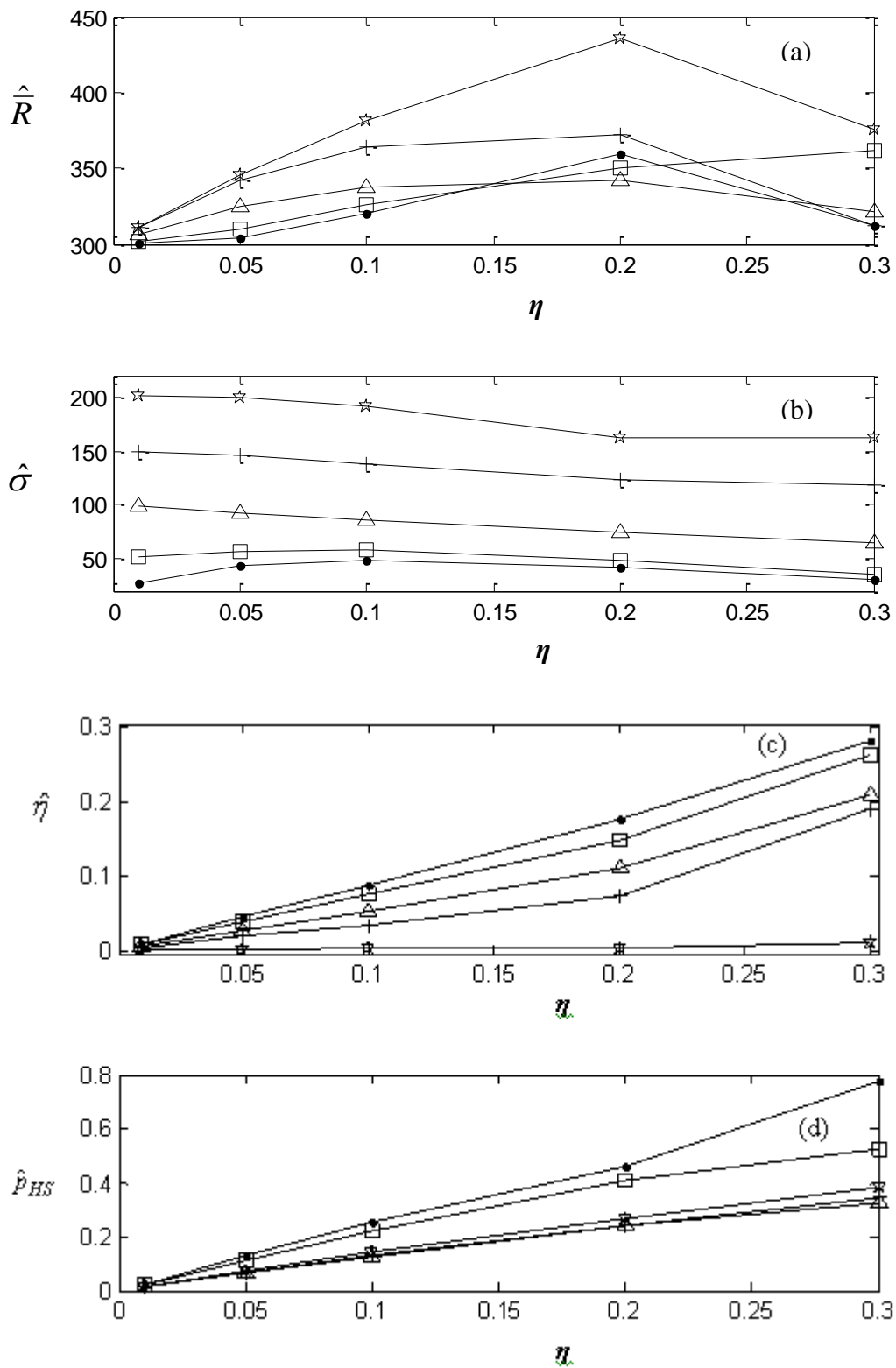


Figura 2.6. Estimaciones de (a) Radio medio, (b) Desviación Std. (c) Fracción de volumen y (d), para un sistema con $\bar{R} = 300nm$ y $C = 1.5$ en función de distintos valores de η para diferentes valores de varianzas $\sigma = 20$ nm(\bullet), $\sigma = 50$ nm (\square), $\sigma = 100$ nm (Δ), $\sigma = 150$ nm ($+$) y $\sigma = 200$ nm (\star)

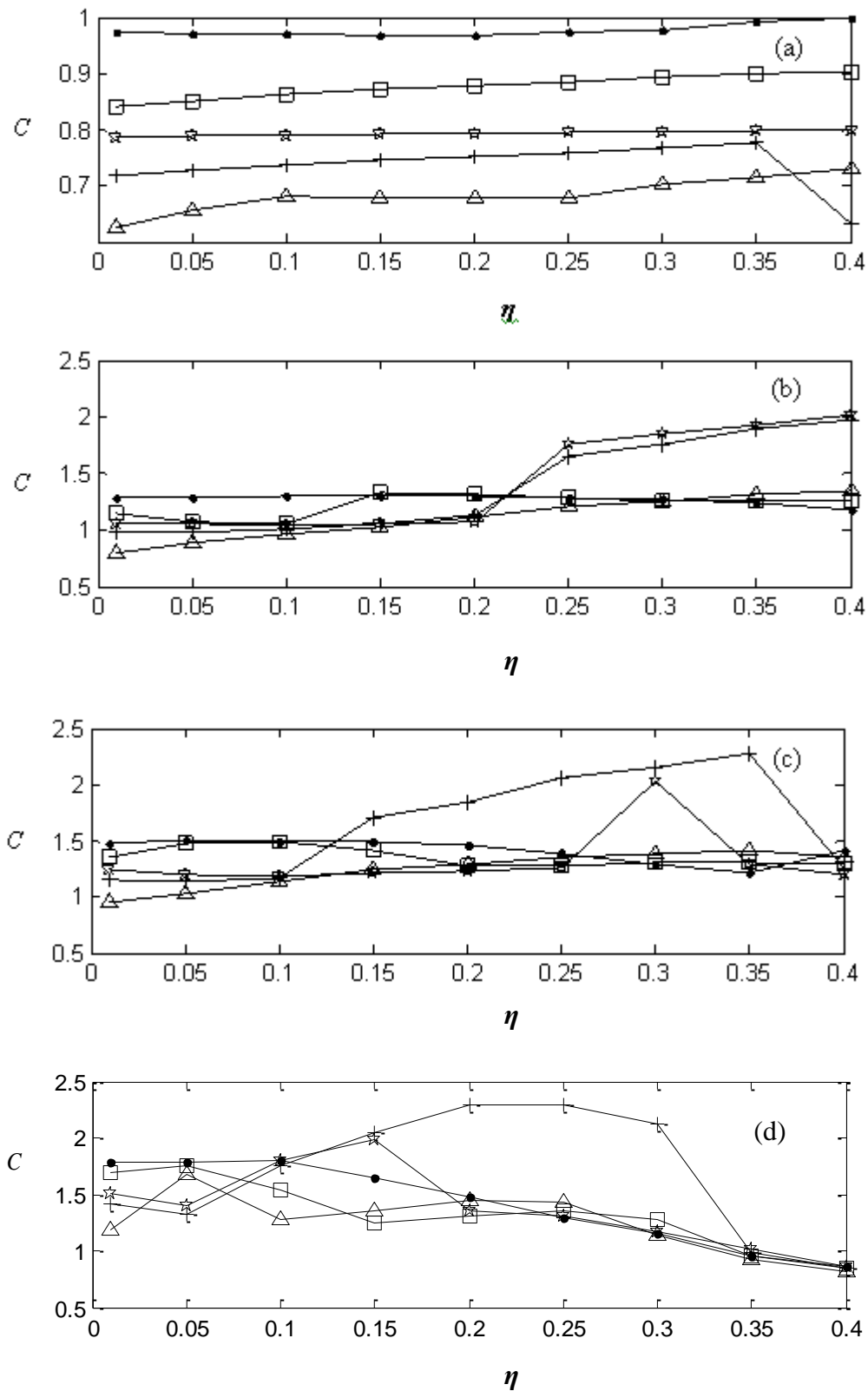


Figura 2.7. Estimaciones de C para un sistema con $\bar{R} = 300\text{nm}$ y
 (a) $C = 1$, (b) $C = 1.3$, (c) $C = 1.5$ y (d) $C = 1.8$
 en función de distintos valores de η para diferentes valores de
 varianzas $\sigma = 20$ nm(\bullet), $\sigma = 50$ nm(\square), $\sigma = 100$ nm(Δ),
 $\sigma = 150$ nm($+$) y $\sigma = 200$ nm(\star)

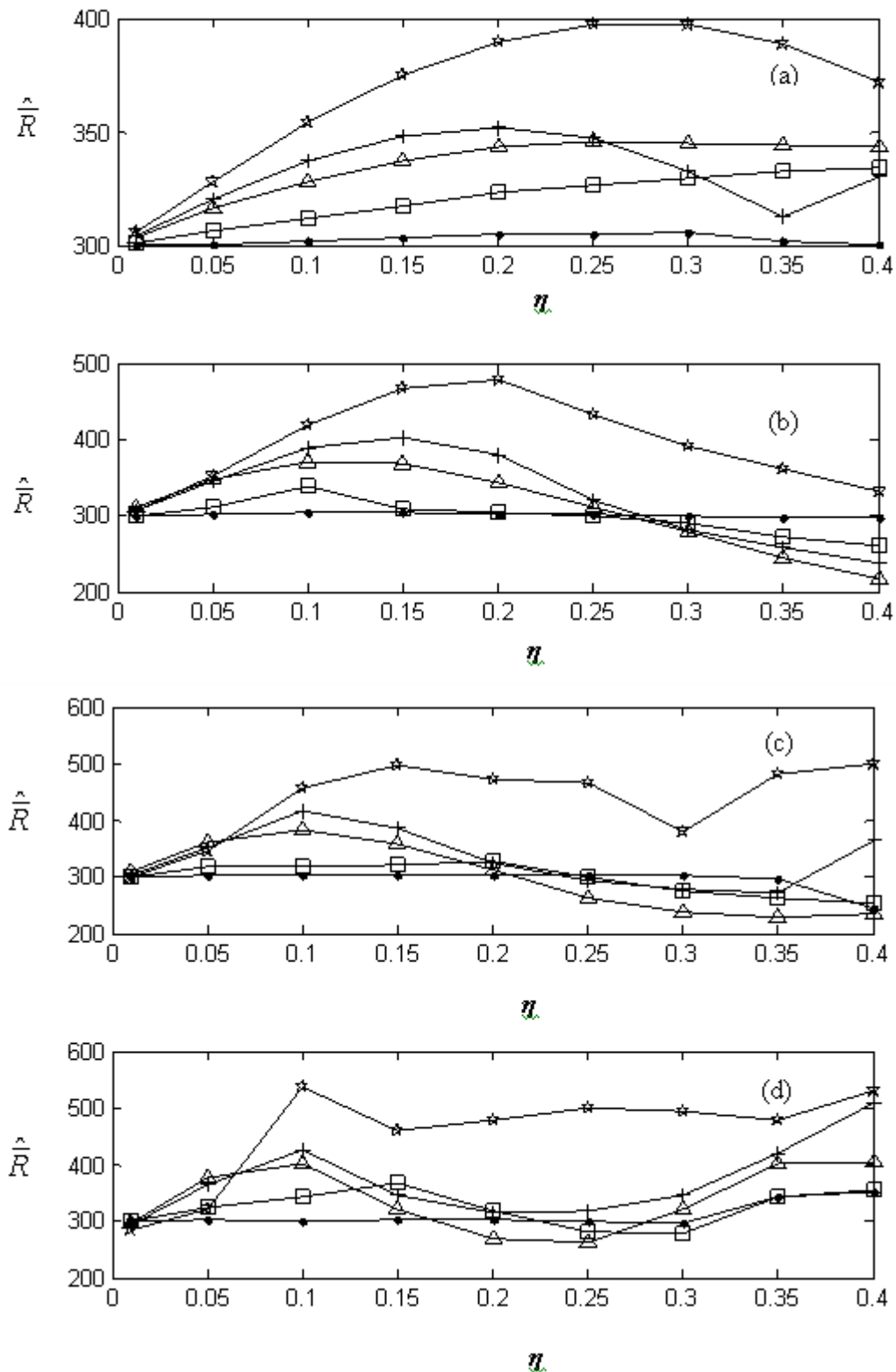


Figura 2.8. Estimaciones de Radio medio para un sistema con $\bar{R} = 300\text{nm}$ y (a) $C = 1$, (b) $C = 1.3$, (c) $C = 1.5$ y (d) $C = 1.8$ en función de distintos valores de η para diferentes valores de varianzas $\sigma = 20\text{ nm}$ (\bullet), $\sigma = 50\text{ nm}$ (\square), $\sigma = 100\text{ nm}$ (Δ), $\sigma = 150\text{ nm}$ ($+$) y $\sigma = 200\text{ nm}$ (\star)

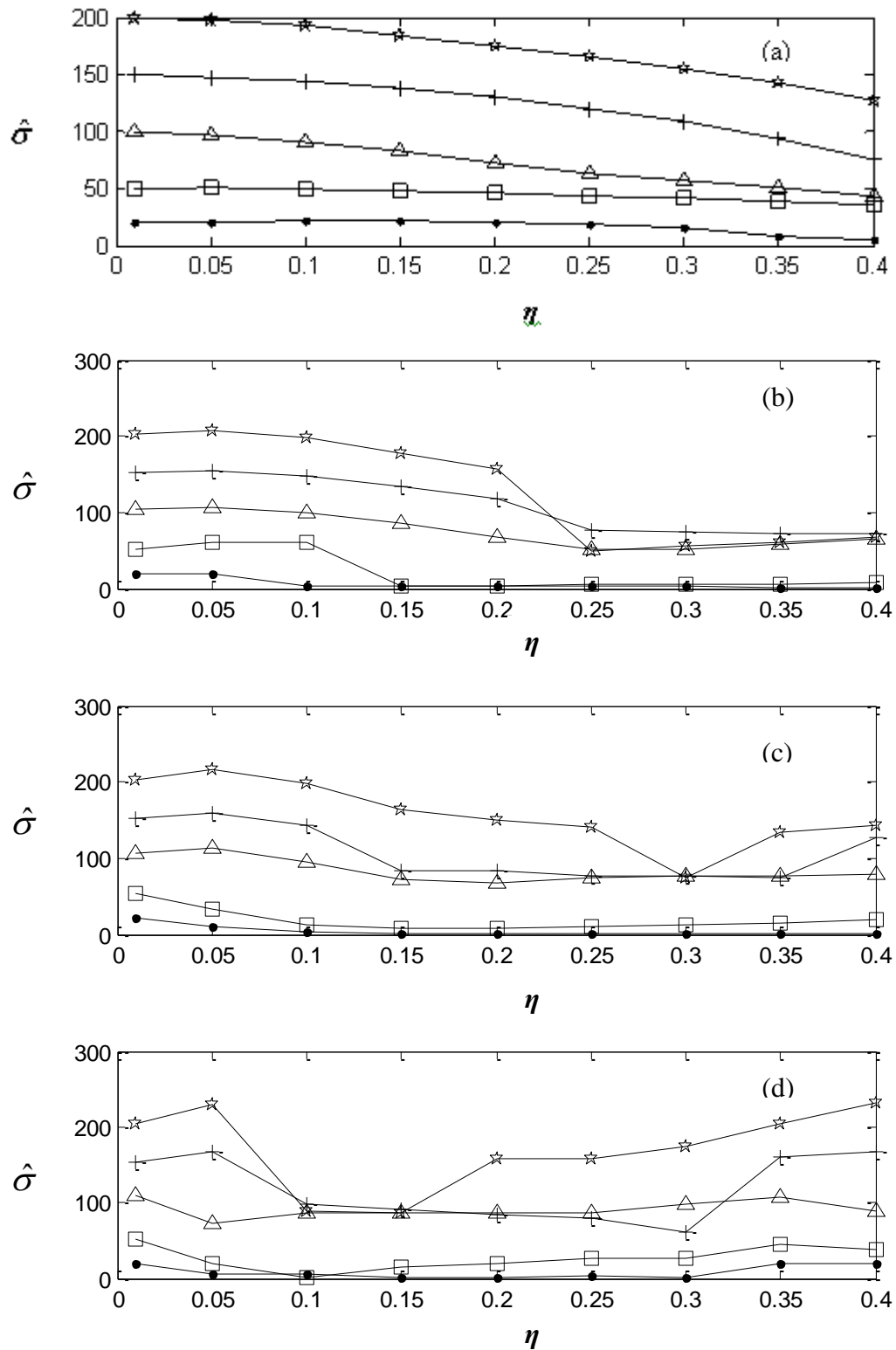


Figura 2.9. Estimaciones de σ para un sistema con $\bar{R} = 300\text{nm}$ y
 (a) $C = 1$, (b) $C = 1.3$, (c) $C = 1.5$ y (d) $C = 1.8$
 en función de distintos valores de η para diferentes valores de
 varianzas $\sigma = 20\text{ nm}$ (\bullet), $\sigma = 50\text{ nm}$ (\square), $\sigma = 100\text{ nm}$ (Δ),
 $\sigma = 150\text{ nm}$ ($+$) y $\sigma = 200\text{ nm}$ (\star)

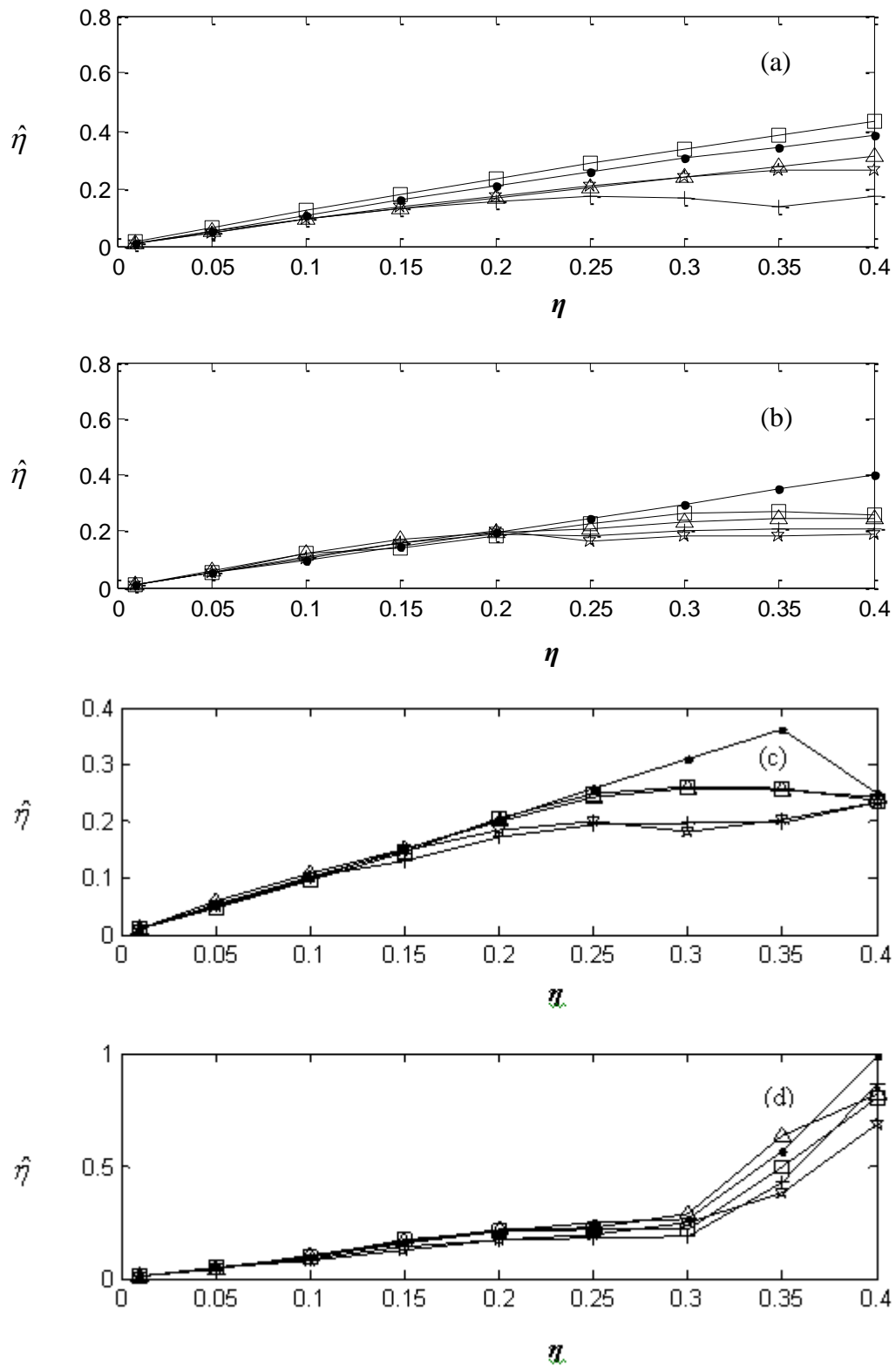


Figura 2.10. Estimaciones de η para un sistema con $\bar{R} = 300\text{nm}$ y
 (a) $C = 1$, (b) $C = 1.3$, (c) $C = 1.5$ y (d) $C = 1.8$
 en función de distintos valores de η para diferentes valores de
 varianzas $\sigma = 20$ nm (\bullet), $\sigma = 50$ nm (\square), $\sigma = 100$ nm (Δ),
 $\sigma = 150$ nm ($+$) y $\sigma = 200$ nm (\star)

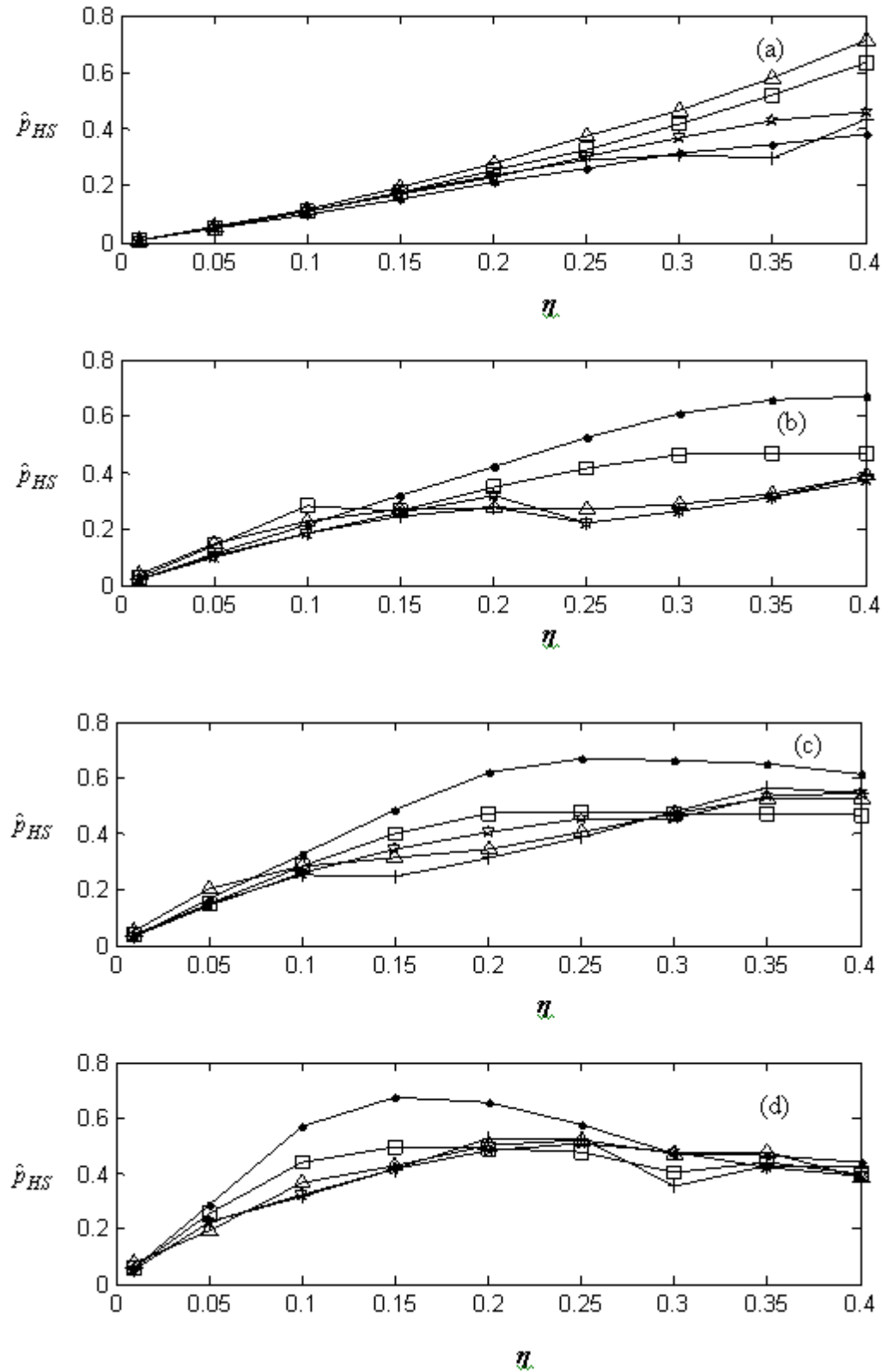


Figura 2.11. Estimaciones de p_{HS} para un sistema con $\bar{R} = 300nm$ y (a) $C = 1$, (b) $C = 1.3$, (c) $C = 1.5$ y (d) $C = 1.8$ en función de distintos valores de η para diferentes valores de varianzas $\sigma = 20$ nm(\bullet), $\sigma = 50$ nm(\square), $\sigma = 100$ nm(Δ), $\sigma = 150$ nm($+$) y $\sigma = 200$ nm(\star)

El siguiente paso es el agregado de ruido normal a las mediciones generadas mediante el MMF. El comportamiento observado en los resultados para estas nuevas mediciones simuladas empleando el modelo ALM no es cualitativamente diferente del obtenido para mediciones sin ruido, donde ahora la presencia de mínimos locales al estimar el parámetro C resulta más notoria. Como ejemplo se considera primero nuevamente el mismo sistema de partículas del ejemplo del inicio de esta sección donde ahora las mediciones son simuladas mediante el MMF (tabla 2.4)

σ_ε	Originales	Sin Ruido	0.1% \bar{I}_s	1% \bar{I}_s
g	5	24.79	24.60-25.13	22.89-26.40
R_0	200	196.55	196.43- 196.82	194.80-197.89
p_{HS}	-	0.0529	0.0527-0.0531	0.0515-0.0547

Tabla 2.4. Estimaciones de mediciones generadas mediante el modelo de mezclas finitas con distintos niveles de ruido aditivo normal

3.1.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

El último paso ahora sabiendo las limitaciones teóricas en el uso del modelo ALM para recuperar los parámetros en el caso de simulaciones realistas es la resolución del problema inverso en forma paramétrica para las mediciones experimentales descritas anteriormente. Este problema puede estudiarse sobre distintas formas del modelo ALM. Soulé y Eliçabe (2008) ya han resuelto satisfactoriamente este problema bajo la modificación propuesta en la ec.(2.67)

En este trabajo, se ha estudiado el problema inverso empleando el modelo ALM en la forma dada en la ec.(2.65), considerando a) que las partículas interactúan con sus radios verdaderos ($C = 1$) y por lo tanto el parámetro C no es estimado; y b) el modelo en su forma más general con C como parámetro a estimar

- a) Cuando el modelo es aplicado en su forma más simple se observa que el problema planteado resulta muy estable y el esquema propuesto anteriormente para los casos simulados obtiene un único mínimo en cada caso analizado aún partiendo de una gran variedad de condiciones iniciales (tabla 2.5a). Las distribuciones recuperadas presentan en general considerables diferencias respecto a los valores usados como referencia obtenidos por MEB teniendo en cuenta las diversas aproximaciones realizadas y los errores debidos a las mismas (fig. 2.12). Sin embargo puede verse en los resultados, que las distribuciones obtenidas son en general de varianza similares y que las mayores diferencias se encuentran en el radio medio, lo que podría explicarse de acuerdo a los análisis anteriormente efectuados, mediante un sistema con una fracción de volumen relativamente baja y posiblemente con un radio de interacción de las partículas bastante superior a la unidad.
- b) El agregado de C como parámetro de estimación adicional trae como consecuencia problemas en la recuperación de los parámetros estimados. Aparecen múltiples mínimos locales donde además algunos óptimos obtenidos a partir de una convergencia sin restricciones no se encuentran dentro del rango posible de valores dada la física del modelo al estimar valores de radios efectivos menores que los de las partículas del sistema. Además en varios casos

en que las estimaciones son físicamente posibles resultan inconsistentes con las empleadas como referencia al obtener distribuciones cuasi-monodispersas. Esto puede observarse para las muestras 50PIB5 y 30PIB5 en la tabla 2.5b. Además, se vio que los óptimos hallados en el análisis de Monte Carlo varían de acuerdo a la realización de cada medición y por lo tanto los intervalos de confianza calculados corresponden a varias familias de soluciones (tablas 2.7 y 2.8)

Muestra	R_0	g	p_{HS}	K
50PIB25	0.2964	3.1951	0.2832	0.3860
50PIB25 replica	0.3127	3.9477	0.3313	0.2702
50PIB5	0.3986	9.6936	0.2547	0.19
30PIB5	0.2667	4.6172	0.2131	0.5575

Tabla 2.5a. Parámetros obtenidos en la estimación de datos experimentales considerando que las partículas esféricas interactúan con sus propios radios

Muestra	R_0	g	p_{HS}	K	C	<i>Residuo</i>
50PIB25	0.2705	4.6900	0.2390	0.4347	1.7542	9.51e-4
	0.2705	4.6900	0.2390	0.4347	3.1414	5.3e-3
50PIB25 replica	0.2973	4.0883	0.3028	0.2667	1.1299	2.6e-3
	0.3172	15.6144	0.1602	0.2353	3.5900	3e-3
50PIB5	0.3945	7.26e3	0.1224	0.2261	1.4636	1.83e-3
	0.3945	7.26e3	0.1224	0.2172	2.1427	1.83e-3
	0.5140	9.4	0.4459	0.2525	0.8553	1.2e-3
30PIB5	0.3366	1.78e3	0.0668	0.2997	1.8278	1.9e-2
	0.2954	4.3024	0.3082	0.6263	0.8707	5e-3

Tabla 2.5b. Parámetros obtenidos al incluir C en la estimación de datos experimentales.

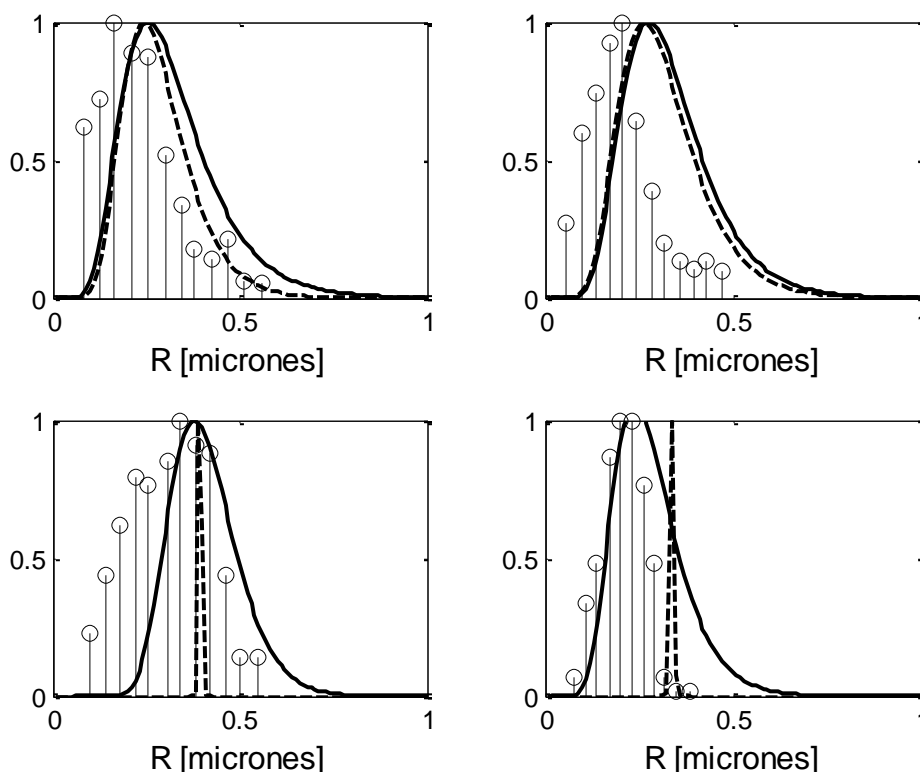


Figura 2.12. Distribuciones estimadas paramétricamente mediante DLE usando el modelo de ALM sin estimar C (línea llena) y estimando C (línea segmentada) y mediante MEB (gráfico de barras)

En las tablas 2.6 a 2.9 se muestran los resultados finales reportados para cada muestra analizada con la estadística resultante del análisis de Monte Carlo, donde la DTP ha sido expresada en términos de su radio medio y dev. std. (a partir de la relación con los parámetros estimados R_0 y g de las ecs.(2.62) y (2.59)) de acuerdo a las formas a) y b) del modelo definidas anteriormente. Se han descartado las soluciones sin sentido físico. En la fig. 2.13 se muestran los ajustes a las mediciones experimentales donde puede verse que no existen mejoras sustanciales al agregar C como variable de estimación.

	R_0	g	p_{HS} (%)	K	C
a)	0.2969 ± 0.011	3.2003 ± 0.2815	28.3 ± 0.5	0.386 ± 0.0394	1
b)	0.2708 ± 0.0032	4.7050 ± 0.2188	23.86 ± 0.48	0.4335 ± 0.0091	1.7520 ± 0.0354

	\bar{R} [μ]	σ [μ]	p_{HS} (%)	K	C
a)	0.321 ± 0.011	0.132 ± 0.002	28.3 ± 0.5	0.386 ± 0.0394	1
b)	0.2856 ± 0.0041	0.0091 ± 0.008	23.86 ± 0.48	0.4335 ± 0.0091	1.7520 ± 0.0354

Tabla 2.6. Estimaciones de los parámetros para la muestra 50PIB25

	R_0	g	p_{HS} (%)	K	C
a)	0.3127±0.0087	3.9699±0.2347	33.1±0.6	0.27±0.02	1
b)	0.2974±0.0067	4.1201±0.1442	30.14±0.84	0.2667±0.0124	1.0912±0.0312

	\bar{R} [μm]	σ [μm]	p_{HS} (%)	K	C
a)	0.333±0.008	0.122±0.001	33.1±0.6	0.27±0.02	1
b)	0.3160±0.0078	0.0129±0.0012	30.14±0.84	0.2667±0.0124	1.0912±0.0312

Tabla 2.7. Estimaciones de los parámetros para la muestra 50PIB25(réplica)

	R_0	g	p_{HS} (%)	K	C
a)	0.3986±0.0068	9.6936±0.9982	25.5±0.9	0.19±0.01	1
b)	0.3987±0.0163	1.063e4±2.18e3	12.88±1.21	0.254±0.0704	1.4281±0.1267
	0.3628±0.0363	22.9968±84.96	19.21±3.55	0.2216±0.0581	1.2408±0.1434

	\bar{R} [μm]	σ [μm]	p_{HS} (%)	K	C
a)	0.409±0.006	0.0941±0.0033	25.5±0.9	0.19±0.01	1
b)	0.3987±0.0163	7.5e-6±2.7e-6	12.88±1.21	0.254±0.0704	1.4281±0.1267
	0.3668±0.0307	0.0030±0.0023	19.21±3.55	0.2216±0.0581	1.2408±0.1434

Tabla 2.8. Estimaciones de los parámetros para la muestra 50PIB5

	R_0	g	p_{HS} (%)	K	C
a)	0.2672±0.0120	4.6328±0.5012	21.3±1.1	0.557±0.07	1
b)	0.2589±0.0239	6.0772±1.5383	14.80±3.50	0.9929±0.3191	1.2482±0.1308
	0.3353±0.0031	7.73e3±1.06e3	6.76±0.56	0.7508±0.1353	1.8320±0.0859

	\bar{R} [μm]	σ [μm]	p_{HS} (%)	K	C
a)	0.282±0.011	0.0952±0.0020	21.3±1.1	0.557±0.07	1
b)	0.2698±0.025	0.0062±0.0032	14.80±3.50	0.9929±0.3191	1.2482±0.1308
	0.3353±0.0031	7.3e-6±1.3e-6	6.76±0.56	0.7508±0.1353	1.8320±0.0859

Tabla 2.9. Estimaciones de los parámetros para la muestra 30PIB5

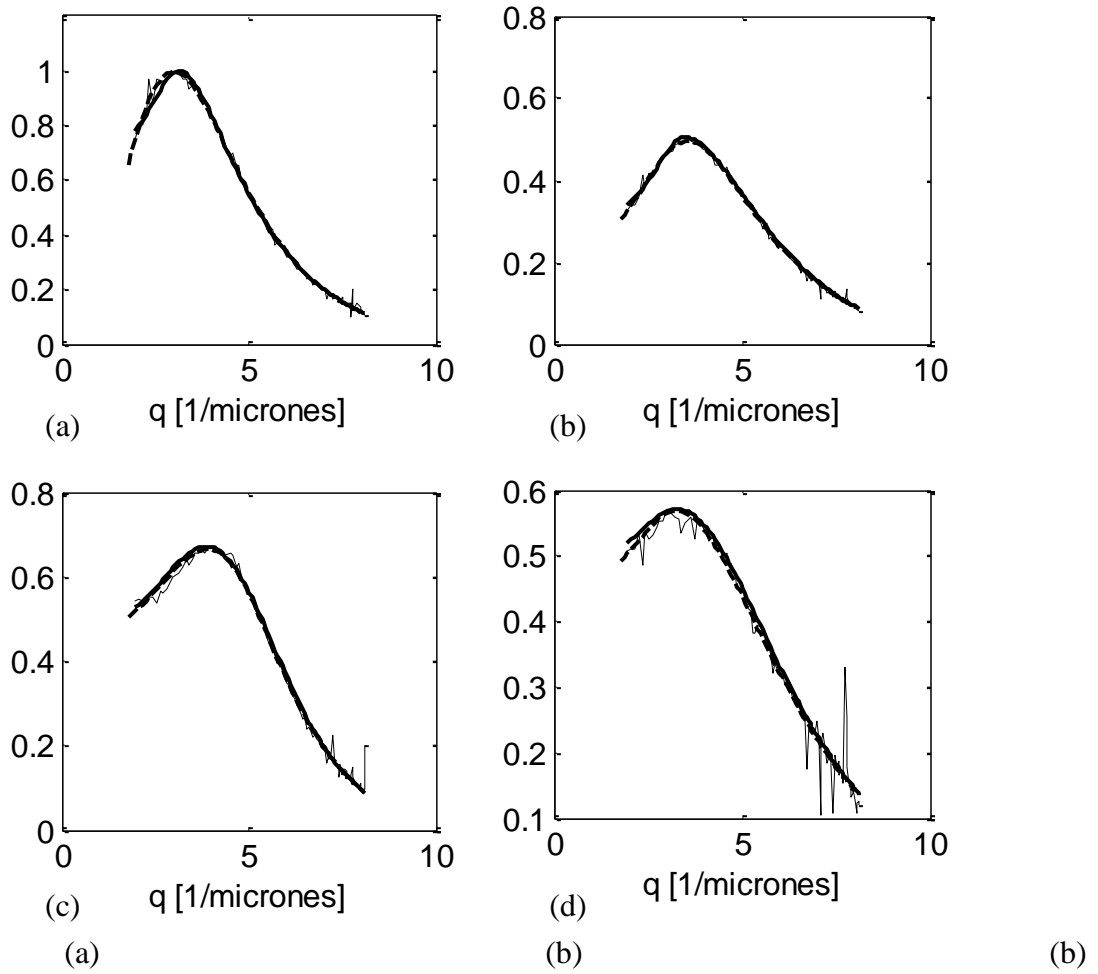


Figura 2.13. Ajustes a las mediciones experimentales sin estimar C (línea gruesa entera) y estimando C (línea gruesa segmentada) para las muestras a) 50PIB25; b) 50PIB25 (réplica); c) 50PIB5 y d) 30PIB5

3.2. ESTIMACIÓN CON FORMA LIBRE

El enfoque de estimación en forma libre ha seguido el esquema de optimización en Frontini y Fernández Berdaguer (2003) discutido al final de la sección 2.2.1.2. Este esquema utiliza el método de Tikhonov-Phillips para regularizar el problema lineal formulado para la función distribución desconocida $f(R)$, al mismo tiempo que se ejecuta una optimización no-lineal de mínimos cuadrados, necesaria para estimar el parámetro p_{HS} , considerando que las partículas esféricas actúan con sus propios radios ($C=1$) y no se emplea por lo tanto el parámetro C en la estimación. El parámetro de regularización γ es automáticamente ajustado por medio del criterio de GCV descrita en la sección 3.1.4.6.2 de la primera parte de este capítulo (o alternativamente como se verá más adelante por algún otro método antes descrito). Dado que valores negativos en la DTP no tienen un significado físico, las restricciones de no-negatividad pueden ser incluidas para obtener una adecuada estimación de la DTP. Finalmente es necesario discretizar el problema para poder resolverlo numéricamente, con lo que el modelo de la intensidad de luz dispersada ec.(2.64) $I_s(f, p_{HS}, K, C=1, q)$ se lleva a la forma matricial $\mathbf{I}_s = \mathbf{A}(p_{HS}, q)\mathbf{f}$

donde es importante señalar en este punto que $\mathbf{A}(p_{HS}, q)$ es una matriz que depende del valor del parámetro p_{HS} y de dimensiones $M \times N$ con M mediciones de intensidad de luz y N puntos del vector \mathbf{f} que contiene la información de la DTP discretizada. Además la constante global K que no es estimada en este proceso es absorbida por \mathbf{f} de modo que en realidad ésta última ya no posee área unitaria tal como se definió en la ec.(2.65) El procedimiento iterativo se describe a través de los siguientes pasos de modo similar al desarrollado en 3.2.2 :

1. Elegir un valor inicial $p_{HS}^{(0)}$ del parámetro p_{HS} .
2. Desarrollar el problema lineal para el valor fijo $p_{HS}^{(0)}$ y setear el valor del parámetro de regularización γ de acuerdo a la técnica de GCV. La correspondiente solución regularizada $\hat{\mathbf{f}}_\lambda$ minimiza el funcional de la ec.(2.64) que resulta en:

$$\text{Min}_{\mathbf{f}} \left\| \mathbf{A}(p_{HS}^{(0)})\mathbf{f} - \mathbf{I}_\varepsilon \right\|^2 + \lambda \|\mathbf{R}\mathbf{f}\|^2 \quad (2.71)$$

donde \mathbf{I}_ε es el vector con las mediciones ruidosas y \mathbf{R} es la matriz de regularización definida en la ec.(2.27).

3. Resolver, para el valor de λ seleccionado, el problema no-lineal de estimación de parámetros para obtener \hat{p}_{HS} , un nuevo valor para el parámetro p_{HS} , minimizando:

$$\Gamma_\lambda(p_{HS}) = \left\| \mathbf{A}(p_{HS})\hat{\mathbf{f}}_\lambda(p_{HS}) - \mathbf{I}_\varepsilon \right\|^2 + \lambda \|\mathbf{R}\hat{\mathbf{f}}_\lambda(p_{HS})\|^2 \quad (2.72)$$

donde $\hat{\mathbf{f}}_\lambda(p_{HS}) = \left(\mathbf{A}^T(p_{HS})\mathbf{A}(p_{HS}) + \lambda\mathbf{I} \right)^{-1} \mathbf{A}^T(p_{HS})\mathbf{I}_\varepsilon$

4. Repetir el paso 2 usando \hat{p}_{HS} , y el paso 3, para hallar nuevos valores de \hat{p}_{HS} y λ hasta que permanezcan invariantes. Calcular $\hat{\mathbf{f}}_\lambda$.
5. Refinar la solución $\hat{\mathbf{f}}_\lambda$ sumando la restricción de no-negatividad resolviendo el siguiente problema:

$$\underset{\mathbf{f}}{\text{Min}} \left\{ \|\mathbf{A}(\hat{p}_{HS})\mathbf{f} - \mathbf{I}_\varepsilon\|^2 + \lambda \|\mathbf{R}\mathbf{f}\|^2 \right\}; \text{ sujeto a } \mathbf{f} \geq 0$$

En un análisis inicial, se ha considerado un sistema de partículas de parámetros idéntico al discutido en las simulaciones de la sección 3.1.1 de esta segunda parte del capítulo y conocidos p_{HS} , K y C , se ha estimado la distribución únicamente resolviendo el problema inverso regularizado por el método de Tikhonov-Phillips (discutido en la sección 3.1.4.1 de la primera parte de este capítulo). Un aspecto importante a destacar (particularmente en la estimación de forma libre) es la relación entre el grado de discretización y la estabilidad del problema. En este sentido, para resoluciones menores de la distribución, el número de condición κ (definido en la segunda sección de la primera parte de este capítulo) también será menor y como resultado la solución numérica será más estable a costas de perder calidad en la distribución recuperada. Una alternativa posible para mejorar esta situación de compromiso entre la estabilidad y la calidad de la solución es aplicar el método de proyección explicado en la sección 3.1.4.4 de la primera parte de este capítulo. Con este método se puede transformar el sistema en uno con un número de condición menor y que mantenga una buena calidad de solución si la representación de la misma se realiza en una base de funciones adecuada.

3.2.1. SIMULACIONES CON DATOS DE ALM

Como primera etapa de evaluación del enfoque de forma libre, éste ha sido testado para diferentes realizaciones de mediciones generadas mediante el modelo ALM simuladas de ruido con distintos errores en la desviación estándar (sin ruido y con ruido normal con $\sigma_\varepsilon = 0.1\% \bar{I}_s$ y $\sigma_\varepsilon = 1\% \bar{I}_s$). El análisis ha incluido distintas variantes sobre la matriz de regularización \mathbf{R} , dos esquemas de regularización de Tikhonov-Phillips, uno estándar y otro generalizado, el agregado de restricciones de positividad y en última instancia se ha empleado el método de la curva L para el cálculo del coeficiente de regularización γ como alternativa al GCV empleado inicialmente por Frontini y Fernández Berdaguer (2003). Para las simulaciones de esta etapa se ha aprovechado el máximo de resolución posible de igual dimensión al número de mediciones considerado ($M = N = 70$).

Las principales conclusiones indican que para este tipo de problema es prácticamente imprescindible emplear las restricciones de positividad para obtener distribuciones razonables, obteniendo los mejores resultados asimismo para una matriz de regularización \mathbf{R} obtenida a partir del operador derivada segunda de la ec. (2.31) como

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} 1000 & 0 & 0 & 0 & \cdot & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -2 & 1 & 0 & \cdot & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 1 & \cdot & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -2 & \cdot & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \cdot & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdot & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdot & -2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdot & 1 & -2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdot & 0 & 0 & 1000 \end{bmatrix}$$

donde a la matriz original de la ec.(2.31) se le agregan dos nuevas filas al principio y al final usadas para que la primera y la última componente de la DTP siempre sean nulas (condición también conocida como de frontera). Pese al muy mal condicionamiento del problema, esta metodología de regularización da buenos resultados en esta etapa (Otero y col., 2008) empleando el método GCV como puede observarse en las distribuciones recuperadas de las figs. 2.14 a 2.16 recuperándose también satisfactoriamente el parámetro p_{HS} como se muestra en las tablas 2.10 a 2.12.

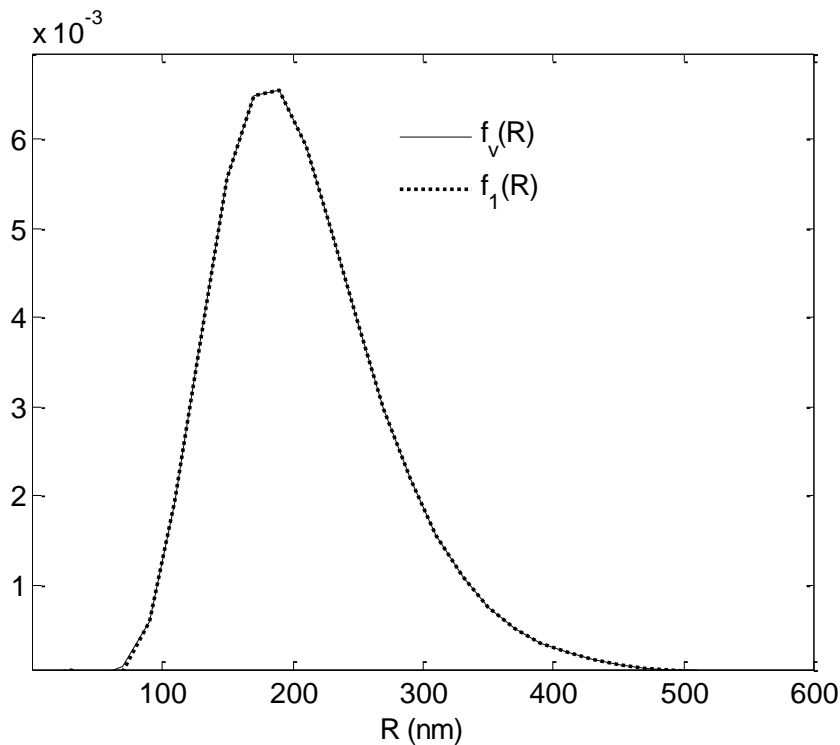


Figura 2.14. Distribución por estimación de forma libre ($f_1(R)$) y original ($f_v(R)$) usando GCV y Tikhonov generalizado con restricción de positividad, a partir de mediciones sin ruido adicional

Iteración	1	2	3	4	5	6
λ	1.56e-7	1.49e-7	1.49e-7	1.49e-7	1.49e-7	1.49e-7
\hat{p}_{HS}	0.45	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

Tabla 2.10. Valores estimados para las iteraciones correspondientes a la estimación de la fig. 2.14.

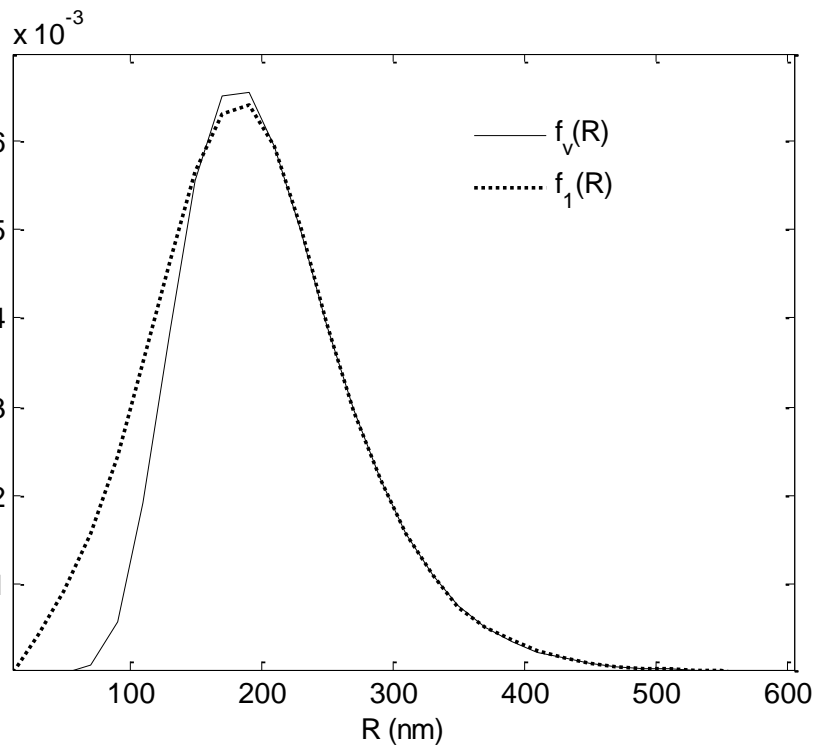


Figura 2.15. Distribución por estimación de forma libre ($f_1(R)$) y original ($f_v(R)$) usando GCV y Tikhonov generalizado con restricción de positividad, a partir de mediciones ruidosas con $\sigma_\varepsilon = 0.1\% \bar{I}_s$

Iteración	1	2	3	4	5	6
λ	0.0012	1.78e8	3.38e10	3.38e10	3.38e10	3.38e10
\hat{p}_{HS}	0.45	0.31	0.3	0.3	0.3	0.3

Tabla 2.11. Valores estimados para las iteraciones correspondientes a la estimación de la fig. 2.15.

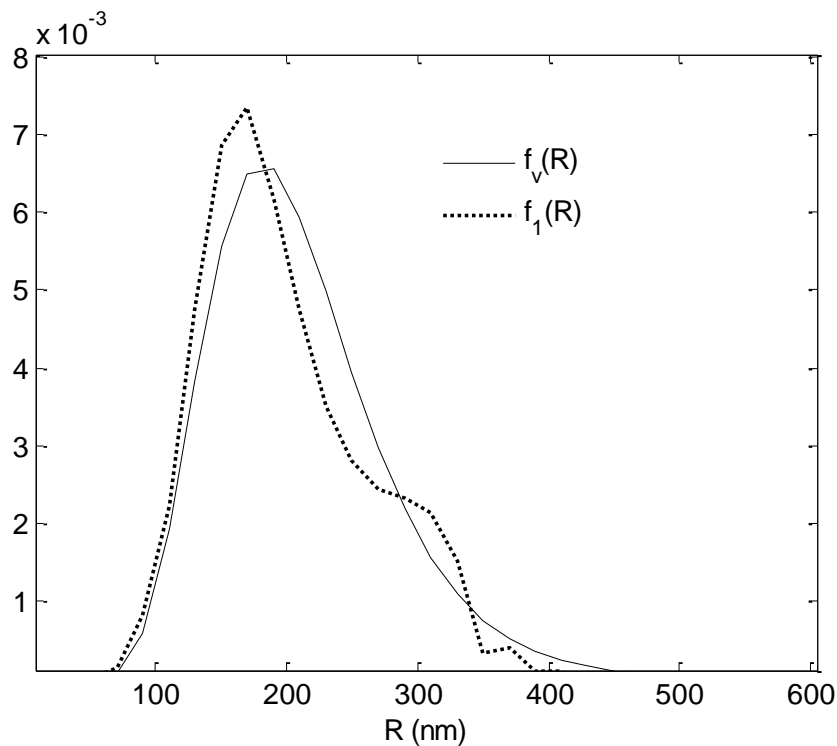


Figura 2.16. Distribución por estimación de forma libre ($f_1(R)$) y original ($f_v(R)$) usando GCV y Tikhonov generalizado con restricción de positividad, a partir de mediciones ruidosas con $\sigma_\varepsilon = 1\% \bar{I}_s$

Iteración	1	2	3	4	5	6
λ	326.25	3.302e7	8.062e7	1.705e13	1.106e19	1.106e19
\hat{p}_{HS}	0.45	0.38	0.36	0.35	0.30	0.30

Tabla 2.12. Valores estimados para las iteraciones correspondientes a la estimación de la fig. 2.16.

Si bien en este trabajo no se realiza particular énfasis en la recuperación de distribuciones multimodales, el enfoque de estimación con forma libre es particularmente útil cuando la distribución de tamaños es de este tipo. En estos casos, el uso de un esquema paramétrico de la DTP complicaría el problema con el agregado de nuevos parámetros y con la necesidad de un conocimiento previo del número de modos. Si bien no se realizó un desarrollo minucioso, se observó que el método iterativo posee cierta dificultad en la diferenciación de los modos a medida que los mismos resultan más cercanos.

En la fig. 2.17 y la tabla 2.13 se observan los resultados hallados para mediciones con desv. std. del 0,1% del valor medio de intensidad, donde la DTP es una distribución bimodal obtenida como suma de dos funciones log-normales (una con parámetros

$R_0 = 0.2$ y $g=20$ y otra con $R_0 = 0.4$ y $g=10$) y el valor del parámetro efectivo es $p_{HS} = 0.06$

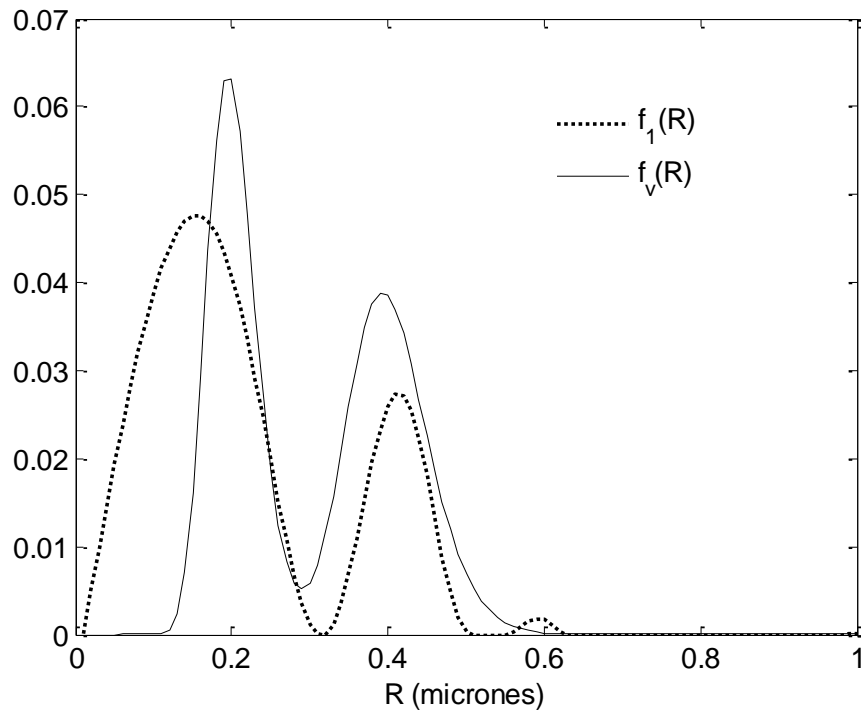


Figura 2.17. Distribución bimodal recuperada por estimación por forma libre ($f_1(R)$) y original ($f_v(R)$) usando GCV y Tikhonov generalizado con restricción de positividad, a partir de mediciones ruidosas con $\sigma_\varepsilon = 0.1\% \bar{I}_s$

Iteración	1	2	3	4	5	6
λ	2.6e-10	1.54e-6	1.54e-6	1.54e-6	1.54e-6	1.54e-6
\hat{p}_{HS}	0.45	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06

Tabla 2.13. Valores estimados para las iteraciones correspondientes a la estimación de la fig. 2.16.

3.2.2. SIMULACIONES CON DATOS DEL MODELO DE MEZCLAS FINITAS

En una segunda etapa y de modo análogo al caso de estimación paramétrica, se emplean mediciones simuladas provenientes del MMF para analizar casos más realistas. En este caso, se analizan casos para distintos valores de concentración de partículas, varias polidispersidades y tres niveles de ruido aditivo y considerando una DTP que nuevamente se supone bien descrita por una distribución log-normal.

La discretización de la DTP resulta ser particularmente importante para la obtención de resultados razonables. Se observó que empleando nuevamente 70 mediciones experimentales fue necesario bajar la resolución de $f(R)$ al discretizarla en 50 puntos.

Los resultados de la aplicación del método iterativo (empleando la configuración determinada para las mediciones simuladas del modelo ALM) muestran que para los casos de menor concentración y polidispersidad, la forma de la DTP verdadera ha podido ser recuperada correctamente obteniendo valores de media y varianza muy similares a los reales (fig. 2.18 y tabla 2.14). Las distribuciones son recuperadas

aceptablemente para concentraciones mayores hasta llegar a valores altos ($\eta \approx 0.3$) cuando aparecen pequeños modos espúreos en la DTP recuperada (fig. 2.19). Las estimaciones de radio medio y varianza siguen siendo satisfactorias como se observa en la tabla 2.15. Las diferencias en las DTPs recuperadas pueden explicarse si se tiene en cuenta que los errores debidos a las diferencias de modelado son propagados en el problema inverso con la consecuente modificación de la forma de la distribución calculada. La aparición de modos ficticios resulta un problema mayor para distribuciones de mayor varianza donde se pierde toda relación con la distribución original (fig. 2.20a) si bien en algunos casos los resultados de radio medio y varianza son cercanos a los verdaderos (tabla 2.16a). Una de las posibles limitaciones en el uso de GCV puede deberse al hecho de que en estas mediciones simuladas (y también en las experimentales como se observará luego) no se cumple con la hipótesis de ruido de tipo normal considerada en el desarrollo teórico de este método (Otero y col., 2008).

Por esta razón, se han realizado nuevas estimaciones para estos sistemas polidispersos utilizando ahora la curva L como método para el cálculo de λ . Las nuevas distribuciones obtenidas resultan en general más acordes con la forma de la distribución verdadera como se puede observar en el ejemplo de la fig. 2.20b con una buena estimación de los parámetros (tabla 2.16b) hasta concentraciones moderadas ($\eta \approx 0.15$). Una posible explicación de este hecho es que cuando los errores de modelado no son tan elevados el agregado de ruido de medición parece absorber dicho error permitiendo una buena recuperación de la distribución.

Para el análisis de algunos casos de distribuciones con un mayor grado de polidispersidad el enfoque de forma libre empleando GCV y curva L no obtiene resultados fiables ni en la forma de la DTP obtenida ni en los valores estadísticos estimados. Un análisis de barrido sobre el parámetro λ muestra que existen soluciones más acordes, por lo que se observa ciertas limitaciones en los métodos usados. Una posibilidad alternativa es el empleo del principio de discrepancia haciendo uso de cierto conocimiento del error de mediciones (sumando un error aproximado de los modelos) con lo que se obtienen mejores resultados en estos casos. Un ejemplo de este tipo de casos puede verse en la fig. 2.21 y en la tabla 2.17. No se realiza un análisis sobre las

estimaciones del parámetro p_{HS} , dado que como se ha mencionado anteriormente, el mismo sólo tiene sentido físico para concentraciones y polidispersidades bajas.

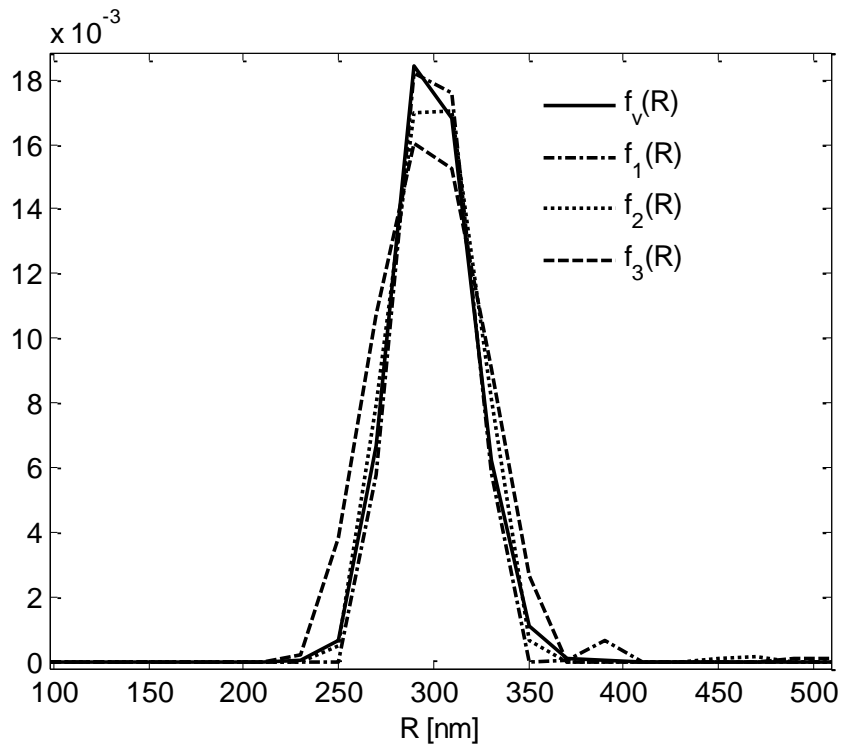


Figura 2.18. Distribuciones recuperadas para una DTP original de forma log-normal ($f_v(R)$) con $\bar{R}=300$ nm y $\sigma = 20$ nm, para mediciones sin ruido ($f_1(R)$) y con ruidos de 0,1% ($f_2(R)$) y 1% ($f_3(R)$) del valor medio de intensidad

	$f_v(R)$	$f_1(R)$	$f_2(R)$	$f_3(R)$
\bar{R} [nm]	300	301.7492	299.9971	301.4226
σ [nm]	20	22.2773	20.0206	31.5892
p_{HS}	0.01	0.01	0.01	0.01

Tabla 2.14. Tabla de parámetros estimados para las distribuciones de la fig. 2.18

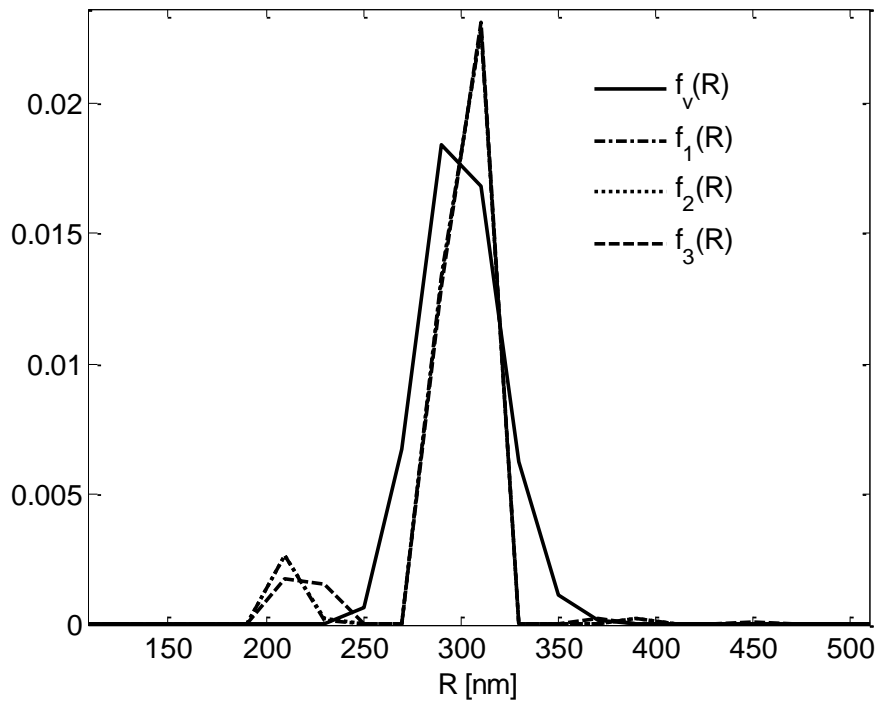
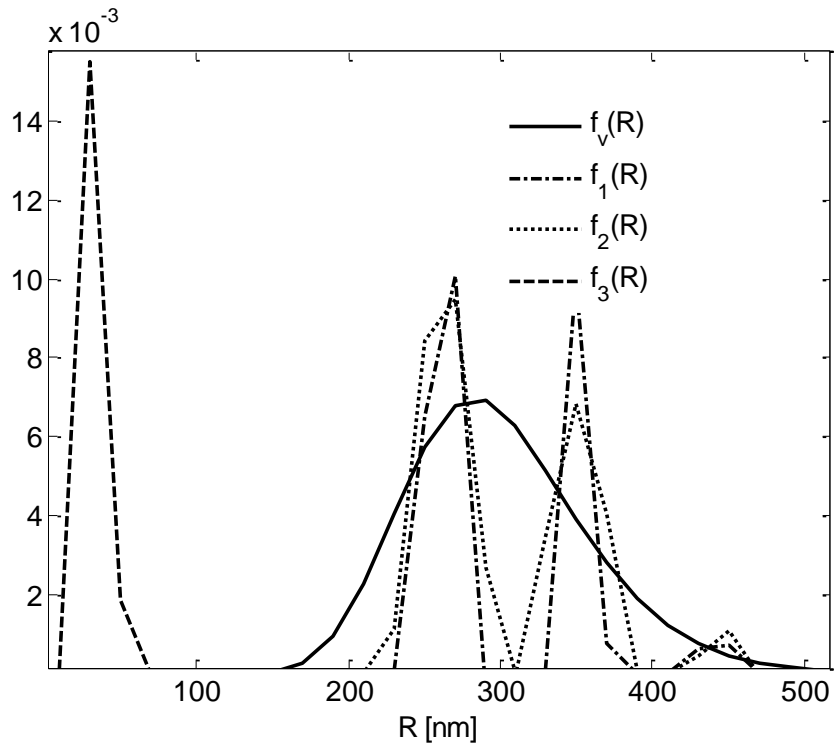


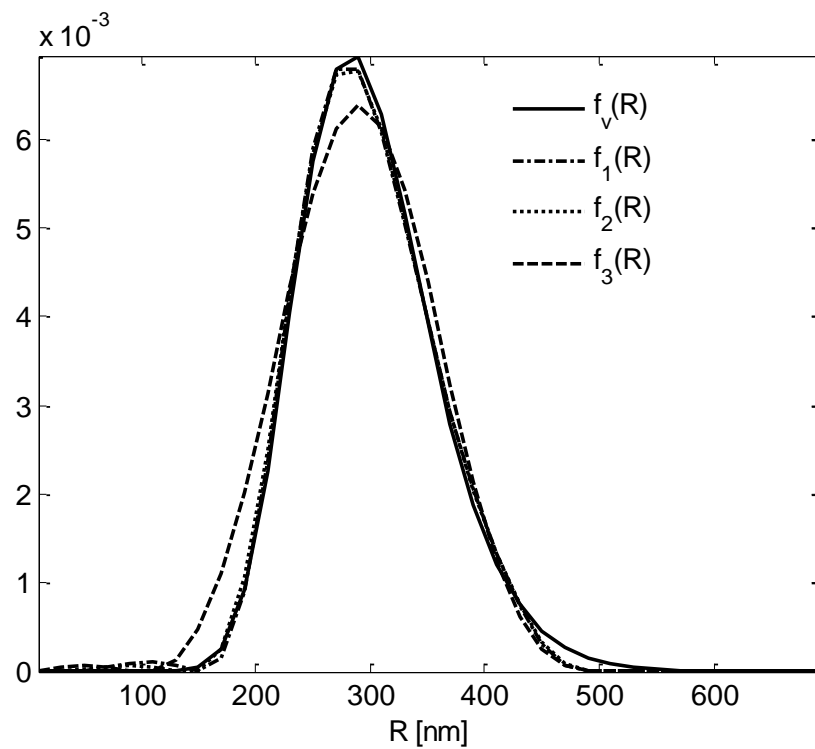
Figura 2.19. Distribuciones recuperadas para una DTP original de forma log-normal ($f_v(R)$) con $\bar{R}=300\text{nm}$ y $\sigma = 20\text{ nm}$, para mediciones sin ruido ($f_1(R)$) y con ruidos de 0,1% ($f_2(R)$) y 1% ($f_3(R)$) del valor medio de intensidad

	$f_v(R)$	$f_1(R)$	$f_2(R)$	$f_3(R)$
\bar{R} [nm]	300	296.6919	296.6916	296.6319
σ [nm]	20	26.9622	26.9942	26.2490
p_{HS}	0.3	0.3	0.3	0.3

Tabla 2.15. Tabla de parámetros estimados para las distribuciones de la fig. 2.19



(a)



(b)

Figura 2.20. Distribuciones recuperadas para una DTP original de forma log-normal ($f_v(R)$) con $\bar{R}=300$ nm y $\sigma = 60$ nm para mediciones sin ruido ($f_1(R)$) y con ruidos de 0,1% ($f_2(R)$) y 1% ($f_3(R)$) del valor medio de intensidad empleando (a) GCV y (b) Curva L

	$f_v(R)$	$f_1(R)$	$f_2(R)$	$f_3(R)$
\bar{R} [nm]	300	304.2966	303.9901	33.5564
σ [nm]	60	54.4263	54.8421	21.2803
p_{HS}	0.1	0.1	0.1	0.11

Tabla 2.16a. Tabla de parámetros estimados para las distribuciones de la fig. 2.20a

	$f_v(R)$	$f_1(R)$	$f_2(R)$	$f_3(R)$
\bar{R} [nm]	300	297.0796	296.7578	291.5843
σ [nm]	60	59.4211	59.4878	64.2896
p_{HS}	0.1	0.09	0.09	0.09

Tabla 2.16b. Tabla de parámetros estimados para las distribuciones de la fig. 2.20b

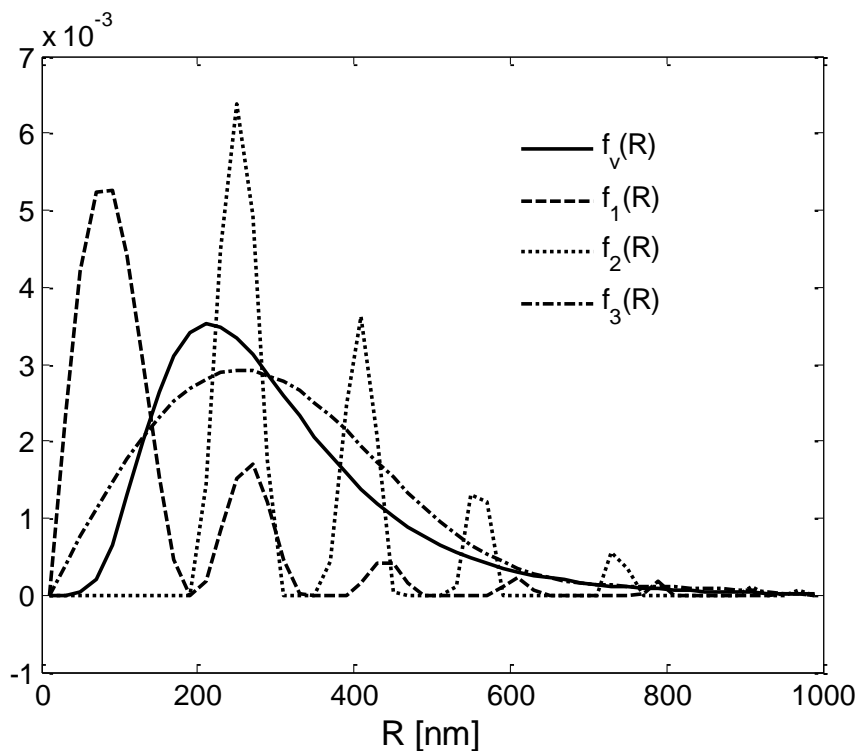


Figura 2.21. Distribuciones recuperadas para una DTP original de forma log-normal ($f_v(R)$) con $\bar{R}=300\text{nm}$, $\sigma=150\text{nm}$ y $\eta=0.01$, mediante GCV ($f_1(R)$), el método de la curva L ($f_2(R)$) y el principio de discrepancia ($f_3(R)$) para mediciones del 1% del valor medio de intensidad

	$f_v(R)$	$f_1(R)$	$f_2(R)$	$f_3(R)$
\bar{R} [nm]	300	140.9777	121.7743	337.5877
σ [nm]	150	129.9603	305.3192	156.1985
p_{HS}	0.01	0.01	0.01	0.01

Tabla 2.17. Tabla de parámetros estimados para las distribuciones de la fig. 2.21

Finalmente se considera el peor caso simulado en el que las partículas interactúan con un radio mayor al propio. En este punto conviene recordar que la inclusión de C en este esquema de forma libre complicaría el análisis. Esto se debe a que el funcional de la ec.(2.64) deja de presentar una solución única con la inclusión de C . Este problema ya se ha podido ver en la estimación paramétrica de la sección 3.1 de este mismo capítulo. En este caso se han obtenido estimaciones similares a las anteriores para fracciones de volumen bajas. El análisis de un ejemplo con un valor de C en el rango de los descriptos en la literatura (Triolo y col., 1998) muestra como nuevamente para distribuciones anchas, los métodos de GCV y de la curva L no dan buenos resultados, aún para concentraciones bajas (fig. 2.22) obteniendo notables mejoras con el principio de discrepancia.

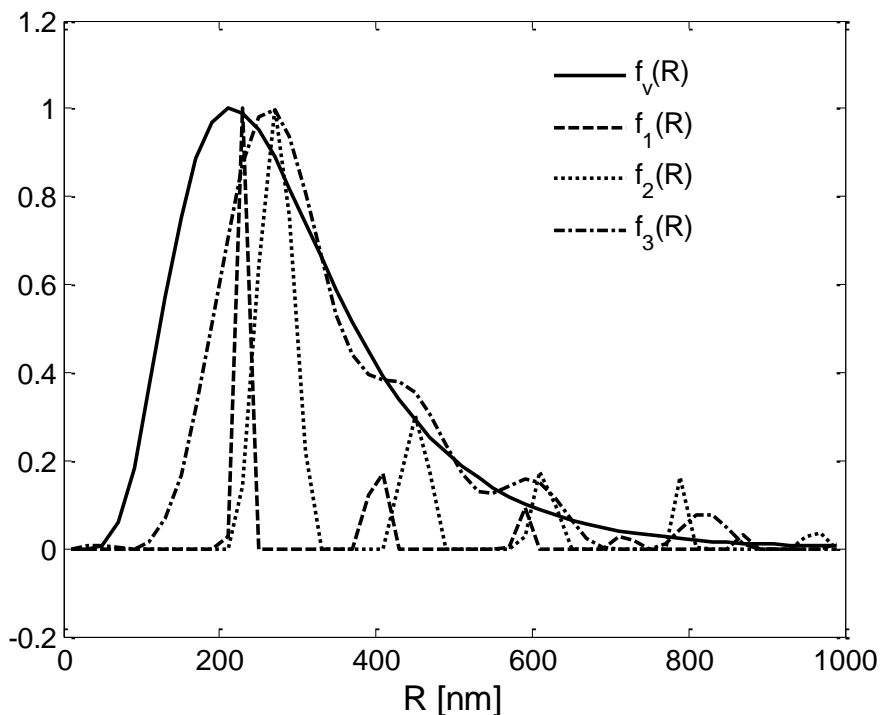


Figura 2.22. Distribuciones recuperadas para una DTP original de forma log-normal ($f_v(R)$) con $\bar{R}=300\text{nm}$, $\sigma = 150\text{ nm}$ y $\eta = 0.01$, mediante GCV ($f_1(R)$), el método de la curva L ($f_2(R)$) y el principio de discrepancia ($f_3(R)$) para mediciones del 1% del valor medio de intensidad

	$f_v(R)$	$f_1(R)$	$f_2(R)$	$f_3(R)$
\bar{R} [nm]	300	318.3657	359.4894	338.7470
σ [nm]	150	159.1732	160.3706	137.0860
p_{HS}	0.01	0.01	0.01	0.01

Tabla 2.18. Tabla de parámetros estimados para las distribuciones de la fig. 2.22

Los resultados obtenidos mediante GCV y la curva L sin embargo en términos de \bar{R} y σ son aceptables como se ve en la tabla 2.18.

Al aumentar la concentración a valores moderados de η se ve un ajuste del parámetro p_{HS} a valores que ya no tienen relación con η . En estos casos, para distribuciones de polidispersidad moderada se obtienen algunos resultados aceptables empleando GCV pero con diferencias importantes en el radio medio estimado que aún utilizando el principio de discrepancia se mantienen. Un ejemplo de este tipo se muestra en la fig.2.23 y la tabla 2.19 para una DTP con $\bar{R}=300\text{nm}$, $\sigma=60\text{nm}$ y $\eta = 0.3$.

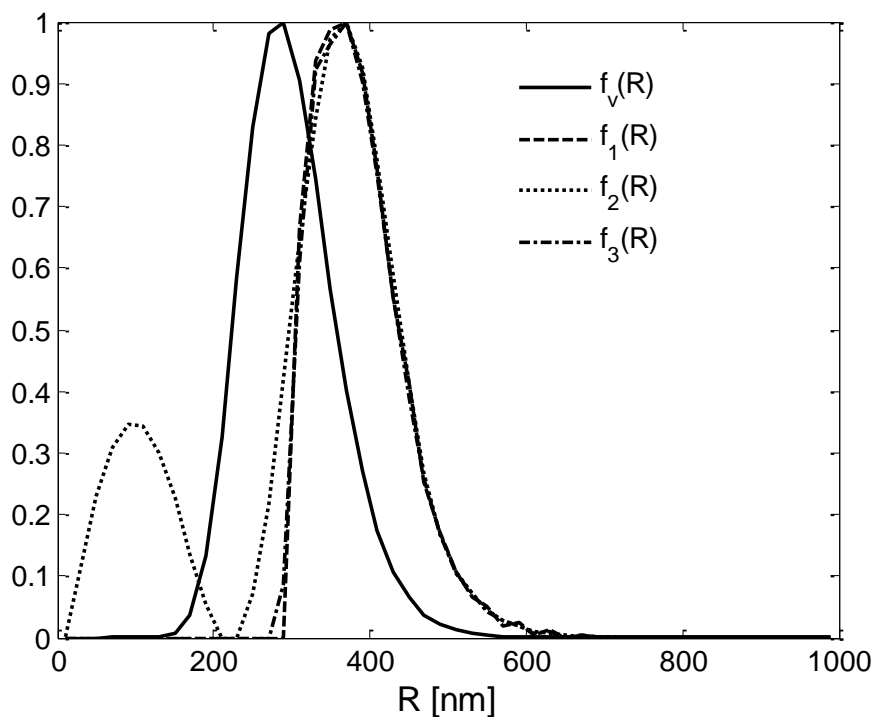


Figura 2.23. Distribuciones recuperadas para una DTP original de forma log-normal ($f_v(R)$) con $\bar{R}=300\text{nm}$, $\sigma=60\text{nm}$ y $\eta = 0.3$, mediante GCV ($f_1(R)$), el método de la curva L ($f_2(R)$) y el principio de discrepancia ($f_3(R)$) para mediciones del 1% del valor medio de intensidad

	$\mathbf{f}_v(R)$	$\mathbf{f}_1(R)$	$\mathbf{f}_2(R)$	$\mathbf{f}_3(R)$
\bar{R} [nm]	300	386.345	319.0323	385.7686
σ [nm]	60	57.1762	127.3415	57.6402
p_{HS}	0.3	0.57	0.57	0.57

Tabla 2.19. Tabla de parámetros estimados para las distribuciones de la fig. 2.23

3.1.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

El siguiente paso es la validación del método sobre las mediciones experimentales. En este caso, ni los resultados obtenidos empleando el método GCV ni la curva L son en general similares a los hallados mediante la estimación paramétrica ni acordes a los obtenidos por MEB, empleados como referencia. Estos comportamientos se han estudiado realizando un barrido en el espacio de posibles valores del parámetro de regularización λ . Se ha observado entonces un efecto de sub-regularización en la solución hallada para el valor de λ obtenido mediante GCV y en contrapartida una sobre-regularización al utilizar el método de la curva L, con la obtención de valores de λ mayores al óptimo en mediciones experimentales. Las fallas en la aplicación de los métodos de validación Transversal generalizada (GCV) y de la curva L pueden atribuirse asimismo al efecto conjunto de ruido experimental y error de modelado.

Como solución alternativa a los problemas se analizó nuevamente la posibilidad de emplear el método de discrepancia donde el nivel de ruido considerado para la aplicación del método es obtenido del error de ajuste para las estimaciones paramétricas al que se le suma el error de modelado en el mínimo hallado. Los resultados hallados para este caso parecen ser los más razonables de acuerdo a los datos de referencia. Las distribuciones recuperadas para las distintas muestras experimentales se muestran en las figs. 2.24 a 2.27

Además como punto importante cabe destacar las notorias diferencias observadas en el cálculo de λ mediante GCV y curva L que influyen en la determinación del punto de linealización en p_{HS} . Se puede observar (tablas 2.20 a 2.23) como a diferencia de los casos simulados, en los experimentales el valor de la estimación de p_{HS} varía para los distintos métodos de cálculo de λ . Esto se debe a que nos encontramos en un rango de valores de λ suficientemente grande donde ya no hay solución única para p_{HS} . Esto puede observarse a modo de ejemplo en la fig. 2.28 en la forma suave que posee el mínimo del funcional $\Gamma_\lambda(p_{HS})$ introducido en el principio de esta sección. Finalmente puede verse en la fig. 2.29 como no existe un gran ajuste a las mediciones experimentales debido al valor elevado del término de regularización.

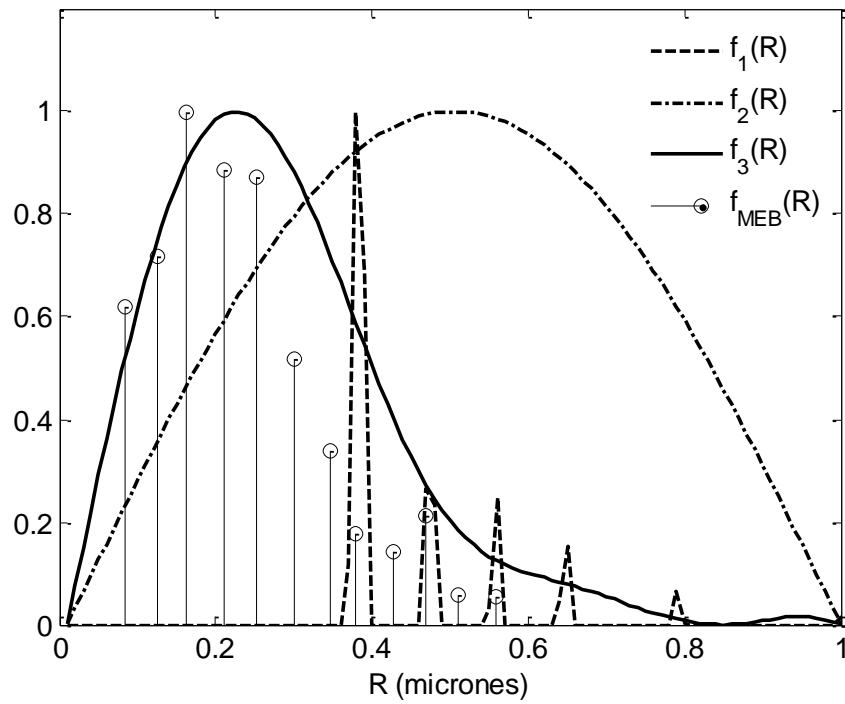


Figura 2.24. Distribuciones normalizadas recuperadas a partir de la muestra experimental 50PIB25 mediante el método iterativo calculando γ mediante GCV ($\mathbf{f}_1(R)$), curva L ($\mathbf{f}_2(R)$) y principio de discrepancia ($\mathbf{f}_3(R)$) y el histograma obtenido por MEB ($\mathbf{f}_{MEB}(R)$)

	$\mathbf{f}_1(R)$	$\mathbf{f}_2(R)$	$\mathbf{f}_3(R)$	$\mathbf{f}_{MEB}(R)$
λ	2.8e-9	1.7e3	98.93	-
\bar{R} [μm]	0.4472	0.5051	0.2778	0.23
σ [μm]	0.1052	0.2154	0.1476	0.12
p_{HS}	0.31	0.35	0.33	-

Tabla 2.20. Valores estimados para las iteraciones correspondientes al caso de la fig.2.24

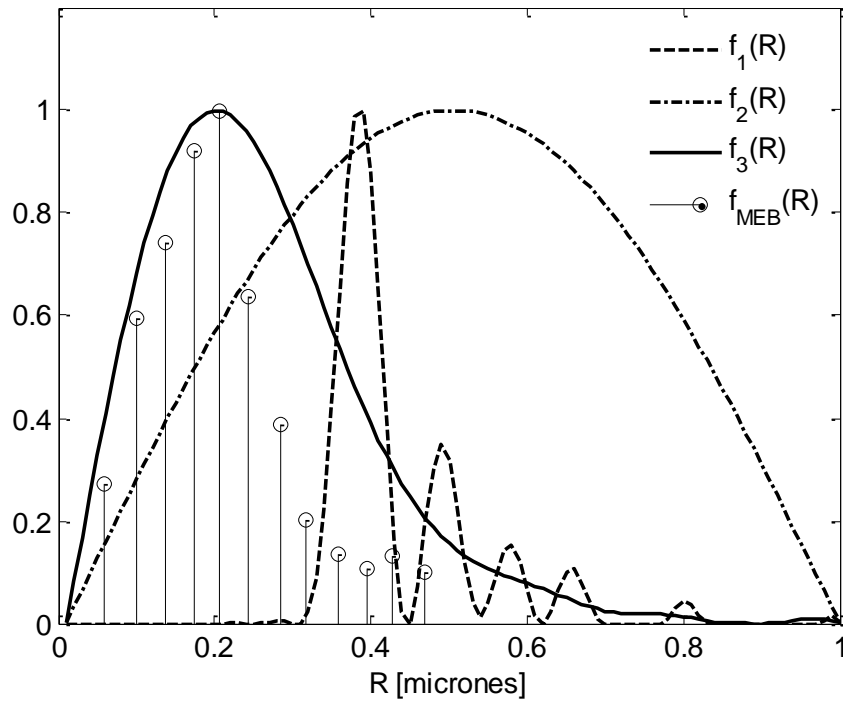


Figura 2.25. Distribuciones normalizadas recuperadas a partir de la muestra experimental 50PIB25 (réplica) mediante el método iterativo calculando γ mediante $GCV(\mathbf{f}_1(R))$, curva L ($\mathbf{f}_2(R)$) y principio de discrepancia ($\mathbf{f}_3(R)$) y el histograma obtenido por MEB ($\mathbf{f}_{MEB}(R)$)

	$\mathbf{f}_1(R)$	$\mathbf{f}_2(R)$	$\mathbf{f}_3(R)$	$\mathbf{f}_{MEB}(R)$
λ	9.7e-4	1.3e12	11.35	-
$\bar{R} [\mu\text{m}]$	0.4363	0.5050	0.2575	0.19
$\sigma [\mu\text{m}]$	0.0959	0.2154	0.1391	0.091
p_{HS}	0.34	0.42	0.38	-

Tabla 2.21. Valores estimados para las iteraciones correspondientes al caso de la fig.2.25

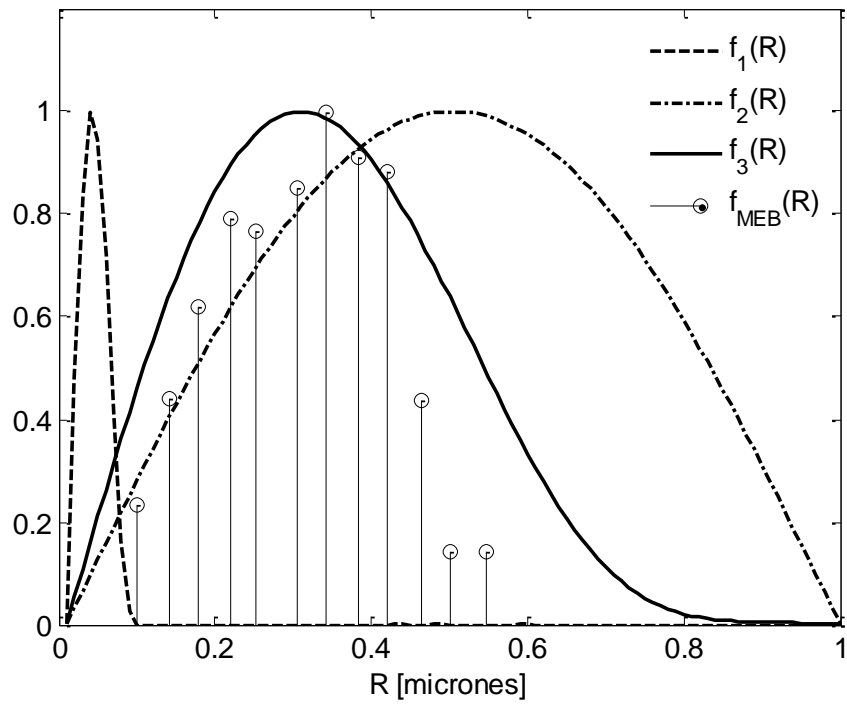


Figura 2.26. Distribuciones normalizadas recuperadas a partir de la muestra experimental 50PIB5 mediante el método iterativo calculando γ mediante $GCV(\mathbf{f}_1(R))$, curva L ($\mathbf{f}_2(R)$) y principio de discrepancia ($\mathbf{f}_3(R)$) y el histograma obtenido por MEB ($\mathbf{f}_{MEB}(R)$)

	$\mathbf{f}_1(R)$	$\mathbf{f}_2(R)$	$\mathbf{f}_3(R)$	$\mathbf{f}_{MEB}(R)$
λ	1.73e3	2.2e12	1.13e4	-
\bar{R} [μm]	0.0457	0.5049	0.3448	0.31
σ [μm]	0.0163	0.2154	0.1594	0.11
p_{HS}	0.23	0.43	0.33	-

Tabla 2.22. Valores estimados para las iteraciones correspondientes al caso de la fig.2.26

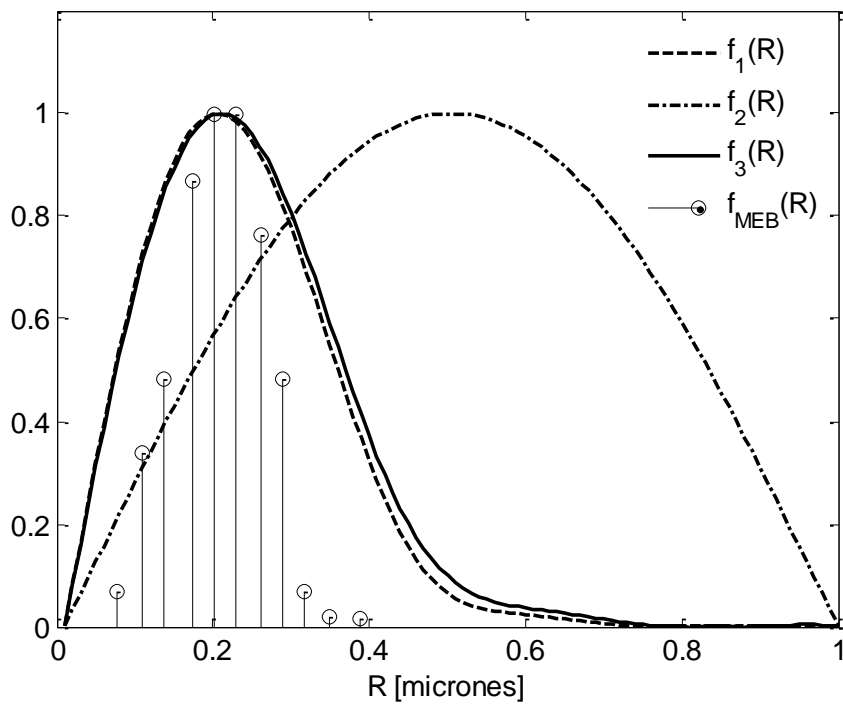


Figura 2.27. Distribuciones normalizadas recuperadas a partir de la muestra experimental 30PIB5 mediante el método iterativo calculando γ mediante $GCV(\mathbf{f}_1(R))$, curva L ($\mathbf{f}_2(R)$) y principio de discrepancia ($\mathbf{f}_3(R)$) y el histograma obtenido por MEB ($\mathbf{f}_{MEB}(R)$)

	$\mathbf{f}_1(R)$	$\mathbf{f}_2(R)$	$\mathbf{f}_3(R)$	$\mathbf{f}_{MEB}(R)$
λ	2e-15	1.4e12	33.03	-
$\bar{R} [\mu\text{m}]$	0.2349	0.5050	0.2451	0.21
$\sigma [\mu\text{m}]$	0.1124	0.2154	0.1215	0.054
p_{HS}	0.24	0.32	0.28	-

Tabla 2.23. Valores estimados para las iteraciones correspondientes al caso de la fig.2.27

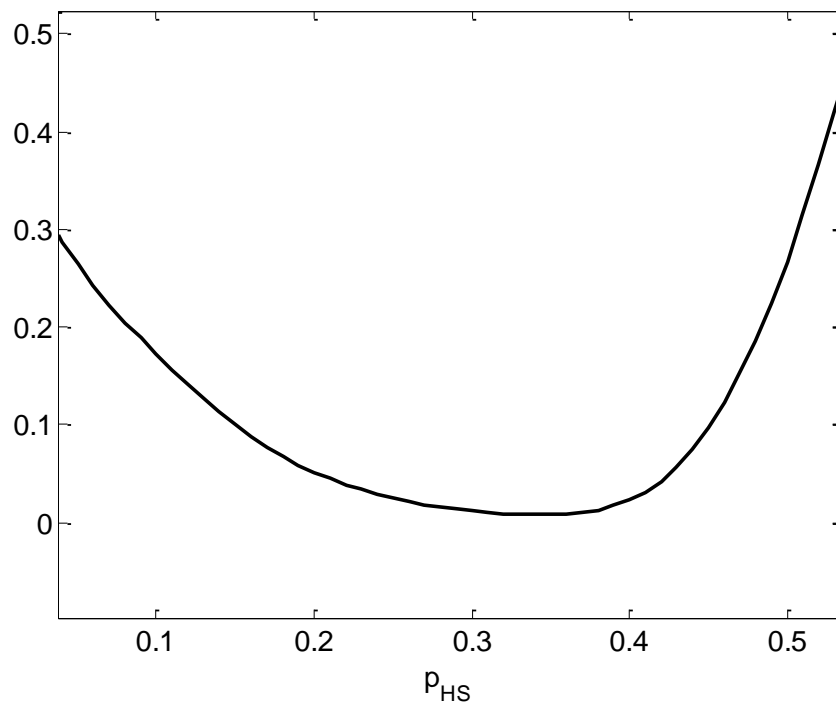


Figura 2.28. Curva del funcional $\Gamma_{\lambda}(p_{HS})$ obtenido para la muestra 50PIB25 (réplica)

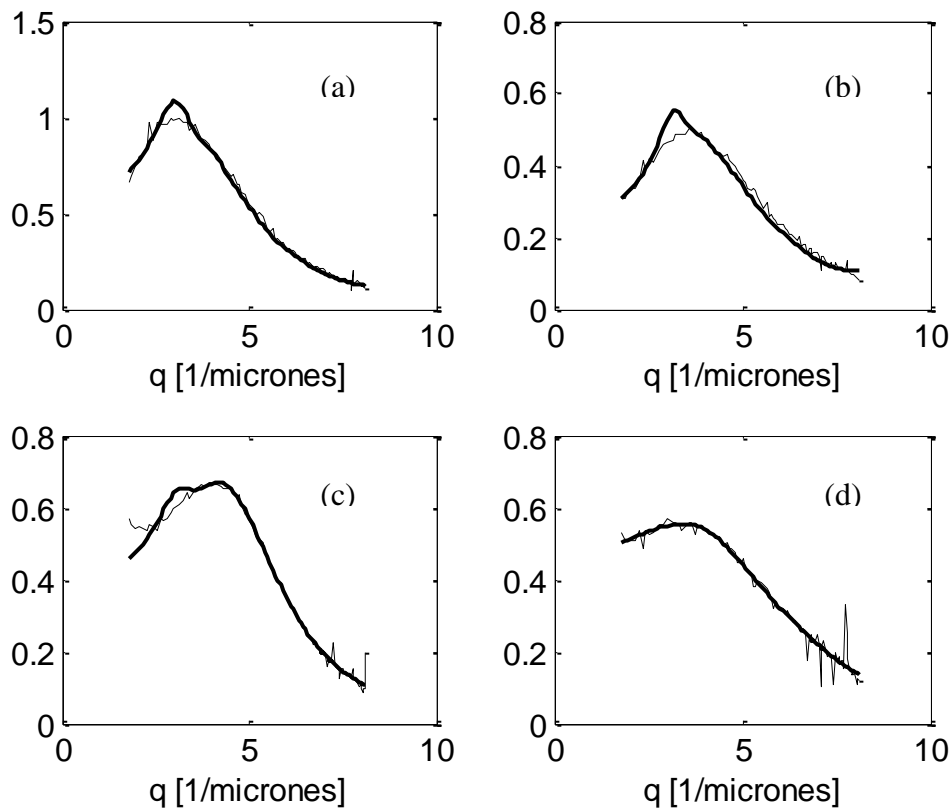


Figura 2.29. Ajustes (línea gruesa) a las mediciones experimentales (línea fina) para las muestras a) 50PIB25; b) 50PIB25 (réplica); c) 50PIB5 y d) 30PIB5

4. ESTIMACION USANDO APROXIMACION LOCAL MONODISPERSA (ALM) Y EL ENFOQUE BAYESIANO

De acuerdo a la bibliografía existen algunos trabajos que aplican la metodología Bayesiana a problemas de dispersión de luz y a la estimación de la distribución de tamaños de partículas entre los que pueden citarse los de Hansen (2000); Xue y Si (2006); Clementi y col. (2011). Sin embargo ninguno de ellos trabaja sobre mediciones de DLE aplicadas a sistemas de partículas concentrados. El esquema que se propone en esta sección constituye entonces un enfoque metodológico nuevo al problema en cuestión.

En general, la aplicación de métodos que emplean el enfoque Bayesiano para resolver el problema inverso de DLE queda justificada por las limitaciones halladas en el uso de métodos basados en mínimos cuadrados. En el caso que aquí se estudia estas limitaciones surgen principalmente de los errores de modelado que no son considerados en forma explícita bajo este enfoque. Como consecuencia de ello la aplicación directa de métodos basados en mínimos cuadrados (o equivalentemente en términos probabilísticos un enfoque de máxima verosimilitud sobre los datos) puede llevar a resultados poco razonables. Se ha visto un claro ejemplo de esto en los resultados de aplicar el esquema de estimación paramétrica empleando el modelo aproximado ALM sobre los datos experimentales e incluso sobre mediciones simuladas generadas mediante el modelo analítico más complejo como se observó anteriormente. Si bien existen herramientas dentro del enfoque determinístico para combatir este problema, el enfoque Bayesiano ofrece una gran alternativa. Al poder incluir información adicional en forma estadística se puede resolver el problema de modo similar a una optimización con restricciones pero con una estructura de naturaleza mucho más flexible permitiendo un cálculo directo de los intervalos de confianza de las variables.

4.1. ESTIMACIÓN PARAMÉTRICA

La estimación paramétrica empleando el enfoque Bayesiano fue implementada a través del algoritmo Metropolis-Hastings y requiere para su buen funcionamiento del análisis de varios parámetros propios del algoritmo según se explicó en la última parte de la sección 2.2.3. En los análisis iniciales se ha considerado conocido el parámetro K ($K=1$) de la ec.(2.65), con lo cual los parámetros a estimar son los de la función log-normal que describe la DTP, R_0 y g y el parámetro efectivo p_{HS} .

Inicialmente, se ha estudiado el funcionamiento general del algoritmo sin incluir información previa de los parámetros considerando que los métodos Bayesianos conducen a un valor de MAP coincidente con el óptimo calculado mediante los métodos basados en la técnica de mínimos cuadrados cuando no hay información previa. En este análisis se ha obtenido la cantidad de muestras necesarias para obtener una convergencia a dicho valor de MAP. Sin embargo, los resultados iniciales no condujeron a una solución aceptable en la distribución a posteriori y se realizaron sucesivas pruebas de convergencia. Las pruebas de convergencia se realizan con el fin

de determinar si las diferencias entre dos o más cadenas son debidas a los valores arbitrarios iniciales asignados a cada una de las incógnitas del modelo y a medida que se extienden las cadenas la influencia de los valores iniciales disminuyen y entonces las cadenas alcanzarán la convergencia a la misma distribución (Johnson, 1996).

Los problemas de convergencia encontrados se han podido explicar mediante el análisis de sensibilidad. Del análisis de sensibilidad ya realizado para la estimación paramétrica en la sección 2.3.1 ya se ha visto que las mediciones resultan mucho más sensibles al parámetro R_0 que al resto de los parámetros. Particularmente la intensidad $I_s(q)$ resulta muy poco sensible al parámetro p_{HS} y se observa una alta correlación de este último con g . Este comportamiento permite explicar las dificultades encontradas en la estimación de los tres parámetros simultáneamente. Esta diferencia de magnitudes en la sensibilidad de los parámetros obliga a realizar una normalización previa al proceso de estimación. La otra decisión en pos de minimizar el efecto de la correlación entre parámetros ha sido el uso de distribuciones a priori normales más informativas en alguno de los parámetros más correlacionados (g o p_{HS}). Con estas modificaciones la performance del algoritmo fue mejorada.

La densidad generadora de candidatos se ha desarrollado mediante el método de caminata aleatoria explicado en la sección 2.2.3. Este método actualiza las muestras de a un parámetro seleccionado aleatoriamente por vez a través de la variable de incremento $\tilde{\epsilon}$ que es ajustada para cada parámetro independientemente a un valor proporcional a su respectiva sensibilidad. La mejora en los resultados realizando sucesivos ajustes de $\tilde{\epsilon}$ ha sido conseguida para un cociente de aceptación de muestras alrededor de 0.3 coincidiendo con la conclusión del trabajo de Gelman y col. (1997). Se ha trabajado con un total de 200000 muestras generadas, de las cuales las últimas 50000 han sido empleadas para el cálculo de la distribución a posteriori.

Finalmente la idea es emplear distribuciones a priori semejantes a las estudiadas en el ajuste del funcionamiento del algoritmo pero provenientes de alguna técnica particular. Se analiza entonces la posibilidad de utilizar la información que proviene de mediciones de tamaño realizadas con la técnica directa conocida como Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) como información a priori.

De esta manera es posible emplear simultáneamente datos aportados por dos técnicas experimentalmente muy distintas. Las mediciones de MEB permiten aportar información sobre los parámetros g y R_0 de la función log-normal, definida en la ec. (2.61) que representa la DTP. Aunque las mediciones de MEB también permiten estimar la concentración de partículas del sistema, las limitaciones en dicha estimación son numerosas teniendo en cuenta que la pérdida del conocimiento de una dimensión en las micrografías produce una considerable distorsión en los resultados obtenidos y la fiabilidad de la fracción de volumen estimada depende del tipo de material de que se trate (Zanotto, 1998). Por estas razones se ha considerado que sólo los parámetros de la DTP intervienen en la densidad de probabilidad a priori. La distribución a priori se ha definido como normal multivariada de la forma de la ec.(2.73)

$$p(\mathbf{P}) = \frac{1}{(\sqrt{2\pi}|\Sigma_{Ap}|)^{N_{par}}} \exp\left\{-\frac{1}{2}\left[(\mathbf{P} - \mathbf{P}_{Ap})^T \Sigma_{Ap}^{-1}(\mathbf{P} - \mathbf{P}_{Ap})\right]\right\} \quad (2.73)$$

donde Σ_{Ap} es la matriz de covarianza de la distribución a priori sobre los parámetros R_0 y g , $Npar = 2$ es la dimensión del vector de parámetros de los que se dispone de información previa, es decir $\mathbf{P} = [g, R_0]$ y $\mathbf{P}_{Ap} = [g_{Ap}, R_{0Ap}]$ es la media de la distribución a priori de dicho vector.

Para los casos simulados, las mediciones de MEB fueron realizadas mediante el método de Monte Carlo. Las variables consideradas incluyen el tipo de distribución que modela la DTP (normal, log-normal, weibull) y el número y tamaño de muestra.

En este proceso, primero se genera una población total de 10^7 partículas y se las distribuye en un espacio tridimensional arbitrario pero fijo, definido como un tensor de tercer orden de dimensiones $1000 \times 1000 \times 10$. La menor dimensión en la tercera variable, que se ha asociado al grosor de la muestra, se debe a la suposición de muestras finas.

Es importante destacar que el proceso de distribución de la población de partículas puede realizarse siguiendo algún modelo particular como por ejemplo el de agrupación según el tamaño de las partículas que presupone el ALM. Sin embargo para simplificar el análisis se realizó una asignación arbitraria de las partículas al tensor.

A partir de este tensor de ubicaciones de las partículas se obtiene una muestra de N_m partículas, considerando una sección transversal al grosor de la muestra y repitiendo el proceso de muestreo hasta obtener un número aceptable de muestras para poder analizar estadísticamente el ensamble.

Finalmente se realiza una estadística de los parámetros de las distintas distribuciones log-normales estimadas a partir de las muestras obtenidas. La distribución a priori de la ec.(2.73) en la práctica es entonces generada mediante el producto de las distribuciones normales a priori sobre R_0 y sobre g . Esto puede ser realizado debido a la correlación despreciable entre estas dos variables de modo que la matriz Σ_{Ap} de la ec.(2.73) se considera diagonal.

En la tabla 2.24 se observan los resultados para distintos tamaños de muestras en el ejemplo simulado

4.1.1. SIMULACIÓN CON DATOS DE ALM

Se comienza el análisis con datos simulados provenientes del modelo ALM. Las simulaciones se efectuaron para un sistema en el rango de tamaños típico de partículas poliméricas descrito por una distribución log-normal de parámetros $R_0 = 0.25 \mu m$ y $g = 10$. Las estadísticas que se emplearon para obtener la varianza de la distribución a priori de la ec.(2.73) han sido obtenidas de un ensamble de 1000 muestras de dos tamaños dentro de un rango de cantidad de partículas semejante al de un caso experimental. En tanto el valor medio de los parámetros corresponde a los valores estimados de R_0 y g para una muestra arbitraria. Las muestras de MEB simuladas contienen 49 y 100 partículas y corresponden a tamaños de matrices cuadradas respectivamente de 7×7 y de 10×10 . Se consideraron además dos niveles de ruido en la medición de DLE uno de 0,1% y otro de 1% respecto del máximo de intensidad medido. Las tablas 2.25 y 2.26 corresponden a los resultados obtenidos para cada uno de los ruidos considerados en las mediciones de DLE generadas mediante el modelo ALM; en

todas ellas, las distribuciones a priori y a posteriori son expresadas como el valor medio del parámetro \pm su desviación estándar.

Tamaño Muestra	$\overline{R_0}$	σ_{R_0}	\overline{g}	σ_g
5x5	0.2502	0.0110	11.4379	3.4960
6x6	0.2500	0.0092	11.2251	2.8333
7x7	0.2497	0.0084	10.6905	2.5377
8x8	0.2501	0.0071	10.6846	2.1068
9x9	0.2498	0.0060	10.4681	1.8166
10x10	0.2502	0.0055	10.4933	1.6407
11x11	0.2503	0.0049	10.2900	1.4339
12x12	0.2499	0.0046	10.2333	1.2919
13x13	0.2502	0.0042	10.1719	1.1693
14x14	0.2500	0.0040	10.1552	1.0631
15x15	0.2502	0.0037	10.1835	1.0625
16x16	0.2500	0.0034	10.1274	0.9560
17x17	0.2500	0.0033	10.1361	0.8920
18x18	0.2499	0.0030	10.1018	0.8643
19x19	0.2499	0.0029	10.0899	0.7661
20x20	0.2501	0.0028	10.0978	0.7579
25x25	0.2498	0.0021	10.0634	0.5981
30x30	0.2499	0.0017	10.0662	0.4980
40x40	0.2499	0.0013	10.0261	0.3473
50x50	0.2500	0.0011	10.0056	0.2896
60x60	0.2499	8.4526e-004	9.9748	0.2576
70x70	0.2501	7.3921e-004	10.0397	0.2319
80x80	0.2498	6.7430e-004	9.9984	0.1722
90x90	0.2502	5.7800e-004	10.0329	0.1521
100x100	0.2501	5.2709e-004	9.9958	0.1433
150x150	0.2501	2.8313e-004	10.0013	0.1500
200x200	0.2502	1.8898e-004	9.9171	0.0626

Tabla 2.24. Estadísticas de los parámetros R_0 y g calculadas a partir de simulaciones de MEB para un ensamble de 1000 muestras para un sistema de partículas descrito por una DTP lognormal de parámetros $R_0 = 0.25$ y $g = 10$

El análisis de los intervalos de confianza de los resultados de las tablas 2.24 y 2.25 permite comparar cuantas microfografías de un tamaño de muestra arbitrario son necesarias para obtener una precisión para cada parámetro semejante a la resultante de aplicar este esquema. Ocurre que a través de acoplar tanto lógica inductiva como deductiva, el *enfoque Bayesiano* puede mejorar las estimaciones de parámetros del modelo en varios órdenes de magnitud (Gregory, 2005). Se ha observado que la mejora en el intervalo de confianza de los parámetros g y R_0 tras aplicar MH es equivalente a realizar una microfografía de una muestra de cerca de 40000 partículas para 0,1% de ruido. Para un nivel de 1% de ruido se obtuvo un intervalo de confianza para g equivalente a una microfografía de alrededor de 5000 partículas mientras que de alrededor de unas 15000 para R_0 . En estos casos se ha visto además que el efecto del ruido en las mediciones de DLE resulta determinante tanto en los valores estimados como en los intervalos de confianza obtenidos donde no afectó particularmente el tamaño de muestra de MEB; una vez más se observa que para la obtención de resultados razonables se requiere el ajuste del cociente de aceptación de las muestras a un valor entre un 20 y 35% aproximadamente. Se han observado casos en los que los resultados del máximo a posteriori son más adecuados que los obtenidos para la media de la distribución final de muestras, en especial para los casos de ruido bajo, aunque también se ha visto también el efecto opuesto para otros casos de mayor ruido.

	MEB 49 Partículas			MEB 100 Partículas		
	R_0	g	P_{HS}	R_0	g	P_{HS}
Distribución A Priori	0.2471 ± 0.0084	14.252 ± 2.5377	No Informativa	0.2511 ± 0.0055	7.7842 ± 1.6407	No Inf
Distribución A Posteriori	0.2497 ± 0.0002	9.8899 ± 0.0637	0.0223 ± 0.0009	0.2497 ± 0.0002	9.9052 ± 0.0754	0.023 ± 0.0009
MAP	0.2499	9.9898	0.0216	0.2499	9.9087	0.0224
Verdadero	0.25	10	0.0216	0.25	10	0.0216

Tabla 2.25. Resultados obtenidos mediante el algoritmo MH para mediciones simuladas con el modelo ALM para $\sigma_\epsilon = 0,1\%$ del valor máximo de intensidad

	MEB 49 Partículas			MEB 100 Partículas		
	R_0	g	P_{HS}	R_0	g	P_{HS}
Distribución A Priori	0.2471 ± 0.0084	14.252 ± 2.5377	No Informativa	0.2511 ± 0.0055	7.7842 ± 1.6407	No Inf
Distribución A Posteriori	0.2497 ± 0.0004	9.8721 ± 0.2207	0.0185 ± 0.0015	0.2498 ± 0.0004	9.8689 ± 0.2299	0.0227 ± 0.0020
MAP	0.2498	9.8869	0.0184	0.2497	9.7733	0.0234
Verdadero	0.25	10	0.0216	0.25	10	0.0216

Tabla 2.26. Resultados obtenidos mediante el algoritmo MH para mediciones simuladas con el modelo ALM para $\sigma_\epsilon = 1\%$ del valor máximo de intensidad

4.1.2. SIMULACIÓN CON DATOS DEL MMF

Para las mediciones simuladas mediante el modelo de mezclas finitas se ha empleado el mismo ejemplo pero se ha realizado adicionalmente un tratamiento de los datos distinto. En este caso, el ruido no es estrictamente normal ya que al ruido de las mediciones es necesario sumar el error de modelado. Este tipo de problema ha motivado enfoques que introducen un término para modelar la salida del modelo formulado de forma no paramétrica como un proceso gaussiano que interpola el error de modelado en los puntos de observación (Currin et al., 1992; Oakley and O'Hagan, 2002). Como una alternativa más simple a estos enfoques, se ha optado por modificar σ_ε ajustando la nueva desviación estándar de cada medición $\sigma'_\varepsilon(i)$ para $i = 1, \dots, M$ de acuerdo a la suma de σ_ε y un error adicional. Dicho error adicional es el error, interpolado en cada valor de q medido, entre las intensidades generadas mediante el MMF y el modelo ALM para el óptimo hallado determinísticamente mediante el procedimiento empleado en la estimación paramétrica. Como resultado la expresión de la función de verosimilitud de la ec.(2.58) se generaliza a:

$$L(\mathbf{m}) = \exp \left\{ - \sum_{i=1}^N \frac{[d_i - F(\mathbf{m})_i]^2}{2\sigma'_\varepsilon(i)^2} \right\} \quad (2.74)$$

En las tablas 2.27 y 2.28 se observa que la pérdida de precisión en las estimaciones considerando este error adicional es compensada por una mejora en los valores medios y los valores de MAP estimados si bien ahora existe una mayor influencia de la distribución a priori.

		MEB 49 Partículas			MEB 100 Partículas		
		R_0	g	P_{HS}	R_0	g	P_{HS}
Distribución A Priori		0.2471 ± 0.0084	14.252 ± 2.5377	No Informativa	0.2511 ± 0.0055	7.7842 ± 1.6407	No Inf
Verdadero		0.25	10		0.25	10	
1)	Distribución A Posteriori	0.2602 ± 0.0003	13.032 ± 0.2123	0.0112 ± 0.0009	0.2602 ± 0.0003	13.056 ± 0.2067	0.0112 ± 0.0009
	MAP	0.2604	13.1465	0.0124	0.2606	13.3911	0.0132
2)	Distribución A Posteriori	0.2578 ± 0.0034	12.9672 ± 1.5218	0.0297 ± 0.0200	0.2525 ± 0.0031	8.2690 ± 1.1216	0.0463 ± 0.0199
	MAP	0.2558	11.6382	0.0004	0.2525	8.1589	0.0453

Tabla 2.27. Resultados obtenidos mediante el algoritmo MH para mediciones simuladas con el modelo de mezclas finitas para $\sigma_\varepsilon = 0,1\%$ del valor máximo de intensidad para 1) considerando estrictamente el nivel de error de ajuste a las mediciones y 2) considerando un nivel de error adicional de modelado

		MEB 49 Partículas			MEB 100 Partículas		
		R_0	g	P_{HS}	R_0	g	P_{HS}
Distribución A Priori		0.2471	14.252	No Informativa	0.2511	7.7842	No Inf
		\pm 0.0084	\pm 2.5377		\pm 0.0055	\pm 1.6407	
Verdadero		0.25	10		0.25	10	
1)	Distribución A Posteriori	0.2620	13.3870	0.0103	0.2599	11.4567	0.0199
		\pm 0.0007	\pm 0.5247	\pm 0.0024	\pm 0.0009	\pm 0.5720	\pm 0.0033
	MAP	0.2622	13.4959	0.0101	0.2603	11.7254	0.0183
2)	Distribución A Posteriori	0.2584	12.1534	0.0219	0.2534	8.0303	0.0519
		\pm 0.0048	\pm 2.0490	\pm 0.0201	\pm 0.0036	\pm 1.3312	\pm 0.0253
	MAP	0.2567	12.5623	0.0003	0.2544	8.2335	0.0464

Tabla 2.28. Resultados obtenidos mediante el algoritmo MH para mediciones simuladas con el modelo de mezclas finitas para $\sigma_\varepsilon = 1\%$ del valor máximo de intensidad para 1) considerando estrictamente el nivel de error de ajuste a las mediciones y 2) considerando un nivel de error adicional de modelado

4.1.3. MEDICIONES EXPERIMENTALES

Para los casos experimentales, se han empleado mediciones de MEB realizadas por Soulé y Elicabe (2008). Las micrografías resultantes que pueden verse en la fig. 2.30 corresponden a las superficies de fractura cubiertas con una fina capa de oro y se ha empleado un dispositivo Jeol JSM 6460 LV. De una medición experimental realizada con MEB se obtienen valores de g y R_0 que son utilizados como valores medios en el vector \mathbf{P}_{Ap} de la ec. (2.73). Las varianzas de estos parámetros que componen la matriz Σ_{Ap} surgen del cálculo del error muestral para micrografías de unas 80 partículas (cantidad aproximada a las que se observan en las micrografías) sobre una población del orden de 10^7 partículas considerada en las muestras usadas para las mediciones de DLE. Específicamente se usan las aproximaciones de distribuciones normales para los parámetros R_0 y g debido al uso de un tamaño de muestras mayor a 30 (Freund, 1967). Como consecuencia de ello, la varianza de R_0 puede obtenerse como $\tilde{\sigma}_{R_0}^2 / N_s$ donde $\tilde{\sigma}_{R_0}$ es la desviación estándar muestral de R_0 . Del mismo modo, la varianza de g puede calcularse como $\tilde{\sigma}_g^2 / N_s$, con $\tilde{\sigma}_g$ como la desviación estándar muestral de g , donde en ambos casos N_s es el número de partículas de la muestra¹. Los errores en las mediciones son calculados con la modificación propuesta de la ec.(2.74).

¹Un procedimiento análogo para un cálculo aproximado de las distribuciones normales a priori fue usado en trabajos posteriores (Otero y col., 2012; Otero y col., 2014) tanto para los casos simulados como experimentales usando como parámetros \bar{R} y σ .

En las tablas 2.28 a 2.31 se observan resultados próximos a los obtenidos por MEB y en contraste se ve que se alejan de las estimaciones previas usando el modelo ALM mediante métodos determinísticos. En la fig. 2.31 se observan los gráficos de las distribuciones obtenidas comparadas con las micrografías de MEB. Además los ajustes a las mediciones del espectro de luz dispersada para los parámetros de MAP (y también para la media hallada) son aceptables como se puede apreciar en los gráficos de la fig. 2.32. No se observan notorias diferencias respecto del ajuste mediante el enfoque determinístico de mínimos cuadrados para el caso 50PIB25, mientras que para los otros casos existe un corrimiento en el máximo debido a las diferencias en los valores estimados de radio medio

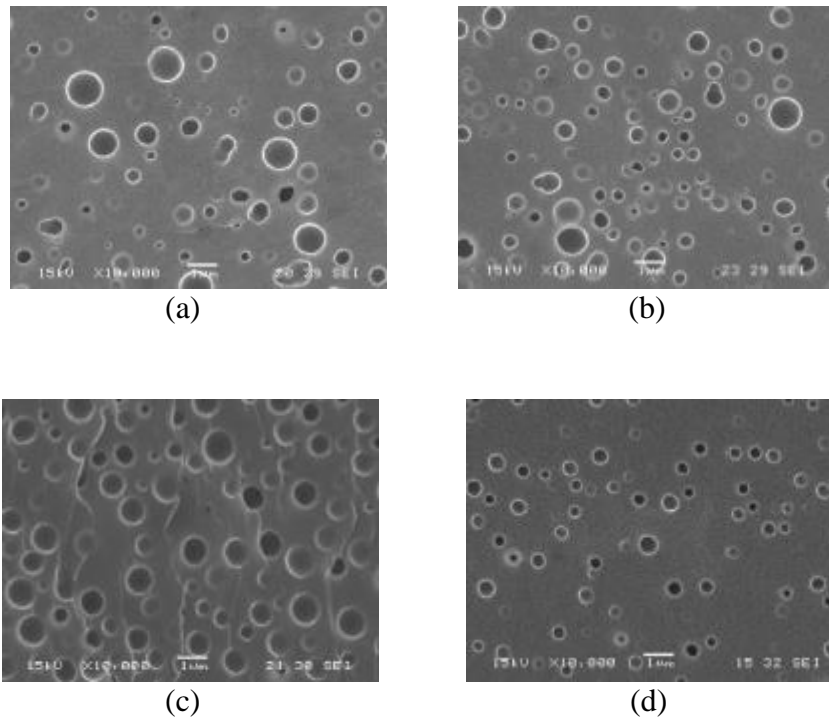


Figura 2.30. Micrografías obtenidas por MEB para las muestras de (a) 50PIB025 (b) 50PIB025replica (c) 50PIB5 (d) 30PIB5

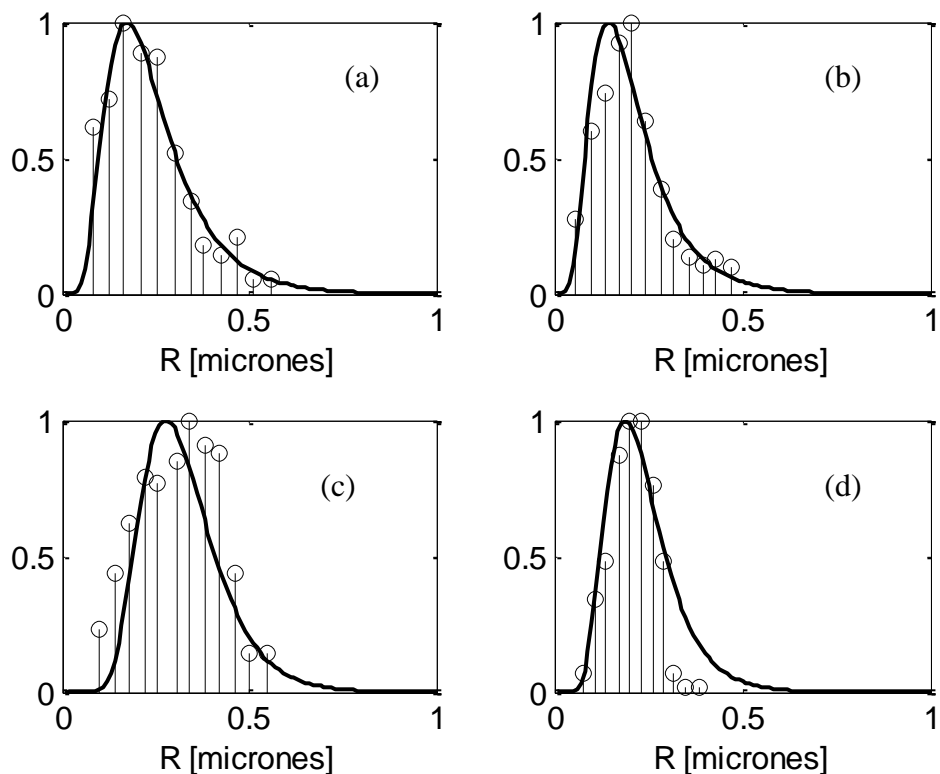


Figura 2.31. Distribuciones estimadas paramétricamente mediante el enfoque Bayesiano (línea llena) y mediante MEB (gráfico de barras) para las muestras de (a)50PIB025 (b)50PIB025replica (c)50PIB5 (d) 30PIB5

		R_0	g	p_{HS}	K
Enfoque Bayesiano	MAP	0.2183	2.1237	0.2898	0.7922
	Media	0.2055 ± 0.0160	2.0740 ± 0.3766	0.2816 ± 0.0532	0.9520 ± 0.2550
MEB		0.2039 ± 0.0323	2.0768 ± 1.0236		
Enfoque Determinista Paramétrico		0.2969 ± 0.011	3.2003 ± 0.2815	0.283 ± 0.005	0.386 ± 0.0394

Tabla 2.29: Estimaciones para 50PIB25

		R_0	G	p_{HS}	K
Enfoque Bayesiano	MAP	0.1846	1.9972	0.3507	1.0525
	Media	0.1677 ± 0.02	1.8859 ± 0.4558	0.3417 ± 0.0678	1.3814 ± 0.412
MEB		0.1714 ± 0.0262	2.4211 ± 1.2100		
Enfoque Determinista Paramétrico		0.3127 ± 0.0087	3.9699 ± 0.2347	0.331 ± 0.006	0.27 ± 0.02

Tabla 2.30. Estimaciones para 50PIB25 (replica).

		R_0	G	p_{HS}	K
Enfoque Bayesiano	MAP	0.3094	4.5863	0.2877	0.4032
	Media	0.2932± 0.0196	4.4247± 1.6074	0.2789± 0.1030	0.4757± 0.1216
MEB		0.2922± 0.0390	4.2161± 2.210		
Enfoque Determinista Paramétrico		0.3986± 0.0068	9.6936± 0.9982	0.255± 0.009	0.19± 0.01

Tabla 2.31. Estimaciones para 50PIB5.

		R_0	g	p_{HS}	K
Enfoque Bayesiano	MAP	0.2186	3.4189	0.2206	1.0044
	Media	0.2050± 0.0174	3.3845± 1.5838	0.2087± 0.1364	1.2407± 0.4222
MEB		0.2034 ± 0.0254	7.8090 ± 4.2100		
Enfoque Determinista Paramétrico		0.2672± 0.0120	4.6328± 0.5012	0.213± 0.011	0.557± 0.07

Tabla 2.32. Estimaciones para 30PIB5.

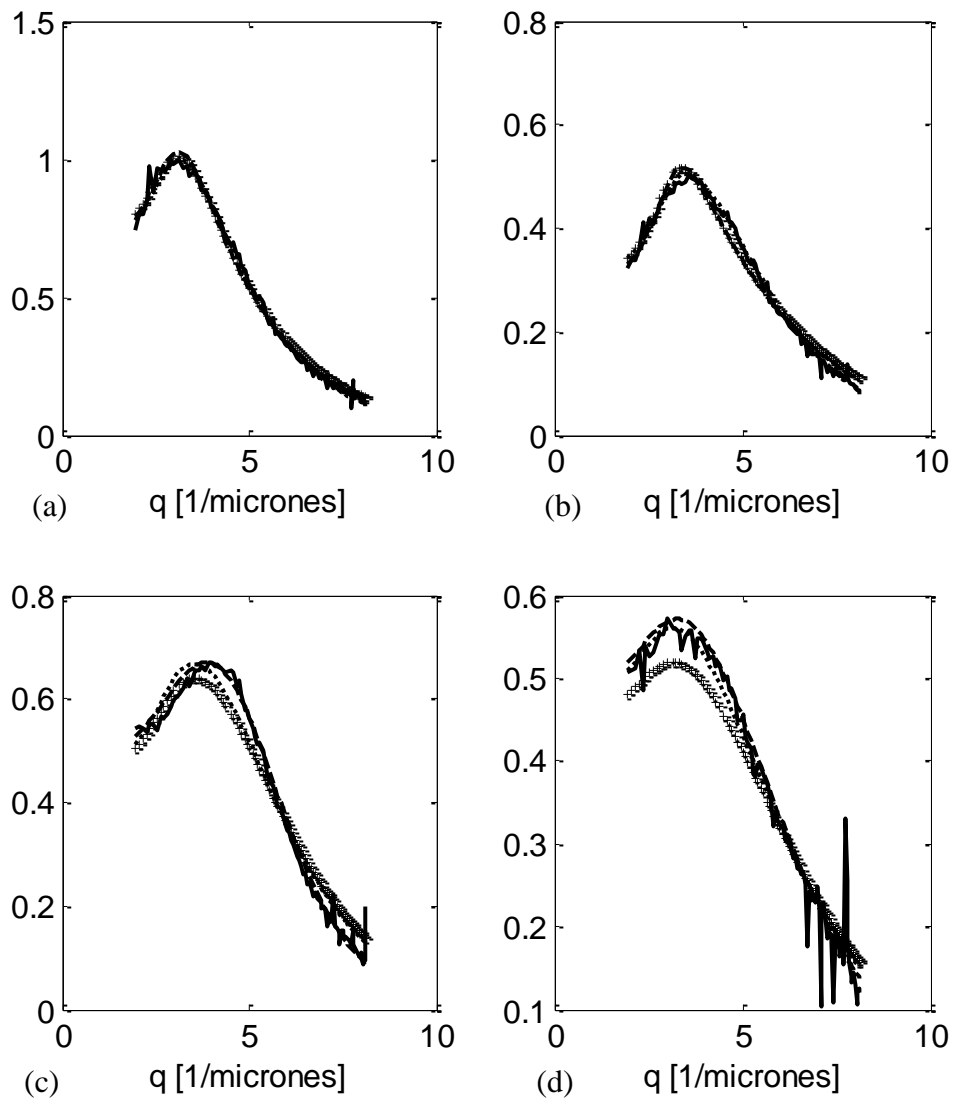


Figura 2.32. Ajustes a las intensidades de luz dispersada experimentales (línea llena) de los parámetros calculados usando MH: Solución MAP (-----) y media (++++) y empleando estimación paramétrica de mínimos cuadrados no-lineales(.....) para las muestras de (a) 50PIB25; (b) 50PIB25 replica; (c) 30PIB5 y (d) 50PIB5

4.2. ESTIMACIÓN DE FORMA LIBRE

El algoritmo MH discutido en la sección 2.3 es particularmente recomendado para resolver problemas inversos con un elevado número de parámetros como el que surge de una estimación de forma libre. Cabe recordar que el problema resultante en forma libre resulta lineal respecto de la función $f(R)$ que representa la DTP tras haber especificado un valor de p_{HS} . En este caso es necesario aplicar un esquema de regularización explícito a $f(R)$ y dicha regularización se realiza a través del factor $p(\mathbf{m})$ de la fórmula de la ec.(2.55) donde ahora el vector de parámetros $\mathbf{m} = \mathbf{f}(R)$, es un vector con la DTP discretizada en N componentes. Con esto, el teorema de Bayes resulta

$$p(\mathbf{f}/I_\varepsilon, p_{HS}) = \frac{p(I_\varepsilon/\mathbf{f}, p_{HS})p(\mathbf{f}/p_{HS})}{\int_{E_f} p(I_\varepsilon/\mathbf{f}, p_{HS})p(\mathbf{f}/p_{HS})d\mathbf{f}}, \quad (2.75)$$

donde $I_\varepsilon = I_\varepsilon(q)$ corresponde a las mediciones de intensidad de luz dispersada. Siguiendo a Xue y Si (2006), la función de verosimilitud $p(I_\varepsilon/\mathbf{f}, p_{HS})$ y la distribución a priori $p(\mathbf{f}/p_{HS})$ son distribuciones normales de la forma

$$p(I_\varepsilon/\mathbf{f}, p_{HS}) = \frac{1}{(\sqrt{2\pi})^M \sqrt{|\mathbf{W}|^{-1}}} \times \exp\left\{-\left[\frac{1}{2}(I_\varepsilon(q) - I_s(\mathbf{f}, p_{HS}, q))^T \mathbf{W}(I_\varepsilon(q) - I_s(\mathbf{f}, p_{HS}, q))\right]\right\}, \quad (2.76)$$

$$p(\mathbf{f}, p_{HS}) = \frac{1}{(\sqrt{2\pi})^N} \exp\left\{-\left[\frac{1}{2}\lambda \mathbf{f}^T \mathbf{R}^T \mathbf{R} \mathbf{f}\right]\right\}, \quad (2.77)$$

con M como el número de mediciones, N la dimensión de \mathbf{f} , \mathbf{W} es la inversa de la matriz de covarianza de las mediciones, $I(\mathbf{f}, p_{HS}, q)$ corresponde al modelo que relaciona \mathbf{f} (y p_{HS}) con los datos de intensidad de luz dispersada de acuerdo a la ec.(2.61), \mathbf{R} es la matriz de regularización y λ es un parámetro ajustable de regularización que puede ser calculado mediante los métodos anteriormente vistos.

Dado el costo computacional asociado en general a los métodos de enfoque Bayesiano y en particular al algoritmo aplicado para DTPs con forma libre, es de vital importancia analizar las variables relacionadas a la eficiencia de estos métodos. Se estudiaron distintas dimensiones en la matriz del sistema \mathbf{A} obtenida de la discretización del problema tal como se vio en el análisis de forma libre de la sección 3.2. Otras opciones

de implementación estudiadas han sido el nivel de ruido de las mediciones y el método de cálculo del parámetro de regularización.

Como conclusión respecto del análisis de las dimensiones de la matriz \mathbf{A} en primer término se observó que una discretización de la DTP en más de unos 50 puntos podría requerir cambios radicales en la estructura de muestreo debido a los enormes tiempos de cálculo así como a los problemas de convergencia observados empleando un esquema idéntico al del *enfoque Bayesiano* en forma paramétrica. Para estos casos una alternativa sería reemplazar el esquema de actualización de una variable a la vez por alguno alternativo (Swendsen y Wang, 1987; Besag y Green, 1993). Para los casos con menor nivel de discretización se empleó aceptablemente el método de caminata aleatoria donde la variable de incremento $\tilde{\epsilon}$ es ajustada a un pequeño porcentaje del valor correspondiente a la componente de la DTP de modo de obtener un cociente de aceptación de muestras de entre un 20 y un 30%.

En relación a los esquemas en el proceso de actualización de los parámetros, la especificación previa del valor de p_{HS} presenta dos ventajas: por un lado, permite la linealización del problema que abre el uso de las herramientas vistas para la resolución de problemas lineales, en particular para el cálculo del parámetro λ ; y por otro lado no presenta las dificultades de convergencia que se han visto en las simulaciones hechas al incluir a p_{HS} como un parámetro adicional en el esquema de actualización. Por lo tanto se decidió emplear el método Bayesiano en forma iterativa con la selección de p_{HS} en forma externa a la aplicación del algoritmo MH. Es decir, primero se selecciona un valor de p_{HS} , se ejecuta el algoritmo de MH y luego se incrementa dicho valor y se ejecuta nuevamente el algoritmo repitiéndose el procedimiento hasta barrer todo el rango de valores posibles. Un diagrama de flujo de este procedimiento denominado Método Iterativo Bayesiano (MIB) se muestra en la fig. 2.33. En la práctica es posible aplicar el método iterativo de forma libre de la sección 3.2 para la propia selección del valor de p_{HS} (y del parámetro de regularización λ) o para acotar el análisis a un reducido rango de valores a considerar en el MIB.

El problema de convergencia del algoritmo MH se acentúa al emplear un elevado número de parámetros. Para acelerar la velocidad de convergencia la estrategia implementada viene dada por la inclusión en el proceso del algoritmo conocido como “simulated annealing” (Geyer y Thompson, 1995). La idea de este algoritmo aplicado a MH es crear una distribución a posteriori que pronuncie el valor de probabilidad del MAP, modificando la expresión del parámetro α de la ec. (2.57) a la forma

$$\alpha_{MH}(\mathbf{m}^* / \mathbf{m}^{(t)}) = \min \left(\left[\frac{p(\mathbf{m}^* / \mathbf{d})}{p(\mathbf{m}^{(t)} / \mathbf{d})} \right]^t \frac{q(\mathbf{m}^* / \mathbf{m}^{(t)})}{q(\mathbf{m}^{(t)} / \mathbf{m}^*)}, 1 \right) \quad (2.78)$$

donde en este caso $\mathbf{m} = \mathbf{f}$

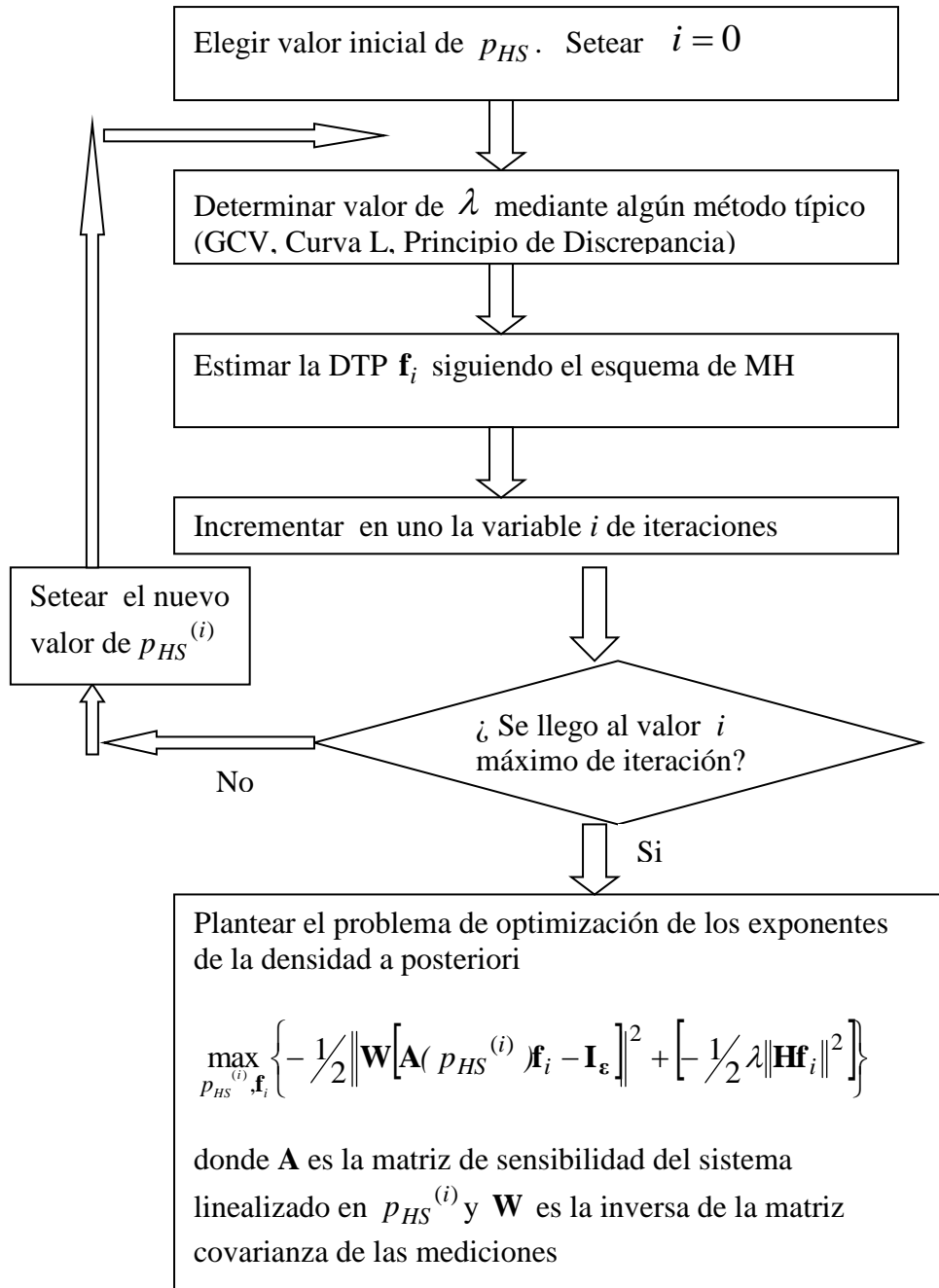


Figura 2.33. Diagrama de flujo del Método Iterativo Bayesiano propuesto.

4.2.1. SIMULACIÓN CON DATOS DE ALM

Nuevamente el análisis empieza con mediciones simuladas generadas mediante el mismo modelo ALM para partículas que interactúan con su radio verdadero. El estudio de variantes consideradas incluye el uso de un esquema donde el cálculo de γ se realiza de acuerdo a los métodos GCV y Curva L para cada valor de p_{HS} considerado y sucesivos ensayos mediante las matrices de regularización \mathbf{R} correspondientes a los operadores discretos de derivada primera y segunda. En los ejemplos iniciales se ha optado por no incluir información adicional de la DTP si bien se han efectuado simulaciones para diferentes condiciones iniciales nuevamente con motivo de verificar la convergencia. En este sentido se han observado problemas de convergencia por lo que fue necesario aplicar MH con la modificación de la ec.(2.78) introducida por el algoritmo de simulated annealing para luego aplicar a partir de este valor obtenido el algoritmo en su versión original y construir la distribución a posteriori, para la cual se han considerado 100000 muestras. Sin embargo, pese a la modificación efectuada, no se ha podido garantizar la convergencia al óptimo desde cualquier condición inicial al menos en un tiempo razonable de iteraciones. Una posible solución para este problema es emplear como distribución inicial alguna que contenga cierta información confiable y obtenida razonablemente como las estimadas paramétricamente ya sea por mínimos cuadrados, mediante el enfoque Bayesiano o alguna que interpole los resultados de MEB.

A pesar de las dificultades encontradas el método permite una buena recuperación de distribuciones donde la aplicación del método iterativo basado en Tikhonov de la sección 3.2 no obtiene distribuciones aceptables para el bajo nivel de discretización usado de $N=20$ (figs.2.32 y 2.33). El método de GCV obtuvo buenas estimaciones para los distintos niveles de ruido ensayados con una buena recuperación del parámetro p_{HS} (tabla 2.33) mientras que se observó una sensibilidad mayor al ruido mediante el método de la curva L, estimando valores con mayor error de p_{HS} (tabla 2.34). La matriz de regularización \mathbf{R} con mejor rendimiento es la correspondiente al operador discreto de derivada segunda de la ec.(2.31).

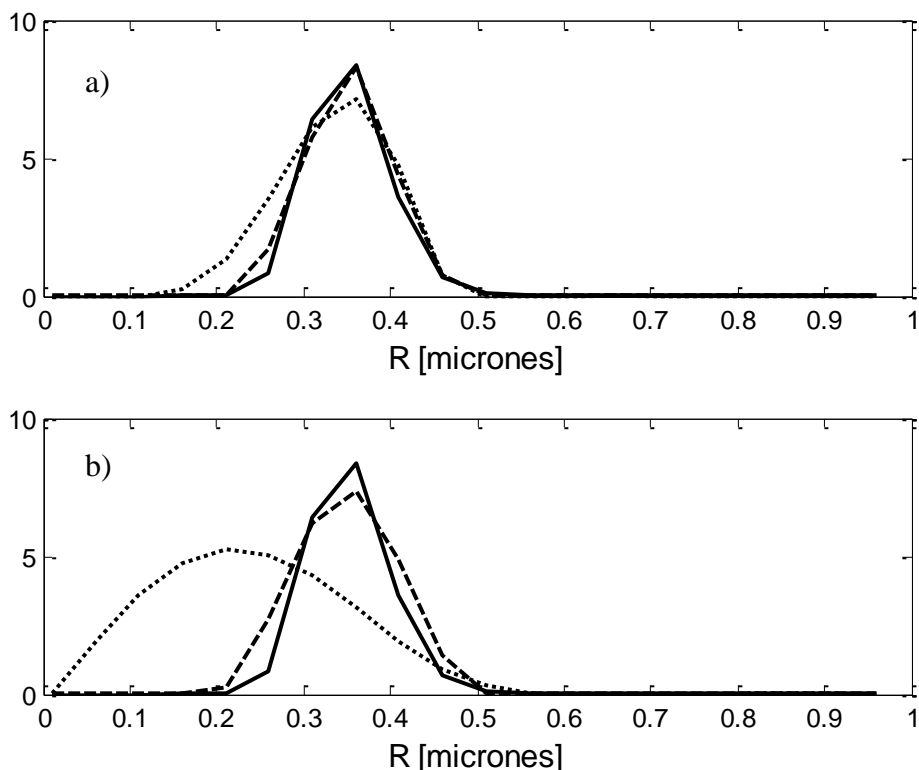


Figura 2.34. Distribuciones recuperadas mediante el método iterativo basado en Tikhonov (...) y mediante el Método Iterativo Bayesiano (---) para una DTP verdadera (—) para a) Ruido con $\sigma_\epsilon = 0.1\% \bar{I}_s$ y b) Ruido con $\sigma_\epsilon = 1\% \bar{I}_s$ empleando la técnica de GCV en todos los casos y para un nivel de discretización de 20 puntos en la distribución

Parámetros verdaderos	$\sigma_\epsilon = 0.1\% \bar{I}$	$\sigma_\epsilon = 1\% \bar{I}$
$\bar{R} = 0.3529 \mu m$ $\sigma = 0.0457 \mu m$ $p_{HS} = 0.03$	Método Iterativo basado en Tikhonov $\bar{R} = 0.3352 \mu m$ $\sigma = 0.0635 \mu m$ $p_{HS} = 0.03$	Método Iterativo basado en Tikhonov $\bar{R} = 0.2441 \mu m$ $\sigma = 0.1084 \mu m$ $p_{HS} = 0.07$
	Método Iterativo Bayesiano $\bar{R} = 0.3529 \mu m$ $\sigma = 0.0507 \mu m$ $p_{HS} = 0.04$	Método Iterativo Bayesiano $\bar{R} = 0.3507 \mu m$ $\sigma = 0.0530 \mu m$ $p_{HS} = 0.03$

Tabla 2.33. Parámetros estimados del modelo ALM para el caso de la fig. 2.34

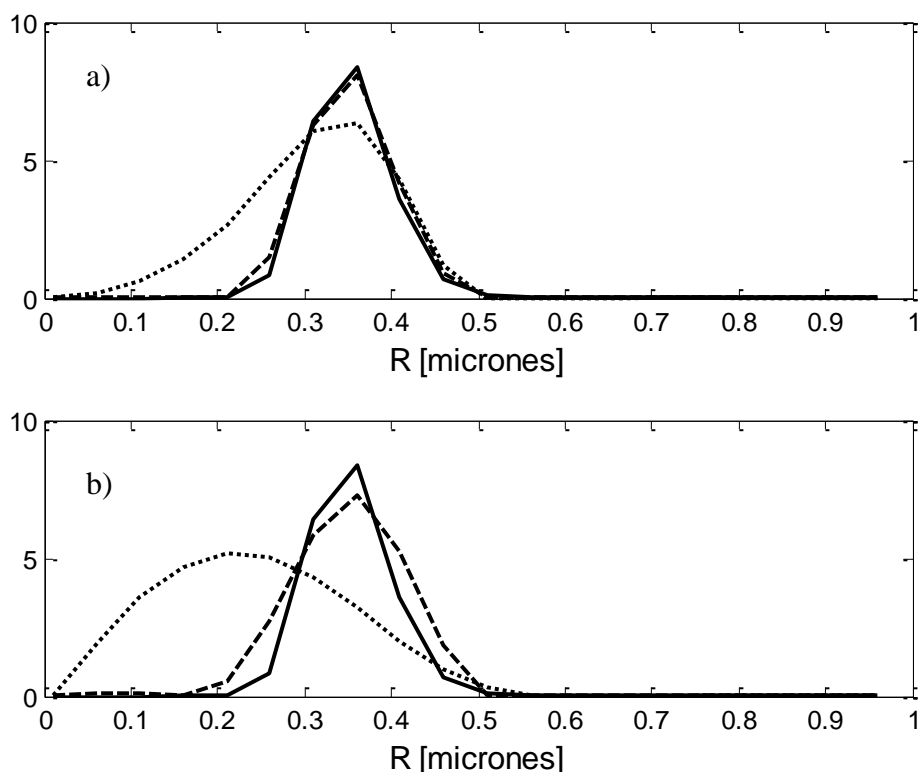


Figura 2.35. Distribuciones recuperadas mediante mediante el método iterativo basado en Tikhonov (...) y mediante el Método Iterativo Bayesiano (---) para una DTP verdadera (—) para a) Ruido con $\sigma_{\epsilon} = 0.1\% \bar{I}_s$ y b) Ruido con $\sigma_{\epsilon} = 1\% \bar{I}_s$ empleando la técnica de la Curva L en todos los casos y para un nivel de discretización de 20 puntos en la distribución

Parámetros verdaderos	$\sigma_{\epsilon} = 0.1\% \bar{I}$	$\sigma_{\epsilon} = 1\% \bar{I}$
$\bar{R} = 0.3529 \mu m$ $\sigma = 0.0457 \mu m$ $p_{HS} = 0.03$	Método Iterativo basado en Tikhonov	Método Iterativo basado en Tikhonov
	$\bar{R} = 0.3123 \mu m$	$\bar{R} = 0.2441 \mu m$
	$\sigma = 0.0853 \mu m$	$\sigma = 0.1084 \mu m$
	$p_{HS} = 0.04$	$p_{HS} = 0.07$
	Método Iterativo Bayesiano	Método Iterativo Bayesiano
	$\bar{R} = 0.3528 \mu m$	$\bar{R} = 0.3523 \mu m$
	$\sigma = 0.0510 \mu m$	$\sigma = 0.0688 \mu m$
	$p_{HS} = 0.04$	$p_{HS} = 0.08$

Tabla 2.34. Parámetros estimados del modelo ALM para el caso de la fig. 2.35

4.2.2. SIMULACIÓN CON DATOS DEL MMF

Para el análisis de mediciones generadas con el MMF se propuso la posibilidad de utilizar información adicional para la obtención de mejores resultados. Una primera forma sencilla de hacerlo es usar la información para definir una DTP inicial como se realizó en 4.2.1. Además se puede agregar una restricción adicional sobre los valores de \bar{R} y σ de la DTP obtenida del análisis estadístico de MEB de manera equivalente a lo visto en 3.3.1. Como consecuencia la expresión de $p(\mathbf{f})$ de la ec.(2.77) se transforma en

$$p(\mathbf{f}) = p_{Ap}(\mathbf{x}(\mathbf{f})) \frac{1}{(\sqrt{2\pi})^N} \exp\left\{-\left[\frac{1}{2} \lambda \mathbf{f}^T \mathbf{R}^T \mathbf{R} \mathbf{f}\right]\right\}, \quad (2.79)$$

donde $p_{Ap}(\mathbf{x}(\mathbf{f}))$ es la distribución a priori de $\mathbf{x}(\mathbf{f}) = \begin{bmatrix} \bar{R}(\mathbf{f}) \\ \sigma(\mathbf{f}) \end{bmatrix}$, donde $\bar{R}(\mathbf{f})$ y $\sigma(\mathbf{f})$ son respectivamente el radio medio y la desviación estándar inferidos del vector \mathbf{f} .

La inclusión de esta nueva forma para $p(\mathbf{f})$ puede implicar un proceso de reajuste de varios de los parámetros críticos del algoritmo que no resulta un problema trivial.

Alternativamente se estudió, sin modificar la forma original de $p(\mathbf{f})$, la posibilidad de incluir la información previa en una segunda forma dentro del algoritmo del MIB en la etapa de selección de solución. Por ejemplo si se considerara una distribución a priori normal $p_{Ap}(\mathbf{x}(\mathbf{f})) = \frac{1}{(\sqrt{2\pi})^2} \exp\left\{-\frac{1}{2} [\mathbf{x}_{Ap} - \mathbf{x}(\mathbf{f})]^T \mathbf{U}_c [\mathbf{x}_{Ap} - \mathbf{x}(\mathbf{f})]\right\}$ es fácil ver que el problema de maximización de los exponentes de la fig. 2.33 pasaría a ser

$$\max_{p_{HS}^{(i)}, \mathbf{f}_i} \left\{ -\frac{1}{2} \left\| \mathbf{W} \left[\mathbf{A} \left(p_{HS}^{(i)} \right) \mathbf{f}_i - \mathbf{I}_\varepsilon \right] \right\|^2 - \frac{1}{2} \lambda \left\| \mathbf{R} \mathbf{f}_i \right\|^2 - \frac{1}{2} [\mathbf{x}_{Ap} - \mathbf{x}(\mathbf{f}_i)]^T \mathbf{U}_c [\mathbf{x}_{Ap} - \mathbf{x}(\mathbf{f}_i)] \right\} \quad (2.80)$$

donde $\mathbf{x}_{Ap} = \begin{bmatrix} \bar{R}_{Ap} \\ \sigma_{Ap} \end{bmatrix}$ donde \bar{R}_{Ap} y σ_{Ap} son los valores medios de los parámetros de la DTP estimados por MEB y \mathbf{U}_c es la inversa de la matriz de covarianza de los parámetros \bar{R} y σ de las estimaciones de MEB.

Finalmente es posible combinar la probabilidad a priori $p(\mathbf{f})$ modificada de la ec.(2.79) con la etapa de selección que incluye la restricción de $p_{Ap}(\mathbf{x}(\mathbf{f}))$.

Es importante señalar que el funcionamiento del algoritmo con las variantes de implementación planteadas es completamente dependiente de las magnitudes de los valores de \mathbf{W} y λ , y por lo tanto una vez más los resultados hallados son relativos al método usado para el cálculo de λ . Para la técnica de GCV por ejemplo, se ha

observado que los resultados sólo mejoran significativamente con una probabilidad a priori $p(\mathbf{f})$ muy informativa. De hecho, Wang, Li y Tsai (2007) observaron que GCV tiende a realizar un sobreajuste de los datos y por lo tanto no está particularmente recomendado para análisis con significativos errores de modelado. Este resultado es coherente con la sub-regularización observada en la estimación con forma libre en forma determinística sobre los datos experimentales de la sección 3.2.3. Por otro lado, el uso del método de la curva L que tiende a sobre-regularizar la solución tiene como consecuencia que la selección de la misma quede definida en cambio principalmente por las características de suavidad de la distribución obtenida perdiendo buena parte de la información aportada por los datos. El uso del Principio de Discrepancia parece brindar un comportamiento intermedio a los anteriores y ha sido considerado en este análisis. En este punto vale la pena mencionar que el mismo enfoque Bayesiano puede ser empleado para el diseño de métodos de obtención de λ . Dos ejemplos típicos de criterios Bayesianos que se emplean para la selección del parámetro de regularización son el denominado Criterio de Información Bayesiano, definido por Schwarz (1978) y el Criterio de Información de Akaike (Akaike, 1974).

Se ha observado que si se considera un nivel de ruido en las mediciones sólo debido al error de ajuste de los datos, la selección de la solución queda determinada por el exponente de verosimilitud $-\frac{1}{2}\|\mathbf{W}\left[\mathbf{A}(p_{HS}^{(i)})\mathbf{f}_i - \mathbf{I}_\varepsilon\right]\|^2$ y la inclusión de información adicional no establece diferencia alguna entre las distintas soluciones halladas que sólo dependen de la condición inicial pero pueden variar notablemente entre sí. En estos casos las estimaciones de la DTP resultante pueden llegar a ser pobres si no se parte de una distribución inicial cercana a la verdadera. Un análisis desde varias condiciones iniciales puede conducir a resultados más razonables así como también si se usa la información a priori para armar la distribución inicial.

Sin embargo, de modo análogo a lo discutido al aplicar el enfoque Bayesiano en forma paramétrica, parece razonable modificar la inversa de la matriz de covarianza de las mediciones \mathbf{W} considerando el error de modelado por lo que se sigue nuevamente el esquema de la función de verosimilitud de la ec. (2.74). En este caso, la influencia de la función de verosimilitud es menor y puede entonces haber cambios en la solución seleccionada al incluir la información adicional en las tres formas mencionadas. Además para una apropiada configuración de parámetros hay una mejor convergencia desde condiciones iniciales arbitrarias.

En la fig 2.34 se comparan las distintas soluciones obtenidas al no incluir información adicional y cuando la misma es incorporada en las formas mencionadas para el ejemplo visto en 4.1 con una realización con $\sigma_\varepsilon = 1\%$ del valor máximo de intensidad, el uso del Principio de Discrepancia para el cálculo de λ y partiendo de una distribución inicial uniforme entre 0 y 1 μm . Puede verse en la tabla 2.36 que para la inclusión conjunta de las ecs. (2.79) y (2.80) la distribución recuperada es la más acorde a la original.

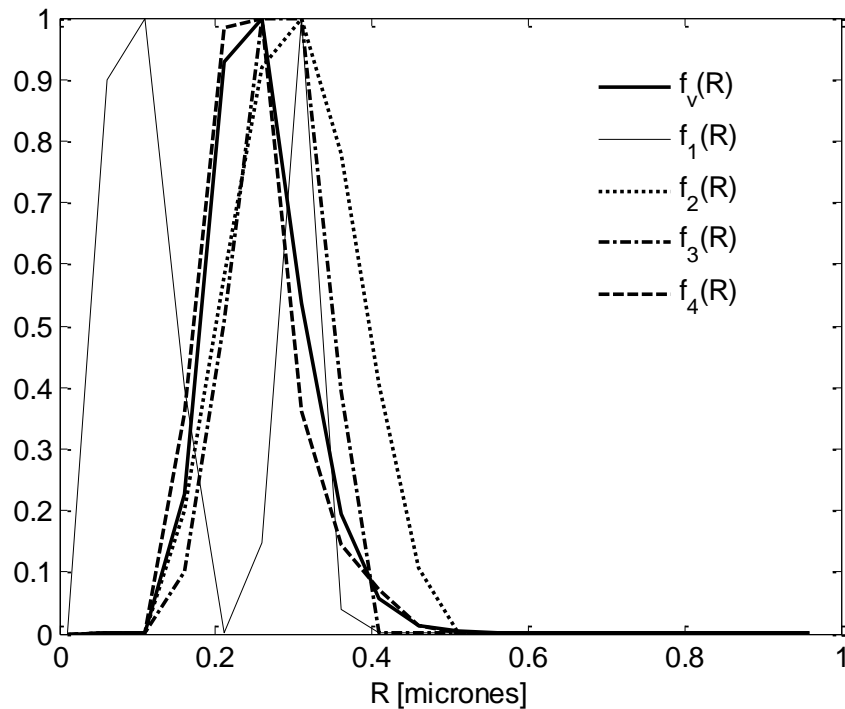


Figura 2.36. Estimaciones de la DTP (solución MAP) mediante el MIB para un sistema original ($\mathbf{f}_v(R)$) con forma log-normal de parámetros $R_0 = 0.25$ y $g = 10$, cuando no se incorpora información adicional ($\mathbf{f}_1(R)$) y cuando se incluye información previa del radio medio y varianza provenientes de mediciones de MEB sólo en la etapa de selección ($\mathbf{f}_2(R)$), sólo en la distribución previa definida en $p(\mathbf{f})$ ($\mathbf{f}_3(R)$) y empleándola tanto en la selección como en $p(\mathbf{f})$ ($\mathbf{f}_4(R)$)

	$\mathbf{f}_v(R)$	$\mathbf{f}_1(R)$	$\mathbf{f}_2(R)$	$\mathbf{f}_3(R)$	$\mathbf{f}_4(R)$
\bar{R} [nm]	0.2563	0.1588	0.3002	0.2780	0.2469
σ [nm]	0.0580	0.0878	0.0757	0.0508	0.0588
p_{HS}	-	0.01	0.03	0.03	0.01

Tabla 2.35. Estimaciones del MAP del radio medio y desviación estándar para las distintas formas de aplicación del MIB definidas en la figura 2.36

4.2.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En el análisis de resultados experimentales se han considerado como información adicional los valores estadísticos de media y varianza de la DTP estimados por MEB donde los intervalos de confianza fueron nuevamente calculados como en la sección 4.1.3 (donde ahora los parámetros correspondientes son \bar{R} y σ ; se recomienda leer Otero y col. (2014) para mayor detalle en la formulación resultante). Se discretizó la DTP en 40 valores con varias condiciones iniciales: las de una distribución uniforme en el rango de radios, las correspondientes a las componentes de la función log-normal que interpola los resultados obtenidos por MEB, las correspondientes a la función log-normal estimada paramétricamente mediante métodos de mínimos cuadrados y las correspondientes a la estimación de forma libre con el método iterativo basado en Tikhonov-Phillips. De los resultados obtenidos para cada condición inicial se eligió la que maximiza la ec.(2.80). El método de selección de λ usado ha sido el Principio de Discrepancia en tanto que la función de verosimilitud usada sigue la forma de la ec.(2.74) y se ha empleado la ec.(2.80) como criterio de selección.

Las DTPs recuperadas y los respectivos ajustes a las intensidades dispersadas se muestran en la fig. 2.37. Puede verse que las distribuciones recuperadas exhiben una forma semejante a los histogramas construidos a partir de las micrografías y los parámetros estadísticos de media y desviación estándar son similares (tablas 2.36 a 2.39). Las diferencias más apreciables aparecen en las muestras 50PIB25 (réplica) y 50PIB5 donde se observa un corrimiento en el radio correspondiente al máximo de la DTP. Además en todos los casos la polidispersidad de la distribución recuperada es mayor a la obtenida por MEB, estimación razonable teniendo en cuenta que esta última técnica tiende a producir subestimaciones en la varianza de la DTP.

		\bar{R}	σ	p_{HS}
MIB	MAP	0.2332	0.1213	0.27
	Media	0.2334±0.0092	0.1213±0.0049	0.27
MEB		0.23±0.026	0.12±0.0496	-
Método Iterativo en Tikhonov		0.2778	0.1476	0.33

Tabla 2.36: Estimaciones para 50PIB25

		\bar{R}	σ	p_{HS}
MIB	MAP	0.1955	0.1147	0.35
	Media	0.1966±0.0061	0.1147±0.0034	0.35
MEB		0.19±0.0217	0.091±0.0376	-
Método Iterativo en Tikhonov		0.2575	0.1391	0.38

Tabla 2.37. Estimaciones para 50PIB25 (replica).

		\bar{R}	Σ	p_{HS}
MIB	MAP	0.3275	0.1246	0.32
	Media	0.3274 ± 0.0051	0.1247 ± 0.0065	0.32
MEB		0.31 ± 0.0343	0.11 ± 0.0426	-
Método Iterativo en Tikhonov		0.3448	0.1594	0.33

Tabla 2.38. Estimaciones para 50PIB5.

		\bar{R}	Σ	p_{HS}
MIB	MAP	0.2291	0.0872	0.26
	Media	0.2291 ± 0.0031	0.0872 ± 0.018	0.26
MEB		0.21 ± 0.0297	0.054 ± 0.0236	-
Método Iterativo en Tikhonov		0.2451	0.1215	0.28

Tabla 2.39. Estimaciones para 30PIB5.

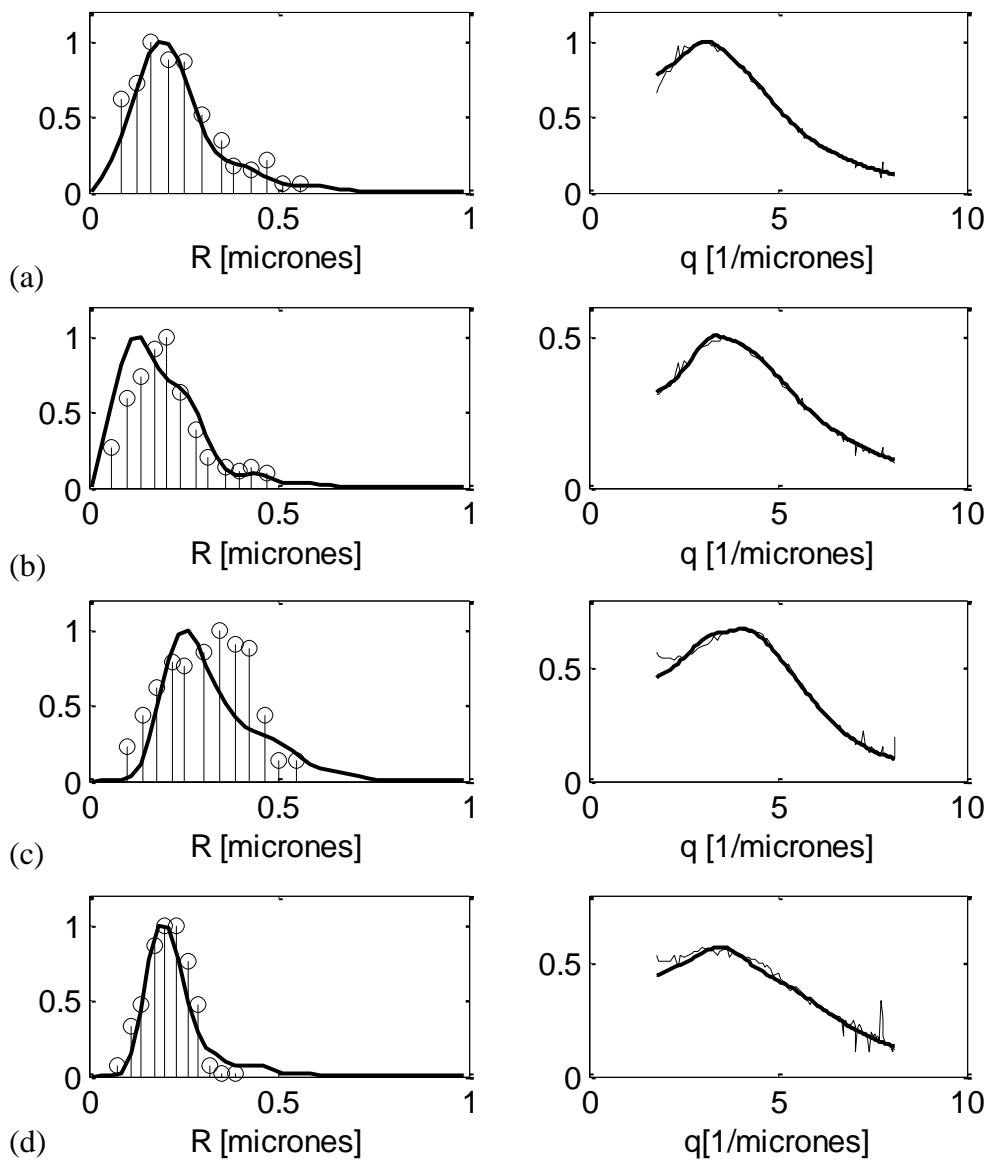


Figura 2.37. A la izquierda, estimaciones de las DTPs para las mediciones experimentales mediante el MIB (solución MAP) en línea llena y mediante MEB (gráficos de barras). A la derecha, los correspondientes ajustes a los datos para las muestras (a)50PIB25 (b)50PIB25(réplica) (c)50PIB5 y (d) 30PIB5.

5. ESTIMACIÓN PARAMÉTRICA USANDO EL MODELO DE MEZCLAS FINITAS Y MÉTODOS DE MÍNIMOS CUADRADOS

El esquema de optimización planteado para el modelo de mezclas finitas es análogo al de la ec.(2.64), en este caso

$$\underset{f, \eta, K, C}{\text{Min}} \left\{ \|I_s(f, \eta, K, C, q) - I_\varepsilon(q)\|^2 + \lambda \|L_g(f)\| \right\} \quad (2.81)$$

donde la única diferencia es que el funcional $I_s(f, \eta, K, C, q)$ es ahora idéntico al definido para las mediciones $I_\varepsilon(q)$ de la ec.(2.70), es decir

$$I_s(\mathbf{f}, \eta, K, C, q) = -KD(q)\Delta(q)^{-1}$$

donde los factores $D(q)$ y $\Delta(q)^{-1}$ siguen nuevamente las ecs.(1.75) a (1.80) en donde los parámetros f, η, C son empleados en forma implícita de igual modo que fue explicado en la sección 2.3.1.

Nuevamente es empleado un enfoque paramétrico de mínimos cuadrados, la DTP es representada mediante una distribución log-normal y la ec.(2.81) es llevada a la forma

$$\underset{R_0, g, K, \eta, C}{\text{Min}} \left\{ \|I_s(R_0, g, K, \eta, C, q) - I_\varepsilon(q)\|^2 \right\} \quad (2.82)$$

El esquema empleado en la estimación paramétrica sigue los tres pasos definidos en la sección 2.3.1. En una primera aproximación al problema y de modo análogo al efectuado para el modelo ALM se considera un análisis simplificado conocidos los parámetros $C=K=1$. La principal conclusión de esta primera etapa empleando el modelo de mezclas finitas es que el problema así planteado resulta estable partiendo desde diferentes condiciones iniciales con errores relativos en las estimaciones del orden del ruido aditivo pero los resultados hallados muestran una mayor sensibilidad al ruido que en el caso del modelo ALM como puede verse en la tabla 2.40, particularmente en el parámetro R_0 , que era el de menor sensibilidad en el modelo ALM y ahora presenta errores del orden de los obtenidos para los otros parámetros. En la fig. 2.38 se observan los gráficos de barras de error para las distribuciones obtenidas.

σ_ε	0.1% \bar{I}_s	1% \bar{I}_s
g	4.975-5.0335 Error Relativo: 0.49%	4.5686-5.3534 Error Relativo: 7.07%
R ₀	199.319-200.952 Error Relativo: 0.67%	186.0737-208.4001 Error Relativo: 4.2%
H	0.2994-0.2999 Error Relativo: 0.26%	0.294-0.313 Error Relativo: 4.35%

Tabla 2.40. Resultados de las estimaciones de mediciones simuladas para un sistema de partículas de $R_0=200$, $g=5$ y $\eta = 0.3$

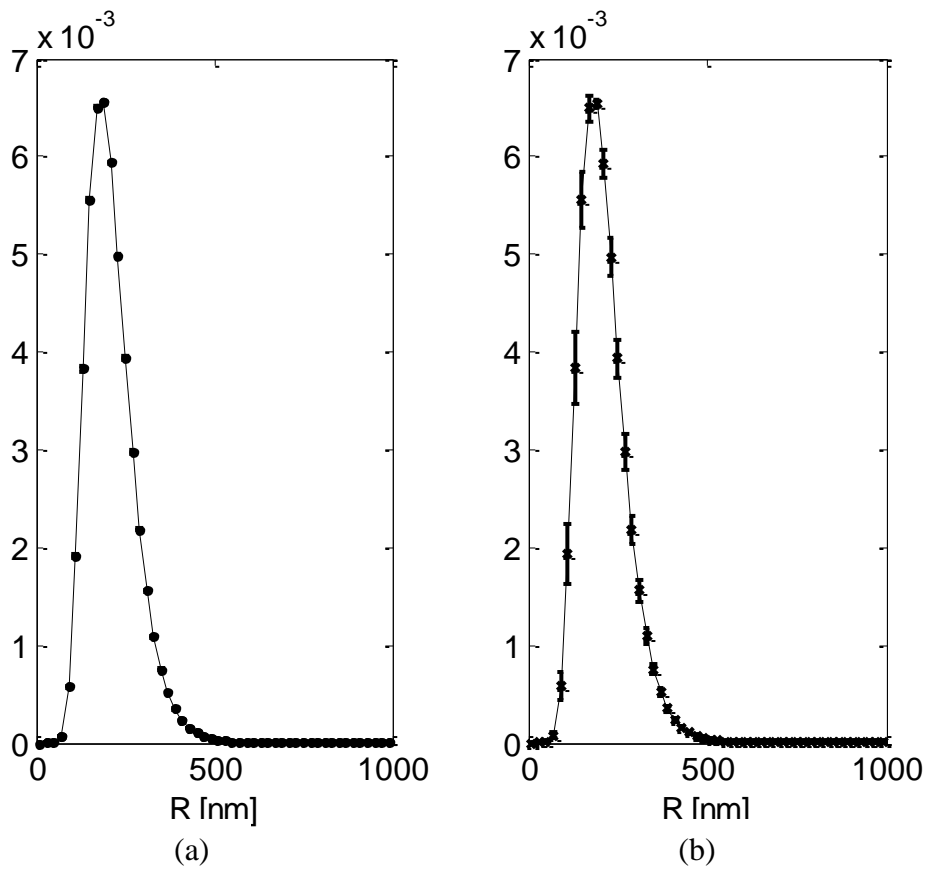


Figura 2.38. Gráfico de barras de error para las distribuciones estimadas de la tabla 2.40 para (a) $\sigma_\varepsilon = 0.1\% \bar{I}_s$ y (b) $\sigma_\varepsilon = 1\% \bar{I}_s$

Asimismo el modelo es extremadamente no-lineal y muestra comportamientos diversos para distintos valores de parámetros. Un análisis de sensibilidad muestra ciertas regiones con muy baja sensibilidad de las mediciones a los parámetros.

Como consecuencia aún para niveles de ruido con σ_ε del orden del 0.5 o 1% del valor medio de intensidad, ciertos parámetros son recuperados con muy alto nivel de error. A esto se le suma que la inclusión de C , de manera similar a lo ocurrido en el modelo ALM, trae consigo problemas en la solución del problema inverso con la aparición de

mínimos locales para diferentes condiciones iniciales donde en la mayoría de los casos varios pueden eliminarse por incumplimiento de restricciones físicas del modelo.

Un ejemplo de esto puede verse en la fig. 2.39 donde aparecen dos mínimos cercanos (tabla 2.41).

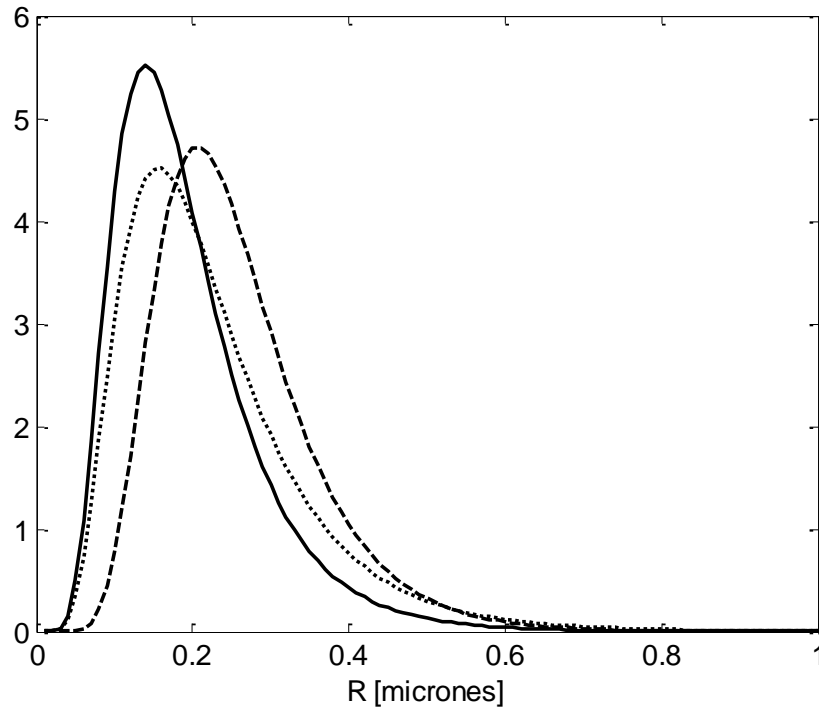


Figura 2.39. Distribuciones recuperadas $\mathbf{f}_1(R)$ (línea punteada) y $\mathbf{f}_2(R)$ (línea segmentada) correspondientes a los dos mínimos hallados y distribución original $\mathbf{f}_v(R)$ (línea llena) para mediciones simuladas para un ruido del orden de $\sigma_\varepsilon = 0.03\bar{I}_s$

	R_0	g	η	C	K
$\mathbf{f}_v(R)$	0.2	2	0.05	2	1
$\mathbf{f}_1(R)$	0.173	2.3	0.04	1.82	1.1
$\mathbf{f}_2(R)$	0.2386	3.45	0.1	3.02	0.3

Tabla 2.41. Parámetros estimados correspondientes a la fig. 2.39

El siguiente paso es la validación a través del análisis de datos experimentales. A continuación se muestra una tabla con los valores de los parámetros estimados de los datos de las mediciones experimentales. En los casos analizados, la optimización numérica tuvo una convergencia desde diferentes condiciones iniciales hacia diferentes mínimos, de los cuales se seleccionaron los de menor residuo con sentido físico. En la tabla 2.42 se muestran los parámetros estimados R_0 y g de la distribución log-normal,

junto a la fracción de volumen η de partículas, el cociente de radios C y la constante de proporcionalidad K . En la fig. 2.40 se observan los gráficos de las respectivas DTPs. Es importante señalar la existencia de subóptimos con una norma de residuos muy próxima a la del óptimo elegido. Se obtuvo asimismo un gran ajuste a las mediciones realizadas como se observa en la fig. 2.41.

	R_0	g	η	K	C	η_{HS}
50PIB025	0.1737	2.3001	0.0428	12.5549	2.1928	0.4513
50PIB025_replica	0.1915	3.3058	0.0339	11.6516	2.1289	0.3271
30PIB5	0.2633	9.6842	0.0152	19.0433	1.8385	0.0945
50PIB5	0.3333	8.2210	0.0743	9.0388	1.3662	0.1895

Tabla 2.42. Parámetros estimados en las mediciones experimentales mediante el MMF

Los errores asociados a la estimación de cada parámetro han sido calculados empleando un análisis de Monte Carlo realizando 100 simulaciones de mediciones ruidosas para cada muestra experimental partiendo de los resultados experimentales como condiciones iniciales. Estas simulaciones se generaron a partir del MMF empleando los valores de los parámetros estimados en cada medición analizada, sumando un nivel de ruido de distribución uniforme del orden del experimental siguiendo la tabla 2.43. Los valores observados en esta tabla son en todos los casos relativos al valor medio de las intensidades que ajustan el modelo para cada medición.

Muestra	Nivel Ruido Medio Relativo
50PIB025	0.0219
50PIB025_replica	0.0225
50PIB5	0.0391
30PIB5	0.0198

Tabla 2.43: Nivel de ruido estimado en las mediciones experimentales.

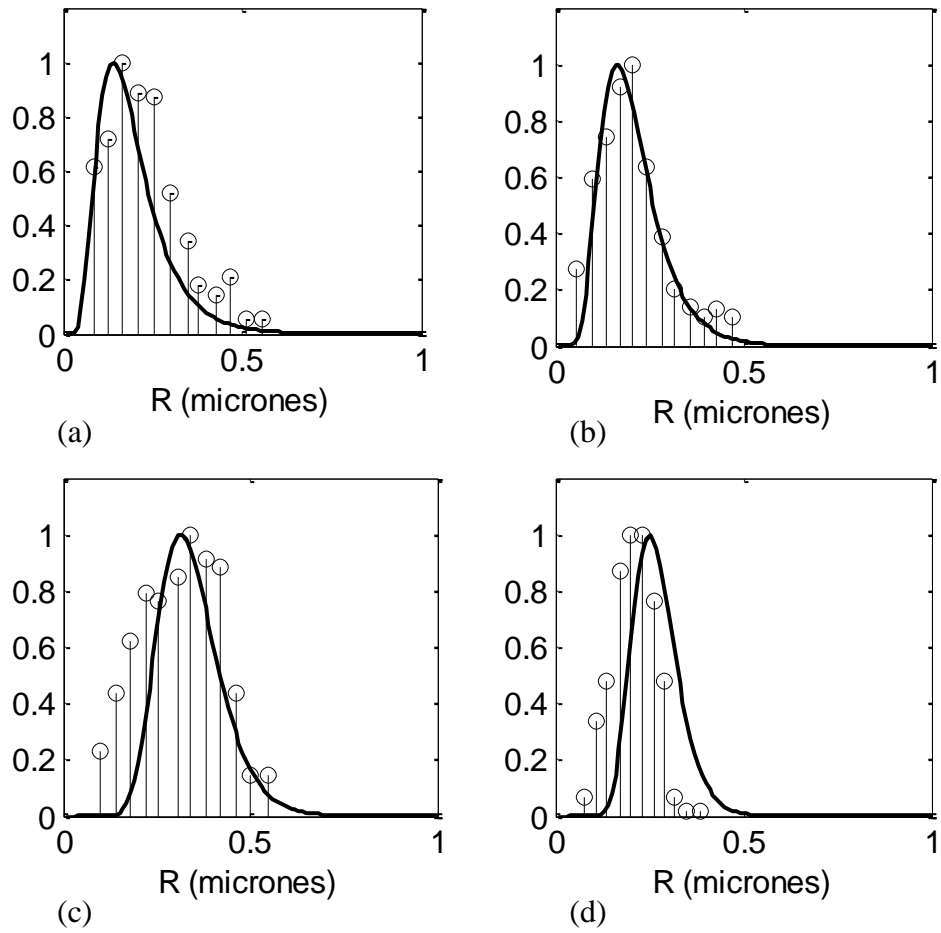


Figura 2.40. Estimaciones paramétricas de las distribuciones empleando el MMF correspondientes a las muestras experimentales (línea llena) y mediante MEB (gráficos de barras) para (a) 50PIB25, (b) 50PIB25(réplica), (c) 50PIB5 y (d) 30PIB5

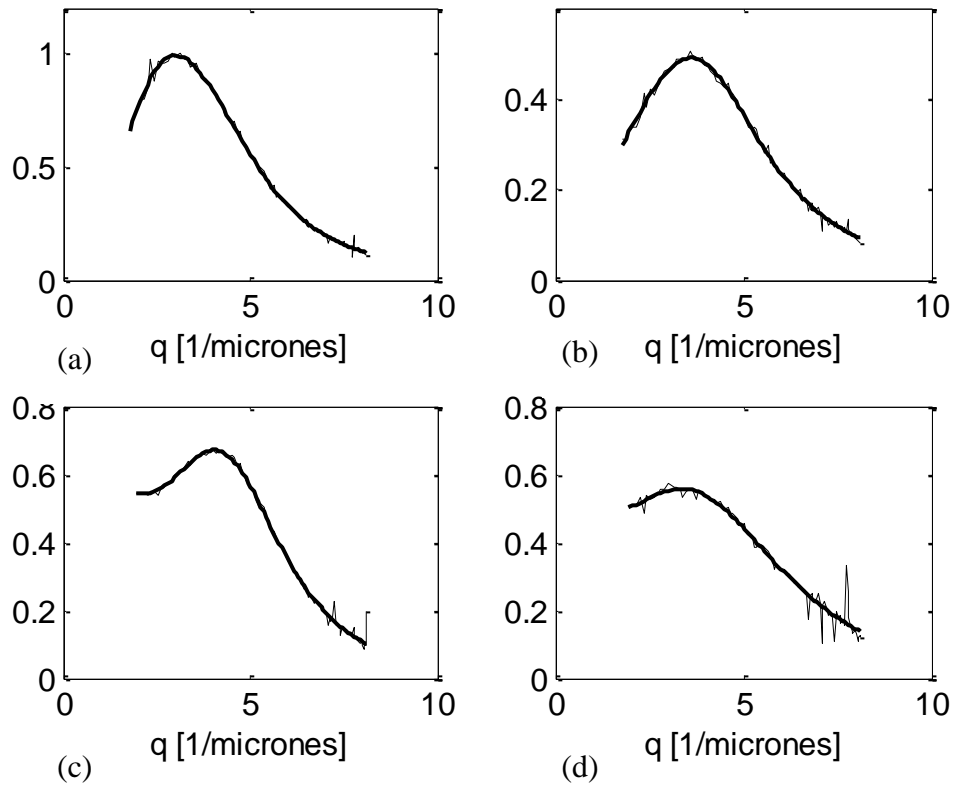


Figura 2.41. Ajustes del modelo de mezclas finitas de Vrij (en línea gruesa) a las curvas del espectro de dispersión de luz (línea fina) para las muestras (a) 50PIB025, (b) 50PIB025(R), (c) 50PIB5, y (d) 30PIB5

Los resultados del análisis paramétrico del modelo de Vrij sobre las muestras experimentales son parte de un trabajo publicado (Otero y col., 2010) en el cual se analizan algunos puntos que se verán a continuación.

En el proceso de optimización empleando el MMF de Vrij, dos mínimos fueron hallados para las muestras 50PIB025, 50PIB025(R) y 50PIB5, y tres mínimos para la muestra 30PIB5. En la elección de una única solución es necesario restringir los posibles candidatos a aquellos físicamente posibles incluso cuando no se trate de ningún mínimo global. Este criterio se apoya en el hecho de que el carácter de mínimo global en este problema no es garantizado de manera sustentable. Las simulaciones de Monte Carlo fueron usadas para corroborar el carácter global de los mínimos hallados y demostraron que éstos últimos pueden cambiar su carácter de global a local y viceversa de una realización de las simulaciones a otra.

En todas las muestras, una de las soluciones da lugar a una fracción de volumen de “esferas duras” que resultan mayores al máximo posible para esferas aleatoriamente empaçadas con $p_{HS} > 0.64$ (Jaeger y Nagel, 1992). En particular en la muestra 30PIB5, una de las soluciones resulta en un valor nulo de polidispersidad ($\sigma \approx 0$), resultado que es descartado por ser inconsistente. Después de remover las soluciones físicamente irrealizables, un único conjunto de parámetros estimados fue hallado para cada muestra.

Como se mencionó anteriormente la alta correlación entre algunos de los parámetros parece ser responsable de la existencia de estos mínimos múltiples en la solución de mínimos cuadrados para cada muestra. El gran ajuste del modelo para todos estos mínimos muestra que el modelo se encuentra sobreparametrizado y que algunos de los parámetros deberían ser eliminados.

Otra posibilidad que puede favorecer este comportamiento pueda tal vez deberse a variables adicionales de las consideradas en el modelado, la inclusión de ruido de modelo (Meyer y Christensen, 2000) permite que la evolución del sistema físico salga del comportamiento determinístico y pueda acomodar el efecto de posibles eventos sin modelar del entorno. En este sentido, también se consideró la inclusión de un muy pequeño ruido en el modelo en la relación de los radios de las propias partículas esféricas con los correspondientes a las “esferas duras” a través de $R_{HS} = (1 + \Delta C)R + \xi$, donde ξ es una variable aleatoria normal de media nula y desviación estándar de unas pocas centésimas de $\Delta CR^{(k)}$. Esta modificación permitió verificar esta falencia en el carácter de absoluto de los mínimos globales obteniendo otros mínimos más razonables.

Los valores de ΔC estimados mediante el modelo de mezclas finitas expresado como una fracción del radio de las partículas brinda una medida del espesor de la zona de exclusión alrededor de las partículas que no puede ser penetrado de modo similar al explicado por Triolo y col.(1989a) en otros sistemas de difusión controlada. Los valores de ΔC aquí calculados no difieren de los estimados por Pedersen (1994) a partir de los datos de Triolo y col.(1989b).

CAPITULO 3

RESUMEN DE RESULTADOS.

CONCLUSIONES

En esta tesis se ha estudiado la aplicación de los dos principales modelos de dispersión de luz bajo la aproximación de Rayleigh-Gans en conjunto con distintas técnicas de resolución del problema inverso para la determinación de la distribución de tamaños de partículas (DTPs) y de la fracción de volumen de partículas en el caso en que fue usado el Modelo de Mezclas Finitas (MMF).

El primer modelo estudiado, denominado Aproximación Local Monodispersa (ALM) constituye una aproximación del segundo modelo (MMF) y es ampliamente utilizado en el área debido a las ventajas en su estructura que permiten una resolución más rápida y con menor propagación de errores del problema inverso como se comprobó en los ensayos efectuados. El problema inverso definido fue sucesivamente resuelto mediante un esquema determinístico y otro probabilístico. En ambos esquemas, se realizaron asimismo dos enfoques distintos respecto de la forma de la distribución de tamaños de las partículas: en el primero de ellos la DTP fue restringida a la familia de distribuciones log-normal dando lugar a una estimación paramétrica; en el segundo enfoque ninguna forma particular para la DTP fue impuesta y por lo tanto dicho enfoque es llamado enfoque con forma libre. El esquema determinístico desarrollado fue basado en métodos de mínimos cuadrados en tanto que el esquema probabilístico hizo uso de los denominados métodos Bayesianos. En particular, el enfoque con forma libre aprovechó la estructura del modelo de ALM. Dicha estructura es tal que ha hecho posible la linealización del modelo a través de la especialización de un parámetro efectivo del mismo (p_{HS}), permitiendo entonces la aplicación de un método iterativo. En el esquema determinístico dicho método iterativo fue basado en la regularización de Tikhonov-Phillips, mientras que en el esquema probabilístico fue empleado el algoritmo Metropolis-Hastings.

Los ensayos realizados empleando este primer modelo también se dividieron en varias etapas. En la primera se estudiaron simulaciones correspondientes a mediciones generadas con el mismo modelo aproximado con errores provenientes sólo de ruido numérico aditivo a fin de comprobar la mejor configuración inicial de los algoritmos aplicados.

En el esquema determinístico la estimación paramétrica fue resuelta a través de una doble minimización, donde los óptimos hallados en la primera minimización siguen una versión del algoritmo Nelder-Mead y constituyen las condiciones iniciales de la segunda que es efectuada a través del algoritmo Levenberg-Marquardt. Este esquema fue testado nuevamente en la segunda etapa en la que se estudió la performance de varias implementaciones posibles, donde los mejores resultados en términos de menor tiempo de cálculo y valor del residuo hallado se obtuvieron al emplear las funciones *fminsearch* para la implementación del algoritmo Nelder-Mead y *lsqnonlin* para la implementación del algoritmo de Levenberg-Marquardt. Para la obtención de estimaciones aceptables en el análisis con forma libre mediante el método iterativo sobre casos simulados fue necesario incluir una restricción de positividad en el algoritmo y emplear el esquema de regularización de Tikhonov-Phillips en su versión generalizada, calculando el parámetro de regularización γ tal como se definió en el esquema original con el método de validación cruzada generalizada (GCV).

En el esquema probabilístico paramétrico, fue necesario ajustar los parámetros del algoritmo de Metropolis-Hastings. Los posibles candidatos a formar la cadena de Markov fueron generados a partir de una caminata aleatoria donde la variable de

incremento fue ajustada a un valor independiente para cada parámetro y proporcional a su sensibilidad. Adicionalmente se observó un problema de correlación de varios parámetros. Ello obligó al uso de una distribución a priori informativa en algunos de los parámetros más correlacionados. Asimismo para lograr una aceptable convergencia se concluyó que resultaba necesario un ajuste del cociente de aceptación de muestras para un valor alrededor de entre un 20 y 35%. Al analizar el mismo esquema pero ahora con un enfoque con forma libre surgieron importantes problemas de convergencia. Se observó en este sentido una clara influencia de las condiciones iniciales y las dimensiones del sistema, donde la estructura del algoritmo desarrollada para el caso paramétrico sólo puede ser usada para una limitada resolución de las DTPs o con cierta información confiable en las condiciones iniciales.

Por otra parte, todas las aproximaciones hechas en el modelo ALM tienen un costo en las estimaciones de las distribuciones de tamaños y de los otros parámetros del modelo. Por lo tanto para tener una idea general de este costo, se realizó una segunda etapa de ensayos con mediciones más realistas generadas mediante el MMF.

Los resultados hallados mostraron que en el análisis paramétrico existe cierto sesgo en la estimación de la varianza de la DTP para sistemas concentrados. Las distribuciones recuperadas mediante el modelo ALM son progresivamente de menor ancho al aumentar el valor de fracción de volumen de partículas. También aparece un efecto de sobreestimación en el radio medio que es proporcionalmente mayor a medida que aumentan la polidispersidad y la fracción de volumen. Un estudio del efecto de los parámetros sobre las mediciones para ambos modelos a través de la solución del problema directo permitió explicar los comportamientos observados.

Además la inclusión de un parámetro adicional C para modelar un radio de interacción entre partículas mayor al propio conduce a un problema de múltiples mínimos locales debido a la correlación que se manifiesta entre este nuevo parámetro y la fracción aparente p_{HS} .

El análisis determinístico de forma libre empleando mediciones generadas mediante el MMF también mostró que el método con las características definidas en la primera etapa sólo funciona razonablemente para sistemas de polidispersidad y concentración moderadas. Al aumentar a un valor considerable la polidispersidad, los principales métodos de cálculo de γ como son las técnicas de GCV y de la curva L no conducen a resultados aceptables y es necesario recurrir al uso de técnicas alternativas como el principio de discrepancia para lo cual se requiere cierto conocimiento de la cota de ruido en las mediciones así como una medida del error de modelado.

El enfoque Bayesiano paramétrico empleó para el análisis de casos simulados distribuciones a priori generadas a partir de información estadística obtenida mediante mediciones simuladas de microscopía electrónica de barrido (MEB) mediante la técnica de Monte Carlo. Los resultados observados para sistemas cuasimonodispersos y de bajas concentraciones, donde el modelo ALM resulta una excelente aproximación, muestran como se han mejorado las estimaciones particularmente en términos de intervalos de confianza donde la mejora en los mismos equivale a micrograffias de varios y hasta decenas de miles de partículas dependiendo del ruido en las mediciones de DLE. Sin embargo, cuando fueron analizados sistemas con mayor concentración y polidispersidad, el error de modelado se convierte en un factor importante que debe ser tenido en cuenta para la obtención de mayor exactitud en los resultados y en estos casos el uso de información previa confiable pasa a ser importante para mejorar las estimaciones.

La última etapa corresponde a los ensayos realizados para la validación de los resultados anteriores mediante el análisis de muestras experimentales.

Los resultados obtenidos mediante la estimación paramétrica mostraron claras diferencias respecto de los de MEB tomados como referencia. Muchas de estas diferencias halladas pudieron explicarse mediante las conclusiones de la etapa anterior, tales como la aparente sobreestimación del radio medio de la distribución. La inclusión del parámetro C condujo como era de esperarse a varios mínimos locales, muchos de los cuales no resultan razonables. En estos casos además el análisis de errores mediante la técnica de Monte Carlo mostró como para diferentes realizaciones se producía un cambio en el carácter de los mínimos de global a local y viceversa.

El enfoque de forma libre aplicado sobre mediciones experimentales muestra nuevamente fallas en la determinación del parámetro de regularización óptimo donde los resultados más acordes a los de referencia de MEB se obtienen, de modo similar a lo concluido en las simulaciones de la etapa anterior, al aplicar el principio de discrepancia considerando como aproximación del error de medición a la suma del error de ajuste de la estimación paramétrica y del error modelado correspondientes al óptimo hallado. Además se observó variación en la determinación del valor de p_{HS} estimado para diferentes niveles de regularización. Esto se debe a la considerable diferencia en el rango de valores de γ que quedan determinados mediante los métodos de determinación de este parámetro y en donde la solución deja de ser única.

El enfoque Bayesiano hace uso de las estimaciones experimentales de MEB y las mismas resultan determinantes en los resultados obtenidos con estimaciones muy similares. Las mayores diferencias respecto del enfoque determinístico basado en mínimos cuadrados se observan en el ajuste a los datos corresponden a un corrimiento de los máximos de intensidad al estimar radios medios menores. La principal diferencia encontrada en el análisis de muestras experimentales es que la mejora en el intervalo de confianza hallado no resulta tan notoria como en los casos simulados.

El análisis final corresponde a la resolución del problema inverso empleando el MMF. Los ensayos realizados resolviendo el problema inverso mediante el MMF fueron basados en estimaciones exclusivamente determinísticas y paramétricas debido a la complejidad computacional del modelo. Nuevamente la primera etapa de análisis se refiere al estudio de mediciones simuladas con errores provenientes sólo de ruido numérico aditivo. El esquema del algoritmo empleado es idéntico al desarrollado para el modelo ALM.

Los resultados obtenidos en las simulaciones numéricas iniciales mostraron una propagación del error significativamente mayor que al emplear el modelo ALM. Esto ha podido explicarse al efectuar el análisis de sensibilidad donde se observó que las mediciones poseían muy baja sensibilidad a los parámetros en varias regiones. En relación con este efecto se detectó que las variables η y C se encuentran altamente correlacionadas en el modelo y si bien no son exactamente una combinación lineal de la otra, existe un coeficiente de determinación entre estas variables (multicolinealidad aproximada). Producto de esta multicolinealidad se da la aparición de múltiples mínimos locales.

El MMF es de mayor rigurosidad que el correspondiente a la ALM y ha sido derivado analíticamente de modo que el siguiente paso es directamente el análisis sobre mediciones experimentales. Los resultados experimentales mostraron nuevamente el problema de múltiples mínimos locales. Como criterio de selección de una única

solución se consideraron los soluciones con sentido físico o mayor razonabilidad aunque no se tratase de mínimos globales. En este sentido se observó el cambio de carácter de los mínimos de global a local y viceversa al realizar un análisis de Monte Carlo sobre simulaciones numéricas para la determinación de intervalos de confianza con lo que este criterio queda justificado.

En base a los resultados obtenidos con las distintas metodologías implementadas, es posible bosquejar un procedimiento para la estimación de las DTPs. El análisis de la estimación de la fracción de volumen de las partículas queda restringido al uso del MMF que es el único de los modelos estudiados que permite una estimación independiente de dicha magnitud.

La consideración principal para decidir la metodología de resolución del problema inverso en cuestión así como en el modelo apropiado a emplear recae en la disponibilidad de información previa y en caso afirmativo, en la naturaleza de dicha información. En los casos analizados, la información previa puede referirse a características generales de la DTP que se desea estimar, y características del sistema analizado, como su concentración y su comportamiento físico (en nuestro caso, considerado a través del radio de interacción entre las partículas). La información sobre características generales de la DTP que pueden ser conocidas se divide básicamente en información sobre su forma, típicamente condiciones de suavidad, no-negatividad y mono/multimodalidad e información sobre los parámetros estadísticos de media y varianza.

Las condiciones de suavidad y no negatividad son empleadas en todos los casos analizados y por lo tanto no limita la metodología ni el modelo a aplicar. Distinto es el caso en que se dispone de información más específica como la presencia de múltiples modos de la distribución. Cuando se supone que la DTP posee varios modos bien diferenciados un enfoque de forma libre es recomendable al mismo tiempo que si se desea emplear el enfoque paramétrico la DTP deberá ser expresada como una suma de distribuciones paramétricas; se sugiere el uso de un enfoque paramétrico (que puede efectuarse tanto mediante el modelo ALM como mediante el MMF) particularmente para distribuciones monomodales al simplificar el problema significativamente en términos computacionales. Aún así y de acuerdo a lo concluido en los capítulos anteriores es necesario profundizar el análisis estudiando las características del sistema. Las características del sistema son determinantes sobre la decisión de qué modelo conviene utilizar. Para el análisis de sistemas con polidispersidades y concentraciones

moderadas, típicamente con $\sigma < \frac{\bar{R}}{5}$ y $\eta < 0.1$, el modelo de ALM puede ser usado sin

errores de modelado groseros, en tanto que para sistemas más concentrados o polidispersos, es recomendable el uso alternativo del MMF. Para distribuciones monomodales cuando no exista información adicional de las características del sistema un tratamiento de los datos mediante un enfoque determinístico realizado paramétricamente empleando ambos modelos (sin estimar el parámetro C en el modelo ALM) puede resultar una buena alternativa. La diferencia entre ambas estimaciones nos brinda una buena medida de la razonabilidad de los resultados y permite un análisis fundamentado de los mismos, ayudando a una criteriosa selección de la solución final. Para esto es posible emplear las estimaciones del modelo ALM para elegir entre los múltiples óptimos obtenidos mediante el MMF.

La inclusión de C en la estimación paramétrica mediante el modelo ALM puede complicar el análisis en tanto que las mejoras que puede producir son relativas de acuerdo a los resultados vistos. Puede sin embargo al realizarse en conjunto con un

análisis sin C ayudar a inferir ciertas características del sistema en base a los resultados de las simulaciones hechas con mediciones simuladas generadas mediante el MMF. Esto se realizó en el análisis de mediciones experimentales de la sección 3.1.3.

Cuando no se tiene conocimiento alguno de la forma de la DTP además del análisis paramétrico un análisis de forma libre es necesario y nuevamente en este caso, las características del sistema tienen una influencia decisiva en el método. Inicialmente se recomienda emplear el análisis de forma libre mediante el método iterativo basado en Tikhonov-Phillips y calculando el parámetro de regularización mediante la técnica de GCV. Los resultados analizados comparativamente con las estimaciones paramétricas pueden ser un buen indicador del funcionamiento del método en este caso. La aparición de pequeños modos espúreos o distribuciones correspondientes a rangos de radio completamente distintos indican una falla en el cálculo del parámetro de regularización. En este caso, se sugiere estimar una medida del error total (ruido de mediciones y de modelado) y aplicar el Principio de Discrepancia.

La preferencia entre un enfoque determinístico basado en mínimos cuadrados y otro Bayesiano queda determinada principalmente por el error de modelado y la información previa de los parámetros estadísticos de la DTP. Se ha visto que la aplicación del enfoque determinístico basado en mínimos cuadrados tiene como principal inconveniente que un elevado error de modelado puede conducir a resultados erróneos. De aquí ha surgido la motivación de emplear un enfoque Bayesiano que permite asimismo una estimación de los intervalos de confianza correspondientes; sin embargo comparativamente la aplicación de métodos de enfoque Bayesiano tiene dos desventajas importantes: en primer lugar, el costo computacional elevado; en segundo lugar, el uso de información previa. El costo computacional de estos métodos, particularmente en una estimación con forma libre, sólo resulta aceptable cuando éstos permitan obtener notables mejoras en las estimaciones, hecho que ocurrirá al emplear información previa; sin embargo el uso de información previa que no es lo suficientemente objetiva ha limitado la aceptación de esta metodología para hacer inferencias (Stigler, 1986), con lo que este enfoque debe emplearse principalmente cuando existe información a priori bien definida, como en los ejemplos aquí analizados, donde se han usado datos provenientes de resultados de otros experimentos. Por lo tanto, el uso del enfoque Bayesiano queda justificado cuando empleamos el modelo ALM en sistemas de alta concentración y/o polidispersidad y disponemos de información previa confiable.

APENDICE A - APLICACIONES DE LA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULAS

1. Biotecnología e industria farmacéutica

Medida del tamaño de coloides, liposomas y sistemas micelares, así como principios activos utilizados en medicamentos.

2. Materiales cerámicos

El tamaño de partícula de los polvos utilizados en la fabricación de materiales cerámicos está directamente relacionado con el tiempo y la temperatura requerida en el proceso de sinterizado (partículas de menor tamaño requerirán tiempos de sinterizado menores).

Por otra parte, las partículas de mayor tamaño tienen tendencia a formar poros mayores, disminuyendo la calidad del producto final. La utilización de estas técnicas de medida permitiría detectar la presencia de partículas grandes y mejorar dicha calidad.

3. Industria química

El tamaño de las partículas se usa como medida de estabilidad y sedimentación en suspensiones, medidas de efectividad de agentes desmenuzantes, así como método de seguimiento del grado de concentración de líquidos, polímeros y lodos. Se emplea para la formulación de emulsiones y sistemas con tensioactivos y para la mejora e innovación de procesos de separación

4. Productos cosméticos y de higiene personal

Este es el campo, junto con tecnología de alimentos, con más aplicaciones. A continuación se indican algunas de ellas.

Pasta de dientes. Las pastas dentífricas están formadas principalmente por un material abrasivo y un blanqueante, generalmente carbonato cálcico y dióxido de titanio. La distribución de tamaño de partículas de estos compuestos determinará el color de la pasta y su efectividad en la eliminación de la placa bacteriana.

Lápiz de labios. Su color dependerá del tipo y la distribución del tamaño de los pigmentos utilizados. La variación en dicha distribución de tamaños dará lugar a un menor o mayor grado de brillo. La intensidad del color y la duración dependerá de la cantidad de partículas finas.

Geles y cremas. El tamaño de las partículas de sílice, uno de sus principales ingredientes, es muy importante: a menor tamaño, mayor área superficial y menor material se requiere para alcanzar la viscosidad deseada.

Crema hidratante. Deben tener una alta velocidad de absorción en la piel, para lo cual se utilizan liposomas, cuyo tamaño debe ser menor de 200 nm.

5. Industria alimentaria

Tanto la aceptación de alimentos por parte del consumidor, como la estabilidad del producto dependen fuertemente de las propiedades superficiales relacionadas con el tamaño de partículas, gotas o micelas que incluye su formulación. Asimismo, el uso de nuevas tecnologías puede modificar estas propiedades e influir en su estabilidad y tiempo de conservación. Uno de los equipos (Zetasizer Nano ZS) permite medir el tamaño de partícula en emulsiones concentradas, lo que proporciona una mayor exactitud en los resultados sobre los productos alimentarios.

Estos equipos pueden utilizarse para medir el tamaño de partícula de los ingredientes de distintos alimentos, ya que de dicha distribución de tamaños dependerá, por ejemplo, el sabor y la textura del chocolate, la velocidad de disolución del café en la leche, la estabilidad y la viscosidad de las emulsiones, etc, así como la emulsificación de la mayonesa y la cristalización del azúcar. También puede ser un indicador de procesos no deseados, como la separación de fases. Otras aplicaciones incluyen:

- Medida de tamaño de partícula y estabilidad en alimentos de nueva formulación tipo gel, emulsiones y dispersiones coloidales (mantequillas, margarinas, mermeladas, mayonesa, salsas, sopas, etc.).
- Caracterización de proteínas: determinación del peso molecular y del punto isoeléctrico, variación del tamaño con el pH y la temperatura (entre 2 y 90°C), medida del punto de fusión y estudio de estabilidad de las mismas.
- Uso de tensioactivos en la separación y concentración de solutos de interés alimentario (aminoácidos, ácidos orgánicos, proteínas, etc.) mediante formación de micelas.

6. Pinturas, tintas y tratamiento de superficies

La determinación del tamaño de partículas es un factor muy importante para caracterizar los pigmentos y aditivos presentes en pinturas, tóners y tintas, mejorando así su formulación y sus principales características (viscosidad, duración, resistencia a los agentes externos, estabilidad, dispersabilidad, transparencia, etc.).

7. Fabricación de papel

Es necesario controlar el tamaño de partícula de las materias primas utilizadas en el proceso de producción de papel, ya que ligeras variaciones del mismo pueden disminuir la calidad del producto final. Por ejemplo, la variación del tamaño de las partículas de dióxido de titanio utilizadas como pigmento puede alterar el brillo del producto final

BIBLIOGRAFIA

- Alifanov, O. M., *Inverse Heat Transfer Problems*, Springer Verlag, 1994.
- Aster, R., B. Borchers, C. Thuerber, *Parameter Estimation and Inverse Problems*, Elsevier Academic Press, USA, 2005.
- Barber, P. W. y S. C. Hill, *Light Scattering by Particles: Computational Methods*, World Scientific Pub, Singapore, 1990.
- Beck, J. V. y K. J. Arnold, *Parameter Estimation in Engineering and Science*, Wiley Interscience, New York, 1977.
- Berdnik, V. V., R. D. Mukhamedyarov, V. A. Loiko, Sizing of soft spheroidal particles by multiangle scattered light intensity data: application of neural networks, *J. Quant. Spect. & Rad. Transf.* **89**: 279-289, 2004.
- Bertram W. K., Correlation Effects in Small-Angle Neutron Scattering from Closely Packed Spheres, *Journal of Appl. Cryst.* **29**: 682-685, 1996.
- Besag, J. y P. J. Green, Spatial Statistics and Bayesian Computation, *Journal of the Royal Statistical Society Ser. B*: **55**, 25-37, 1993.
- Bohren, C., y D. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, John Wiley, New York, 1983.
- Chahine M. T., Determination of the Temperature Profile in an Atmosphere from its Outgoing Radiance, *J. Opt. Soc. Am.* **58**: 1634-1637, 1968.
- Chib, S. y E. Greenberg, Bayes inference in regression models with. arma(p; q) errors, *Econometrics* **64**, 183-206, 1994.
- Chib S. y E. Greenberg, Understanding the Metropolis-Hastings Algorithm, *The American Statistician* **49**: 327-335, 1995.
- Clementi, L.A., J. R. Vega, L. M. Gugliotta y H. R. B. Orlande, A Bayesian inversion method for estimating the particle size distribution of latexes from multiangle dynamic light scattering measurements. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **107**: 165-173, 2011
- Currin, C., Mitchell, T., Morris, M. y Ylvisaker, D., Bayesian prediction of deterministic functions, with applications to the design and analysis of computer experiments. *J. Am. Statist. Ass.* **86**: 953-963, 1992
- Debye, P., Der lichtdruck auf Kugeln von beliebigem Material, *Ann. Physik* **30**: 57-136, 1909.
- De Mol, C., A critical survey of regularized inversion methods, *Inverse Problems in Scattering and Imaging*, 345-370, Adam Hilger, Bristol, UK, 1992.
- Eliçabe G. y L. Garcia-Rubio, Latex Particle Size distribution from turbidimetric measurements combining regularization and generalized cross-validation techniques, *Advances in Chemistry Series* **227**: 83-104, 1990.
- Eliçabe G., W. Schroeder, G. Frontini, and V. Pettarin, Particle Systems Characterization Using a Flat Cell Static Light Scattering Apparatus. *Particle and Particle Systems Characterization* **24**: 163-172, 2007.
- Engl, H. W., Kunisch, K. y A. Neubauer, Convergence rates for Tikhonov regularization of nonlinear ill-posed problems, *Inverse Problems* **5**, 523-540, 1989.
- Fletcher, R., A Modified Marquardt Subroutine for Nonlinear Least Squares. *Rpt. AERE-R 6799*, Harwell, 1971.
- Freund, J., *Modern Elementary Statistics*, Prentice Hall, New Jersey, 1967.
- Frontini, G. y J. Chaubell, Deconvolution of relaxation spectrum of viscoelastic fluid by spline functions, *Latin American Applied Research* **25-S**: 17-22, 1995

- Frontini, G. y J. Chaubell, Inversion of Turbidity Measurements of Polymer Latex Using Wavelet Functions, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **47**: 89-97, 1999.
- Frontini, G. y E. Fernández Berdaguer, Inversion of Elastic Light Scattering measurements to determine Refractive Index and Particle Size Distribution of Polymeric Emulsions. *Inverse Problems in Eng.*, **11**: 329, 2003.
- Frontini G., F. Otero, M. G. Messineo y G. Elicabe, "Estimation of Size Distribution in Concentrated Particle Systems from Light Scattering Measurements". *Inverse Problems in Eng.*, **16**: 995, 2008.
- Gelman A., W. R. Gilks y G. O. Roberts, Weak convergence and optimal scaling of random walk Metropolis algorithms, *Ann. Appl. Prob.* **7** :110-120, 1997
- Geman, S. y D. Geman, Stochastic Relaxation, Gibbs Distributions, and the Bayesian Restoration of Images, *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence* **6** (6): 721-741, 1984.
- Geyer, C. J. y E.A. Thompson, Annealing Markov chain Monte Carlo with applications to ancestral inference, *J. Amer. Statist. Assoc.* **90**: 909-920, 1995.
- Glasko, V. B., G. V. Gushchin y V. I. Starostenko, Tikhonov Regularization applied to the Solution of non-linear Systems of Equations, *USSR Computational Mathematics and Mathematical Physics* **16** (2): 1-10, 1976.
- Glatter, O., A New Method for the Evaluation of Small Angle Scattering Data, *J. App. Cryst.* **10**: 415-421, 1977.
- Glatter, O. y M. Hofer, Interpretation of Elastic Light Scattering Data. III. Determination of Size Distributions of Polydisperse Systems, *J. Colloid Interface Sci.* **122**: 96-506, 1988.
- Glatter, O., J. Sieberer, H. Schnablegger, A Comparative Study on Different Scattering Techniques and data evaluation methods for sizing of colloidal systems using light scattering, *Part. Part. Syst. Charact.* **8**: 274-281, 1991.
- Golub, G. H., M. Heath, G. Whaba, Generalized Cross-Validation as a Method for Choosing a Good Ridge Parameter, *Technometrics* **21**: 2, 1979.
- Gonatas C. P., M. Ishi y J.S. Leigh, "Optical diffusion imaging using a direct inversion method", *Phys Rev E* **52** (4): 4361-4365 Part B, 1995.
- Green, P.J., "Reversible jump Markov chain Monte Carlo computation and Bayesian model determination". *Biometrika* **82** (1): 711-732, 1995.
- Gregory, P.C., *Bayesian Logical Data Analysis for the Physical Sciences: A Comparative Approach with Mathematica Support*, Cambridge University Press, 2005.
- Groetsch, C.W., *The Theory of Tikhonov Regularization for Fredholm equations of the first kind*, Pitman, Boston, 1984
- Groetsch, C.W., *Inverse Problems in the Mathematical Sciences*, Viewag, 1993.
- Hadamard, J., *Lectures on Cauchy's Problem in Linear Partial Differential Equations*, Yale Univ. Press, New Haven, 1923.
- Hansen, P. C., Regularization Tools: A Matlab package for analysis and solution of discrete ill-posed problems, *Numerical Algorithms* **6**: 1-35, 2004.
- Hansen, P. C., *Rank-Deficient and discrete ill-posed problems*, SIAM, 1998.
- Hansen, S., Bayesian estimation of hyperparameters for indirect Fourier transformation in small-angle scattering, *J. Appl. Cryst.* **33**: 1415-1421, 2000.
- Hastings, W.K., Monte Carlo Sampling Methods Using Markov Chains and Their Applications. *Biometrika* **57** (1): 97-109, 1970.
- Herdan G.: *Small Particle Statistics*. Butterworths, London, 1960.
- Hobbie, E. K., y S. Lipiin. Rayleigh-Gans scattering from polydisperse colloidal suspensions. *Am. J. Phys.* **64**: 1298-1303, 1996.

Hodgson, R. J. W., Genetic Algorithm Approach to Particle Identification by Light Scattering, *J. of Colloid and Int. Sci.*, **229**(2): 399-406, 2000.

Hofer, M., J. Schurz y O. Glatter, Oil-Water Emulsions: Particle Size Distribution from Elastic Light Scattering Data, *J. of Colloid and Interface Science* **127**: 147, 1989.

Jaeger H.M. y S.R. Nagel, Physics of Granular States. *Science* **255**: 1524, 1992.

Johnson, V.E., Studying convergence of Markov chain Monte Carlo algorithms using coupled sample paths. *J. Am. Stat. Assoc.* **91**: 154:166, 1996.

Kinning, D. J. y E. L. Thomas, Hard-sphere interactions between spherical domains in diblock copolymers, *Macromolecules* **17**: 1712-1718, 1984.

Kravaris, C. y J. H. Seinfeld, Identification of parameters in distributed parameter systems by regularization, *SIAM J. Control Optim.* **23**: 217-241, 1985.

Kress, R. *Linear Integral Equations*. Springer-Verlag, New York, 1989

Lagarias J. C., J. A. Reeds, M. H. Wright, P. E. Wright. "Convergence Properties of the Nelder-Mead Simplex Method in Low Dimensions," *SIAM Journal of Optimization* **9**: 112-147, 1998.

Lang, P. *Scattering Methods: Basic Principles and Application to Polymer and Colloidal Solutions*, PART I. Summer Term 2004, 2004

Lehner, D., G. Kellner, H. Schnablegger y O. Glatter. Static Light Scattering on Dense Colloidal Systems: New Instrumentation and Experimental Results. *J. Colloid Interface Sci.* **201**: 34-74. 1998.

Lindner, H., G. Fritz, y O. Glatter, Measurements on Concentrated Oil in Water Emulsions Using Static Light Scattering, *J. of Colloid and Interface Science* **242**, 239-246, 2001.

Lorenz, L. V., Upon the reflection and refraction of light by a transparent sphere, *Vidensk. Selsk. Skrifter* **6** : 1-62, 1890

Love, A. E. H., The scattering of electric waves by a dielectric sphere. *Proc. London Math. Soc.* **30**: 308-321, 1899.

Lu, S., S. V. Pereverzev y R. Ramlau, An analysis of Tikhonov regularization for nonlinear ill-posed problems under a general smoothness assumption, *Inverse Problems* **23**: 217, 2007.

Mie, G., Contribution to the optical properties of turbid media, in particular of colloidal suspensions of metals. *Ann. Phys. (Leipzig)* **25**: 377-452, 1908.

Metropolis, N.; A. W. Rosenbluth; M. N. Rosenbluth; A. H. Teller; E. Teller, Equations of State Calculations by Fast Computing Machines, *Journal of Chemical Physics* **21** (6): 1087-1092, 1953.

Meyer, R. y N. L. Christensen. Bayesian Reconstruction of Chaotic Dynamical Systems, *Physical Review E* **62**, 3535-3542, 2000.

Miller, K., Least squares methods for ill-posed problems with a prescribed bound, *SIAM J., Math. Anal.* **1**: 52-74, 1970.

Mishchenko, M.I., W. J. Wiscombe, J. W. Hovenier, L. D. Travis, *Light Scattering by Non-Spherical Particles*, Academic Press, 2000

Mishchenko, M. I., L. D. Travis, y A. A. Lacis, *Scattering, Absorption, and Emission of Light by Small Particles*, Cambridge University Press, Cambridge, 2002.

Mishchenko, M. I., L. Liu, D. W. Mackowski, B. Cairns y G. Videen, Multiple scattering by random particulate media: exact 3D results, *Optics Express* **15** (6): 2822-2836, 2007.

Moore, P. B., Small-angle Scattering. Information Content and Error Analysis, *J. Appl. Cryst.* **13**: 168-175, 1980.

Morozov, V. A., On the solution of functional equations by the method of regularization, *Soviet Math Dokl* **7**: 414-417, 1966.

Morse, P. M. y H. Feshbach, *Methods of Theoretical Physics*, McGrawHill, New York, 1953.

Nelder J. A. y R. Mead, *A simplex method for function minimization*, *Computer Journal* **7**: 308-313, 1965.

Oakley, J. and A. O'Hagan, Bayesian inference for the uncertainty distribution of computer model outputs. *Biometrika* **89**: 769–784, 2002.

Osizik, M. N. y H.R.B. Orlande, *Inverse Heat Transfer: Fundamentals and Applications*, Taylor & Francis, New York, 2000.

Otero, F., G. Frontini, E. Soulé y G. Elicabe, Estimación de la distribución de tamaños de partículas poliméricas embebidas en una matriz de polímero, *Mecánica Computacional* **27**: 2817-2827, 2008.

Otero, F.A., G. Frontini y G. Elicabe, Evaluation of Light Scattering Models to Characterize Concentrated Polymer Particles embedded in a solid polymer matrix, *J. of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **48** (9): 958-963, 2010.

Otero, F., G. Frontini y G. Elicabe, Enfoque Bayesiano para la Inversión No Paramétrica de Mediciones de Dispersión de Luz, *Mecánica Computacional* **31**: 3239-3254, 2012.

Otero, F. A., H. R. B. Orlande, G. L. Frontini, G. E. Elicabe, Bayesian approach to the inverse problema in a light scattering application, *Journal of Applied Statistics*, DOI: 10.1080/02664763.2014.993370, 2014

Pabst, W. y E. Gregorová. *Characterization of particles and particle systems*. ICT Prague, 2007

Parker, R.L., *Geophysical Inverse Theory*, Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 1994.

Pedersen, J. S., Small-angle scattering from precipitates: Analysis by use of a polydisperse hard-sphere model, *Phys. Rev. B* **47**: 657-665, 1993.

Pedersen, J. S., Determination of size distribution from small-angle scattering data for systems with effective hard-sphere interactions. *J. Appl. Cryst.* **27**: 595–608, 1994.

Pedersen, J. S., Analysis of small-angle scattering data from colloids and polymer solutions: modeling and least-squares fitting, *Adv. Coll. Interface Sci.* **70**: 171-210, 1997.

Phillips, D. L., A Technique for the Numerical Solution of Certain Integral Equations of the First Kind, *J. ACM.* **9**: 84-97, 1962.

Pike, E. R. y C. Sabatier, *Scattering and Inverse Scattering in Pure and Applied Science*, Academia Press, London, 2002

Percus, J. K. y G. J. Yevick, Analysis of Classical Statistical Mechanics by Means of Collective Coordinates, *Phys. Rev.* **110**: 1, 1958

Provencher, S. W., A constrained Regularization Method for Inverting Data Represented by Linear Algebraic or Integral Equations, *Comp. Physics Communications* **27**: 213-227, 1982.

Ramlau, R., Morozov's Discrepancy Principle for Tikhonov Regularization of Nonlinear Operators, *J. Of Num. Functional Analysis and Optim.* **23**: 147-172, 2002.

Sambridge M. y K. Mosegaard, Monte Carlo methods in geophysical inverse problems, *Rev. Of Geopys.* **40** (3): 1-29, 2002

Santamarina, J. C. y D. Fratta, *Discrete Signals and Inverse Problems. An Introduction to Engineers and Scientists*, J. Wiley and Sons, 2004

- Schnablegger H. y O. Glatter, Sizing of colloidal particles with light scattering: corrections for beginning multiple scattering, *Applied Optics* **34**: 3489-3501, 1995.
- Schwarz, G., Estimating the Dimension of a Model, *The Annals of Statistics* **19** (2): 461-464, 1978.
- Seber G.A.F. and C.J. Wild, *Nonlinear Regression*, John Wiley and Sons, New York, 1989.
- Snieder, R., The role of nonlinearity in inverse problems, *Inverse Problems* **14**: 387-404, 1998.
- Snieder, R. and J. Trampert, *Inverse Problems in Geophysics*, Samizdat Press, 1999.
- Soulé, E. R., G. E. Elicabe, J. Borrajo, y R. J. J. Williams, Analysis of the phase separation induced by a free-radical polymerization in solutions of polyisobutylene in isobornyl methacrylate, *Ind. Eng. Chem. Res.* **46**: 7535-7542, 2007.
- Soulé, E. R., y G. E. Elicabe, Determination of size distributions of concentrated polymer particles embedded in a solid polymer matrix, *Part. Part. Syst. Charact.* **25**: 84-91, 2008.
- Stigler, S. M.. *The history of statistics the measurement of uncertainty before 1900*. Harvard University Press, Cambridge, 1986.
- Svergun, D. I., A. V. Semenyuk y L. A. Feigin, Small-angle-scattering-data treatment by the regularization method, *Acta Cryst.* **A44**: 244-250, 1988.
- Svergun, D I., A direct indirect method of small-angle scattering data treatment, *J. Appl. Cryst.* **26**: 258-267, 1993.
- Swendsen, R. H. y J. S. Wang, Nonuniversal Critical Dynamics in Monte Carlo Simulations, *Phys. Rev. Letters* **58**: 86-88, 1987.
- Tarantola, A., *Inverse problem theory*, Elsevier, Amsterdam, 1987.
- Thiele, E., Equation of state for hard spheres, *J. Chem. Phys.* **39**: 474, 1963.
- Thompson, A. M., J. C. Brown, J. K. Kay y D. M. Titterington, A study of methods for choosing the smoothing parameter in image restoration by regularization, *IEEE Trans Pattern Anal. Machine Intell.* **13**: 3326-3339, 1991.
- Tierney, L., "Markov Chains for Exploring Posterior Distributions", *Annals of Statistics* **22**: 1701-1762, 1994.
- Tikhonov, N. y V. Y. Arsenin, *Solution of Ill-Posed Problems*. Washington DC. Winston & Sons, 1977.
- Trampert, J., Global seismic tomography: the inverse problem and beyond, *Inverse Problems* **14**: 371-385, 1998.
- Triolo, R., E. Caponetti, S. Spooner and F. Boschetti. Small-angle scattering from a commercial Al-Li. *Philos. Mag.* **A60**: 601, 1989a.
- Triolo, R., E. Caponetti, and S. Spooner. Analysis of Small Angle Patterns from Precipitating Alloys. *Physical Review B* **39**: 4588, 1989b.
- Ulanowski, Z., Z. Wang, P. Kaye and I. Ludlow, Application of neural networks to the inverse light scattering problem for spheres, *Appl. Optics*, **37**: 4027-4033, 1998.
- Vega, J. R., G. L. Frontini, L.M. Gugliotta, y G.E. Elicabe. *Particle and Particle Systems Characterization* **20**: 361-369, 2003.
- Vrij A., Light Scattering of a Concentrated Multicomponent System of. Hard Spheres in the Percus-Yevick Approximation, *J. Chem. Phys.* **69**: 1742, 1978.
- Vrij, A., Mixtures of hard spheres in the Percus-Yevick approximation. Light scattering at finite angles, *J. Chem. Phys.* **71**: 3267, 1979
- Wertheim, M. S., Exact Solution of the Percus-Yevick Integral Equation for Hard Spheres, *Phys. Rev. Lett.* **10**: 321, 1963.

Wang, H., R. Li y C.-L. Tsai, Tuning Parameter Selectors for the Smoothly Clipped Absolute Deviation Method, *Biometrika* **94**: 553-568, 2007.

Wilkinson, D., M. Li y T. Frette, Particle size distribution from spectral extinction using neural networks, *Ind. & Eng. Chem. Res.* **40** (21): 4615-4622, 2001.

Wing, G.M., *A primer on Integral Equations of the First Kind: The problem of Deconvolution and Unfolding*, SIAM, Philadelphia, 1992.

Xue, D. y M. Si, Bayesian Inference Approach to Particle Size Distribution Estimation in Ferrofluids, *IEEE Trans. Magnet.* **42** (11): 3657-3660, 2006.

Ye, M., S. Wang, Y. Lu, T. Hu, Z. Zhu y Y. Xu, Inversion of particle-size distribution from angular light-scattering data with genetic algorithms, *Appl. Optics*, **38**: 2677-2685, 1999

Zanotto E.D. Theoretical assessment of systematic errors in volume fraction determinations by microscopy methods. *J. Materials Research* **13**: 2045, 1998.