

## ENFOQUE BAYESIANO PARA LA INVERSIÓN NO PARAMÉTRICA DE MEDICIONES DE DISPERSIÓN DE LUZ

Fernando A. Otero<sup>a,b</sup>, Gloria L. Frontini<sup>a,b</sup> y Guillermo E. Elicabe<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Departamento de Matemática, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata, Juan B. Justo 4302, 7600 Mar del Plata, Argentina, foterovega@fi.mdp.edu.ar, gfrontin@fi.mdp.edu.ar,*

<sup>b</sup>*Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad Nacional de Mar del Plata y Consejo de Investigaciones Científicas y Técnicas, Juan B. Justo 4302, 7600 Mar del Plata, Argentina, elicabe@fi.mdp.edu.ar.*

**Palabras Clave:** Problema Inverso, Distribución de Tamaño de Partículas, Métodos Bayesianos, Estimación no Paramétrica.

**Resumen.** En este trabajo resolvemos el problema inverso de estimar la Distribución de Tamaño de Partículas (DTP) a partir de mediciones de Dispersión de Luz Estática (DLE) empleando un modelo aproximado denominado Aproximación Local Monodispersa (ALM).

La estimación de la DTP es resuelta mediante un esquema de forma libre donde no hay suposición de la forma de la distribución y empleando un enfoque Bayesiano. En trabajos anteriores, se ha empleado un enfoque determinístico con métodos basados en la maximización de la función de máxima verosimilitud.

Sin embargo los errores de modelado introducidos por la ALM producen un empobrecimiento en los resultados obtenidos con estos métodos. Los métodos de enfoque Bayesiano ofrecen una interesante alternativa donde es posible incluir información adicional para obtener una mejora en las estimaciones así como un cálculo de los intervalos de confianza. El Método Iterativo Bayesiano (MIB) que se desarrolla aquí está basado en el algoritmo Metropolis-Hastings y ha sido testeado con simulaciones numéricas y validado mediante mediciones experimentales. En este trabajo, la información adicional utilizada proviene de una técnica experimental alternativa, denominada Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Los resultados hallados son comparados con los publicados en un trabajo anterior (Otero y col., *J. of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 48(9), 958-963 (2010))

## 1 INTRODUCCIÓN

Existen numerosos materiales empleados en aplicaciones diversas formados por sistemas de partículas poliméricas ya sea suspendidas en un fluido o embebidas en una matriz sólida. Estos sistemas quedan caracterizados por la Distribución de Tamaños de Partículas (DTP). La estimación de la DTP puede realizarse mediante varias técnicas experimentales. En particular, las técnicas ópticas han sido ampliamente utilizadas debido a ventajas tales como su realización in situ y su naturaleza no-destructiva sobre las muestras. La Dispersión de Luz Estática (DLE) es una de las técnicas ópticas más difundidas (Glatter y col., 1991; Pike y Sabatier, 2002). La estimación de la DTP a través de mediciones de DLE requiere el uso de un modelo así como la resolución del denominado problema inverso correspondiente. El problema inverso resultante es mal condicionado y necesita para ser resuelto correctamente, el uso de algún denominado método de regularización. Diferentes métodos de regularización principalmente basados en un enfoque de mínimos cuadrados han sido propuestos para este problema específico (Pedersen, 1994; Frontini y col., 2008). Sin embargo, la complejidad matemática de los modelos más rigurosos obliga a una restricción en el problema, por ejemplo limitando la forma de la DTP a una determinada familia paramétrica de distribuciones, o bien al uso de modelos aproximados que simplifiquen el análisis del problema. En este segundo caso, cuando los errores de modelado no son despreciables, los resultados obtenidos mediante los métodos basados en mínimos cuadrados resultan poco razonables e incluso inconsistentes. El uso de un enfoque Bayesiano resulta una alternativa interesante donde el uso de información adicional puede hacerse de modo flexible y cuenta con algunos antecedentes en la estimación de la DTP (Xue y Si, 2006; Clementi y col., 2011). El Método Iterativo Bayesiano (MIB) aquí propuesto permite alternativamente obtener resultados más consistentes con la información previa disponible sin limitar la forma de la DTP a una familia de distribuciones dada.

En la próxima sección se describe el problema directo en cuestión, representado por los modelos empleados para calcular la intensidad de luz dispersada a partir de un sistema de partículas. Luego, se estudia el problema inverso a través del análisis del enfoque Bayesiano propuesto. A continuación se discuten los puntos más importantes de la implementación realizada. Finalmente se muestran los resultados para los ejemplos estudiados y se enuncian las principales conclusiones.

## 2 PROBLEMA DIRECTO

En este trabajo, se consideran sistemas de partículas concentradas bajo la denominada aproximación de Rayleigh-Debye-Gans (RDG) que supone índices de refracción de medio y partículas muy similares (condición de bajo contraste). Bajo la aproximación RDG es posible desprestigiar el efecto de dispersión de luz múltiple considerando solamente la interferencia de las partículas entre sí. Bajo esta suposición, se han construido varios modelos de diferente complejidad. En particular, este análisis se centra en los llamados modelos de "esferas duras" en los que las partículas pueden ser modeladas como esferas impenetrables rodeadas por una zona de vacío adyacente. En estos casos se han desarrollado modelos que emplean la aproximación de Percus-Yevick (PY) (Yamakawa, 1971) en la resolución de la ecuación de Ornstein-Zernicke y obtienen una solución analítica exacta como la dada por Vrij (1979) en su Modelo de Mezclas Finitas (MMF). Este modelo constituye una herramienta valiosa para el análisis de este tipo de sistemas pero la formulación del MMF es relativamente engorrosa como puede verse en forma resumida en (Elicabe y Otero, 2010). Esta complejidad matemática del MMF así como su estructura no-lineal ha hecho necesario el desarrollo de modelos aproximados como el modelo de Aproximación Lineal Monodispersa (ALM)

propuesto por Pedersen (1993). La ALM supone que las partículas se agrupan de acuerdo a sus respectivos tamaños y en ese caso la intensidad de luz dispersada total  $I_s$  puede escribirse como

$$I_s = K \int_0^{\infty} f(R) S(p, q, R) F^2(q, R) dR, \quad (1)$$

donde  $f(R)$  es la DTP expresada en función del radio  $R$ ,  $S(p, q, R)$  es el denominado factor de estructura cuya expresión puede hallarse en las Ecs. (2) a (7),  $p$  es un parámetro efectivo del modelo,  $q$  es el módulo del vector de dispersión de luz  $\mathbf{q}$  definido en la Ec. (8);  $F^2(q, R)$  es el llamado factor de forma desarrollado en la Ec. (9), mientras que  $K$  es una constante global.

$$S(p, q, R) = \frac{1}{N_p (2p)^3 C(q)} \quad (2)$$

donde

$$\begin{aligned} N_p (2p)^3 C(q) = & \\ = 24p \left\{ \frac{(a+b+d)}{u^2} \cos u - \frac{(a+2b+4d)}{u^3} \sin u - \right. & \\ \left. - \frac{2(b+6d)}{u^4} \cos u + \frac{2b}{u^4} + \frac{24d}{u^5} \sin u + \frac{24d}{u^6} (\cos u - 1) \right\} & \end{aligned} \quad (3)$$

$$\mathbf{a} = \frac{(1+2p)^2}{(1-p)^4} \quad (4)$$

$$\mathbf{b} = -6p \frac{\left(1 + \frac{p}{2}\right)^2}{(1-p)^4} \quad (5)$$

$$\mathbf{d} = \frac{p(1+2p)^2}{2(1-p)^4} \quad (6)$$

$$u = 2qR. \quad (7)$$

$$q = \frac{4pn_s}{l} \sin(q/2). \quad (8)$$

donde  $n_s$  es el índice de refracción del solvente,  $\mathbf{l}$  es la longitud de onda del haz incidente y  $\mathbf{q}$  es el denominado ángulo de dispersión de luz.

$$F(q, R) = \frac{1}{q} \int_0^R r \sin qr dr = \frac{1}{q^3} [\sin(qR) - qR \cos(qR)]. \quad (9)$$

### 3 PROBLEMA INVERSO

El problema inverso de recuperar la DTP a partir de mediciones de DLE ha sido resuelto aplicando un enfoque Bayesiano en el que la DTP es considerada una variable aleatoria. La idea de este enfoque es aprovechar la estructura lineal resultante del modelo de ALM en la Ec. (1) cuando un valor del parámetro  $p$  es especificado y aplicar el teorema de Bayes de acuerdo a la Ec. (10).

$$\mathbf{p}(f/I_e, p) = \frac{\mathbf{p}(I_e/f, p)\mathbf{p}(f/p)}{\int_f \mathbf{p}(I_e/f, p)\mathbf{p}(f/p)df}, \quad (10)$$

donde  $\mathbf{p}(f/I_e, p)$  es la densidad de probabilidad condicional de la DTP  $f(R)$  dadas las mediciones  $I_e$  y el valor del parámetro  $p$ ;  $\mathbf{p}(I_e/f, p)$  es la llamada función de verosimilitud dados  $f(R)$  y  $p$ ,  $\mathbf{p}(f/p)$  es la densidad de probabilidad a priori de la DTP dado el parámetro  $p$  mientras que la integral del denominador resulta una constante de normalización.

En particular para el esquema aquí planteado  $\mathbf{p}(f/p) = \mathbf{p}_s(f)$  donde  $\mathbf{p}_s(f)$  es la denominada densidad a priori de suavidad que se emplea para estabilizar la solución obtenida sin imponer restricciones en los valores de la DTP. En este trabajo hemos desarrollado esta densidad a priori de suavidad como

$$\mathbf{p}_s(\mathbf{f}) = \frac{1}{(\sqrt{2\mathbf{p}})^N} \exp\left\{-\left[\frac{1}{2}\mathbf{g}^T \mathbf{H}^T \mathbf{H} \mathbf{f}\right]\right\}, \quad (11)$$

donde  $\mathbf{f}$  es el vector resultante de la discretización de la DTP en  $N$  componentes,  $\mathbf{H}$  es la matriz de regularización seleccionada y  $\mathbf{g}$  es el parámetro de regularización correspondiente.

El ruido en las mediciones es considerado normal de modo que  $\mathbf{p}(I_e/f, p)$  resulta de la forma

$$\mathbf{p}(\mathbf{I}_e/\mathbf{f}, p) = \frac{1}{(\sqrt{2\mathbf{p}})^M \sqrt{|\mathbf{W}|^{-1}}} \exp\left\{-\left[\frac{1}{2}(\mathbf{I}_e(q) - \mathbf{I}_s(\mathbf{f}, p, q))^T \mathbf{W}(\mathbf{I}_e(q) - \mathbf{I}_s(\mathbf{f}, p, q))\right]\right\}, \quad (12)$$

donde  $\mathbf{W}$  es la inversa de la matriz de covarianza de las mediciones,  $|\mathbf{W}|$  indica el determinante de la misma y  $\mathbf{I}_e(q)$  y  $\mathbf{I}_s(\mathbf{f}, p, q)$  corresponden a los vectores de  $M$  mediciones de intensidad de

luz, experimentales y obtenidos mediante el modelo de ALM respectivamente. En este caso  $\mathbf{I}_s(\mathbf{f}, p, q)$  puede calcularse matricialmente discretizando la Ec. (1) empleando alguna regla de cuadratura llevándola a la forma

$$\mathbf{I}_s(\mathbf{f}, p, q) = \mathbf{A}(p, q, R)\mathbf{f}(R) \quad (13)$$

Asimismo es posible incluir información adicional de la DTP, por ejemplo a través de sus parámetros estadísticos de radio medio  $\bar{R}$  y desviación estándar  $\mathbf{s}$ . En este trabajo hemos considerado la posibilidad de emplear datos de  $\bar{R}$  y  $\mathbf{s}$  provenientes de micrografías de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Estos datos pueden emplearse como condiciones iniciales o bien a través de una densidad a priori a modo de una optimización bajo restricciones. En este trabajo una vez más consideramos una densidad a priori normal de la forma

$$p_{Ap}(\mathbf{x}(\mathbf{f})) = \frac{1}{(\sqrt{2\mathbf{p}})^2} \exp\left\{-\frac{1}{2}[\mathbf{x}_{Ap} - \mathbf{x}(\mathbf{f})]^T \mathbf{U}_c [\mathbf{x}_{Ap} - \mathbf{x}(\mathbf{f})]\right\} \quad (14)$$

con  $\mathbf{x}(\mathbf{f}) = \begin{bmatrix} \bar{R}(\mathbf{f}) \\ \mathbf{s}(\mathbf{f}) \end{bmatrix}$ , donde  $\bar{R}(\mathbf{f})$  y  $\mathbf{s}(\mathbf{f})$  son respectivamente el radio medio y la desviación

estándar inferidos del vector  $\mathbf{f}$ ;  $\mathbf{x}_{Ap} = \begin{bmatrix} \bar{R}_{Ap} \\ \mathbf{s}_{Ap} \end{bmatrix}$  donde  $\bar{R}_{Ap}$  y  $\mathbf{s}_{Ap}$  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  $\mathbf{s}$  de las estimaciones de MEB.

El problema inverso en el enfoque Bayesiano puede plantearse entonces como hallar la función  $f(R)$  que maximice la densidad  $\mathbf{p}(f / I_e, p)$ . La función obtenida corresponde a la solución denominada Máximo A Posteriori (MAP) y puede calcularse resolviendo un problema de optimización del producto  $\mathbf{p}(I_e / f, p)\mathbf{p}(f / p)$ . Sin embargo si se desea obtener el correspondiente intervalo de confianza es necesario realizar el cálculo de la integral en el denominador de la Ec. (10). Cuando la DTP no es representada por alguna familia de distribuciones de pocos parámetros como en este caso, la resolución de esta integral puede presentar un elevado costo computacional si el número de componentes  $N$  de  $\mathbf{f}$  es elevado. Las llamadas técnicas de Monte Carlo vía cadenas de Markov (MCMC) son una interesante alternativa para reducir dicho costo. Dos de las principales técnicas de este tipo son el muestreo de Gibbs (Geman y Geman, 1984) y el algoritmo de Metropolis-Hastings (MH) (Metropolis y col., 1953; Hastings, 1970). En este trabajo se ha empleado el algoritmo MH debido a su amplia difusión y versatilidad en las aplicaciones. El objetivo del algoritmo MH es construir una cadena de Markov  $\mathbf{X}$  de las componentes de  $\mathbf{f}$  que asemeje una distribución con densidad  $\mathbf{p}_o(\mathbf{f})$ . Para ello se define una densidad  $q_T(\mathbf{f}^{(t+1)} / \mathbf{f}^{(t)})$ , denominada densidad generadora de candidatos, entre un estado de la cadena en un tiempo  $t$  y el siguiente en  $t+1$ . El algoritmo queda definido entonces por dos pasos: en el primero se propone un valor  $\mathbf{f}^*$  para

el estado siguiente, el cual es obtenido a partir de  $q_T(\mathbf{f}^{(t+1)} / \mathbf{f}^{(t)})$ ; en el segundo paso, se decide la aceptación de  $\mathbf{f}^*$  como próximo estado de la cadena de acuerdo a la probabilidad  $\mathbf{a}_{MH}(\mathbf{f}^* / \mathbf{f}^{(t)})$  definida como:

$$\mathbf{a}_{MH}(\mathbf{f}^* / \mathbf{f}^{(t)}) = \min\left(\frac{\mathbf{p}(\mathbf{f}^* / \mathbf{I}_e, p)q_T(\mathbf{f}^* / \mathbf{f}^{(t)})}{\mathbf{p}(\mathbf{f}^{(t)} / \mathbf{I}_e, p)q_T(\mathbf{f}^{(t)} / \mathbf{f}^*)}, 1\right) \quad (15)$$

Si  $\mathbf{a}_{MH}(\mathbf{f}^* / \mathbf{f}^{(t)}) > u$ , donde  $u$  es un valor generado para cada iteración de una variable aleatoria de distribución uniforme entre 0 y 1, el candidato es aceptado y luego  $\mathbf{f}^{(t+1)} = \mathbf{f}^*$ ; si  $\mathbf{a}_{MH}(\mathbf{f}^* / \mathbf{f}^{(t)}) \leq u$  la muestra propuesta es rechazada y  $\mathbf{f}^{(t+1)} = \mathbf{f}^{(t)}$ .

Una característica importante del algoritmo es que la probabilidad de aceptación al resultar de un cociente evita el cálculo de la constante de normalización. Mayores detalles del algoritmo MH pueden verse en Chib y Greenberg (1995).

Si el valor de  $p$  se considera conocido por ejemplo como el obtenido de una estimación realizada previamente mediante algún método alternativo -como puede ser el método iterativo empleado en Frontini y col. (2008)- el resultado final surge de la aplicación directa del teorema de Bayes de la Ec. (10). Por otro lado, también es posible aplicar la Ec. (10) de manera iterativa sobre el rango de posibles valores de  $p$  que se encuentra acotado entre 0 y 1. En el caso más general, debería emplearse  $\mathbf{p}(f / I_e, p)$  para obtener  $\mathbf{p}(f, p / I_e)$  a través de

$$\mathbf{p}(f, p / I_e) = \mathbf{p}(f / I_e, p)\mathbf{p}(p / I_e) \quad (16)$$

Sin embargo, para resolver la Ec. (15) es necesario considerar la densidad  $\mathbf{p}(p / I_e)$ . En este trabajo se han estudiado dos variantes para la aproximación de la misma. Una primera posibilidad es suponer una distribución uniforme en el rango total de posibles valores de  $p$  entre 0 y 1. Una segunda posibilidad es aplicar nuevamente el teorema de Bayes de modo que

$$\mathbf{p}(p / I_e) = \frac{\mathbf{p}(I_e / p)\mathbf{p}(p)}{\mathbf{p}(I_e)} \quad (17)$$

donde si las densidades  $\mathbf{p}(p)$  y  $\mathbf{p}(I_e)$  pueden suponerse no informativas la forma de  $\mathbf{p}(p / I_e)$  queda determinada por  $\mathbf{p}(I_e / p)$ . Nuevamente podemos considerar ruido en las mediciones normal aproximando  $\mathbf{p}(I_e / p)$  en su forma discreta como

$$\mathbf{p}(\mathbf{I}_e / p) \propto \exp\left\{-\left[\frac{1}{2}(\mathbf{I}_e(q) - \mathbf{A}(p, q, R)\hat{\mathbf{f}}_g(p, R))^T \mathbf{W}(\mathbf{I}_e(q) - \mathbf{A}(p, q, R)\hat{\mathbf{f}}_g(p, R))\right]\right\}, \quad (18)$$

$$\text{con } \hat{\mathbf{f}}_g(p) = \left( \mathbf{A}^T(p, q, R) \mathbf{A}(p, q, R) + \mathbf{g} \mathbf{H}^T \mathbf{H} \right)^{-1} \mathbf{A}^T(p, q, R) \mathbf{I}_e(q)$$

Finalmente se propuso el denominado Método Iterativo Bayesiano (MIB) que se describe en los siguientes pasos:

1. Elegir un valor para el parámetro  $p$
2. Calcular un valor para  $\mathbf{g}$  usando algún método como Validación Cruzada Generalizada (GCV), Curva L (LC) o Principio de Discrepancia (PD)
3. Estimar  $f(R)$  aplicando el algoritmo MH sobre la Ec. (10).
4. Repetir los tres primeros pasos para el rango de interés de valores de  $p$
5. Elegir  $f(R)$  tal que en el rango de interés de valores de  $p$  se maximice el funcional  $\Gamma_g(f, p)$  armado como el producto de densidades de la Ec. (19)

$$\Gamma_g(f, p) = \mathbf{p}(I_e / f, p) \mathbf{p}(f / p) \mathbf{p}(p / I_e), \quad (19)$$

## 4 IMPLEMENTACIÓN

El problema inverso definido en la sección anterior fue resuelto a través de la implementación de programas en Matlab. Estos programas nos han permitido estudiar en primer lugar ejemplos simulados de sistemas de partículas y finalmente mediciones de DLE experimentales. En los ejemplos simulados las mediciones de DLE se han generado en una primera etapa empleando la ALM, con el fin de estudiar únicamente el rendimiento propio de la metodología propuesta y en una segunda etapa usando el MMF, para procurar datos más realistas y semejantes a los experimentales. Los casos experimentales fueron estudiados empleando el mismo criterio concluido de los resultados de la segunda etapa de simulaciones.

### 4.1 Algoritmo Metropolis-Hastings

Un buen rendimiento del algoritmo MH requiere del ajuste de los parámetros propios del mismo. Dichos parámetros incluyen la elección de la muestra inicial (semilla), la densidad generadora de candidatos, la información a priori, el cociente de aceptación, y la longitud de la cadena de Markov final. Se han realizado tests de convergencia para distintas muestras iniciales y se han observado diferencias significativas entre las cadenas obtenidas. Esta sensibilidad a las muestras iniciales se debe en buena parte a la muy lenta convergencia que puede tener el algoritmo y el esquema de forma libre, donde los parámetros son muy numerosos, empeora los problemas de convergencia. La densidad generadora de candidatos se ha obtenido a través de la llamada cadena de caminata aleatoria donde el candidato siguiente para la cadena se obtiene sumando al estado actual una variable aleatoria que va actualizando la DTP de a una componente a la vez. Para este esquema 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. Una posible solución sería reemplazar el esquema de actualización de una variable a la vez por alguno alternativo (Swendsen y Wang, 1987; Besag y Green, 1993). Sin embargo en este trabajo hemos decidido acelerar la convergencia a través de 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  $a$  de la Ec. (15) a la forma

$$\mathbf{a}_{MH}(\mathbf{f}^* / \mathbf{f}^{(t)}) = \min \left( \left[ \frac{\mathbf{p}(\mathbf{f}^* / \mathbf{I}_e, p)}{\mathbf{p}(\mathbf{f}^{(t)} / \mathbf{I}_e, p)} \right]^t \frac{q_T(\mathbf{f}^* / \mathbf{f}^{(t)})}{q_T(\mathbf{f}^{(t)} / \mathbf{f}^*)}, 1 \right), \quad (20)$$

Adicionalmente a esta modificación es posible mejorar la convergencia del algoritmo si se incluye información a priori ya sea en la muestra inicial o a través de una densidad a priori como la expresada en la Ec. (14). La correcta performance del algoritmo además requiere del ajuste del denominado cociente de aceptación, que es el porcentaje de muestras aceptadas. En este sentido los resultados han mostrado que el cociente de aceptación debe ser ajustado entre 0.23 y 0.33 en acuerdo con trabajos previos (Gelman y col., 1997). La distribución a posteriori se ha construido a partir del valor obtenido por el algoritmo con la modificación de la Ec. (20) empleando unas 100000 muestras.

#### 4.2 Elección del parámetro de regularización $g$

El valor del parámetro de regularización  $g$  constituye un punto de vital importancia en la implementación dada la notoria influencia en el cálculo de la solución. En este trabajo hemos estudiado el funcionamiento de tres métodos: Validación Cruzada Generalizada (GCV), el método de la Curva L (LC) y el Principio de Discrepancia (PD). 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. LC, por otra parte, produce una sobre-regularización de la solución perdiendo una buena parte de información provista por los datos. Finalmente PD parece tener comportamiento intermedio aunque es necesario efectuar una estimación del nivel de ruido de las mediciones donde en general la cota de error considerada ha tenido en cuenta no sólo el error de medición sino también una aproximación del error de modelado.

#### 4.3 Consideración del error de modelado

Cuando se estudiaron mediciones simuladas generadas mediante el MMF en sistemas donde el error de modelado es significativo (es decir en sistemas concentrados polidispersos), éste último debió ser considerado en el análisis. 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 y col., 1992; Oakley y O’Hagan, 2002). Como una alternativa más simple a estos enfoques, se ha optado por modificar  $\mathbf{W}$  ajustando la nueva desviación estándar de cada medición a la suma del error propio del ajuste 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 en Otero y col. (2010)

#### 4.4 Información adicional de MEB

En los ejemplos simulados también se incluyeron estimaciones de MEB obtenidas usando una rutina de Monte Carlo. El proceso desarrollado consta de unos pocos pasos. Primero se genera la población total de partículas a las que se las ubica en un espacio tridimensional. Luego se efectúa una muestra de un cierto número de partículas (entre varias decenas a un par de centenas) de dicha población. Este muestreo se repite en diferentes lugares aleatorios del espacio hasta obtener un número aceptable de muestras con el objeto de analizar estadísticamente el ensamble. Los resultados finales corresponden a estadísticas sobre  $\bar{R}$  y  $\mathbf{s}$ . En los casos experimentales se obtienen resultados a partir de un cálculo aproximado del error muestral.

### 5 RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En un primer análisis de los casos simulados se observó como el MIB al emplear información adicional (proveniente de simulaciones de MEB) obtiene resultados aceptables bajo ciertas condiciones donde el método iterativo empleado en Frontini y col. (2008) no recupera adecuadamente la DTP. En la Fig. 1 pueden verse las notables mejoras para una discretización baja de la DTP en 20 puntos, obteniendo el parámetro de regularización  $\mathbf{g}$  mediante la técnica de GCV y empleando mediciones generadas con el ALM con un ruido numérico normal de desviación estándar  $\mathbf{s}_e$  del 1% del máximo de la intensidad  $I_s$  generada usando la Ec.(1).

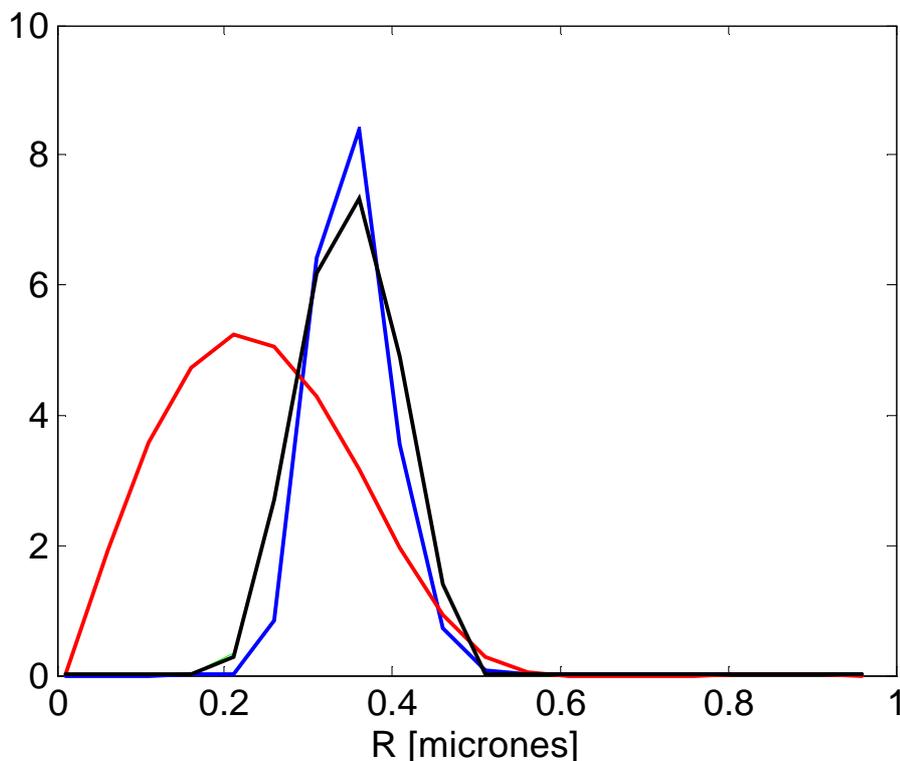


Figura 1: DTPs verdadera (azul) y las recuperadas mediante el MIB (negro) y mediante el método propuesto por Frontini y col. (2008) (rojo)

El segundo análisis considerado corresponde al estudio de simulaciones empleando mediciones del MMF para estudiar las distintas variantes posibles en la implementación. Los resultados mostraron que para optimizar el MIB conviene

- 1) Incluir en principio la información de MEB como muestra inicial y adicionalmente estudiar su uso como la distribución normal de la Ec. (14). Esto último obligaría a un reajuste de las variables del algoritmo de MH para su correcto funcionamiento. Una alternativa de implementación más simple es considerar en la maximización del producto de la Ec. (19) otro factor proporcional a la probabilidad para los valores de  $f(R)$  y  $p$  en la distribución normal de la Ec. (14) o eventualmente tanto en la construcción de la distribución a posteriori como en la selección de la solución final.
- 2) Usar la modificación propuesta en la sección 4.3
- 3) Reducir el costo computacional del algoritmo al acotar el espacio de búsqueda del parámetro  $p$ . Esto se debe a que en la práctica si se incluye  $p(p/I_e)$  a través de la Ec. (18) los valores de  $p$  con probabilidad significativa corresponden a un rango reducido de los mismos.

Como ejemplo de la enorme mejora en los resultados al aplicar esta metodología se muestra la Fig. 2. El sistema de partículas es el mismo al considerado anteriormente pero en este caso las mediciones han sido generadas empleando el MMF.

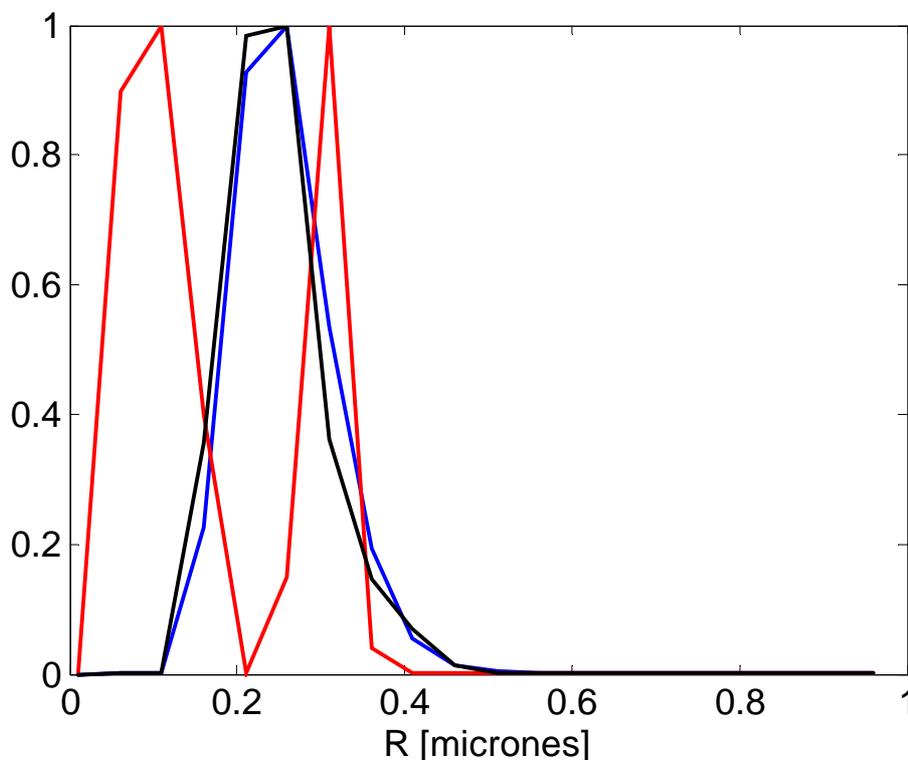


Figura 2: DTPs verdadera (azul) y las recuperadas mediante el MIB empleado de modo equivalente a la primera etapa (rojo) y con las modificaciones propuestas en el párrafo anterior (negro)

Finalmente el último análisis corresponde a las mediciones experimentales. Las mismas fueron tomadas de publicaciones previas (Soule y col., 2007; Soulé y Eliçabe, 2008). En dichos trabajos se emplearon mezclas de PoliIsoButileno (PIB) etiquetados como PIB5 y PIB025 en Metacrilato de Isobornilo (MI). Las mezclas contenían 50% de PIB025 (50PIB025 y 50PIB025\_replica) y 30% y 50% de PIB5 (30PIB5 y 50PIB5 respectivamente). Los índices de refracción correspondientes a las mezclas de PIB5 y PIB025 eran de 1.51, mientras que el de MI era de 1.48. Las mediciones de DLE fueron obtenidas usando un aparato de Dispersión de Luz de Celda Plana (DLCP) que consiste de un arreglo lineal de fotodiodos que detecta la luz dispersada por una muestra delgada tras ser iluminada por un láser He-Ne de 17mW de potencia. Por otra parte las micrografías empleadas fueron obtenidas mediante un dispositivo Jeol JSM 6460 LV.

Los resultados obtenidos pueden verse en las Tablas 1, 2, 3 y 4. En las mismas se muestran las estimaciones de  $\bar{R}$  y  $\mathbf{s}$  de las DTPs recuperadas para cada muestra junto con sus respectivos intervalos de confianza, así como las soluciones MAP. También se incluyen estimaciones obtenidas en un trabajo anterior (Otero y col., 2010) donde se aplicó un criterio basado en métodos de mínimos cuadrados. Puede observarse como los resultados aplicando la metodología Bayesiana del MIB resultan mucho más consistentes con las estimaciones de las micrografías de MEB. Esto puede apreciarse particularmente en los valores recuperados de  $\bar{R}$  donde las diferencias entre modelos se manifiestan en sobreestimaciones cuando un enfoque basado en mínimos cuadrados sin información adicional es empleado. Asimismo los valores estimados de  $\mathbf{s}$  mediante el MIB son ligeramente superiores a los hallados mediante MEB como puede verse en los valores correspondientes a las soluciones MAP. Estos resultados son razonables teniendo en cuenta que la técnica de MEB tiende a producir subestimaciones en los anchos de las distribuciones aunque este efecto es suavizado al trabajar con muestras finas. Puede verse en la Fig. 3 que las DTPs obtenidas para las soluciones MAP poseen en general formas similares a los histogramas construidos a partir de las micrografías, en tanto que las mayores diferencias corresponden a las mediciones más ruidosas (muestras 50PIB5 y 30PIB5). Finalmente los ajustes a las mediciones se muestran en la Fig. 4.

Como conclusión principal de este trabajo, se ha aplicado exitosamente una nueva metodología basada en un enfoque Bayesiano en forma iterativa para la estimación de la DTP la cual no requiere suposición de la forma de la misma. Si bien el método requiere el ajuste de varios parámetros para lograr un buen funcionamiento del mismo, su uso es recomendable cuando se dispone de información adicional confiable y obtiene resultados más razonables que métodos basados en mínimos cuadrados cuando modelos aproximados son utilizados manteniendo un aceptable ajuste a los datos.

Método		$\bar{R} \pm s_{\bar{R}}$	$s \pm s_s$
MEB		0.23±0.026	0.12±0.0496
Mínimos Cuadrados (Otero y col., 2010)		0.321±0.011	0.132±0.002
MIB		0.2334±0.0092	0.1213±0.0049
	MAP	0.2332	0.1213

Tabla 1: Estimaciones para la muestra 50PIB25.

Método		$\bar{R} \pm s_{\bar{R}}$	$s \pm s_s$
MEB		0.19±0.0217	0.091±0.0376
Mínimos Cuadrados (Otero y col., 2010)		0.333±0.008	0.122±0.001
MIB		0.1966±0.0061	0.1147±0.0034
	MAP	0.1955	0.1147

Tabla 2: Estimaciones para la muestra 50PIB25\_replica.

Método		$\bar{R} \pm s_{\bar{R}}$	$s \pm s_s$
MEB		0.31±0.0343	0.11±0.0426
Mínimos Cuadrados (Otero y col., 2010)		0.409±0.006	0.0941±0.0033
MIB		0.3274±0.0051	0.1247±0.0065
	MAP	0.3275	0.1246

Tabla 3: Estimaciones para la muestra 50PIB5.

Método		$\bar{R} \pm s_{\bar{R}}$	$s \pm s_s$
MEB		0.21±0.0297	0.054±0.0236
Mínimos Cuadrados (Otero y col., 2010)		0.282±0.011	0.0952±0.0020
MIB		0.2291±0.0031	0.0872±0.018
	MAP	0.2291	0.0872

Tabla 4: Estimaciones para la muestra 30PIB5.

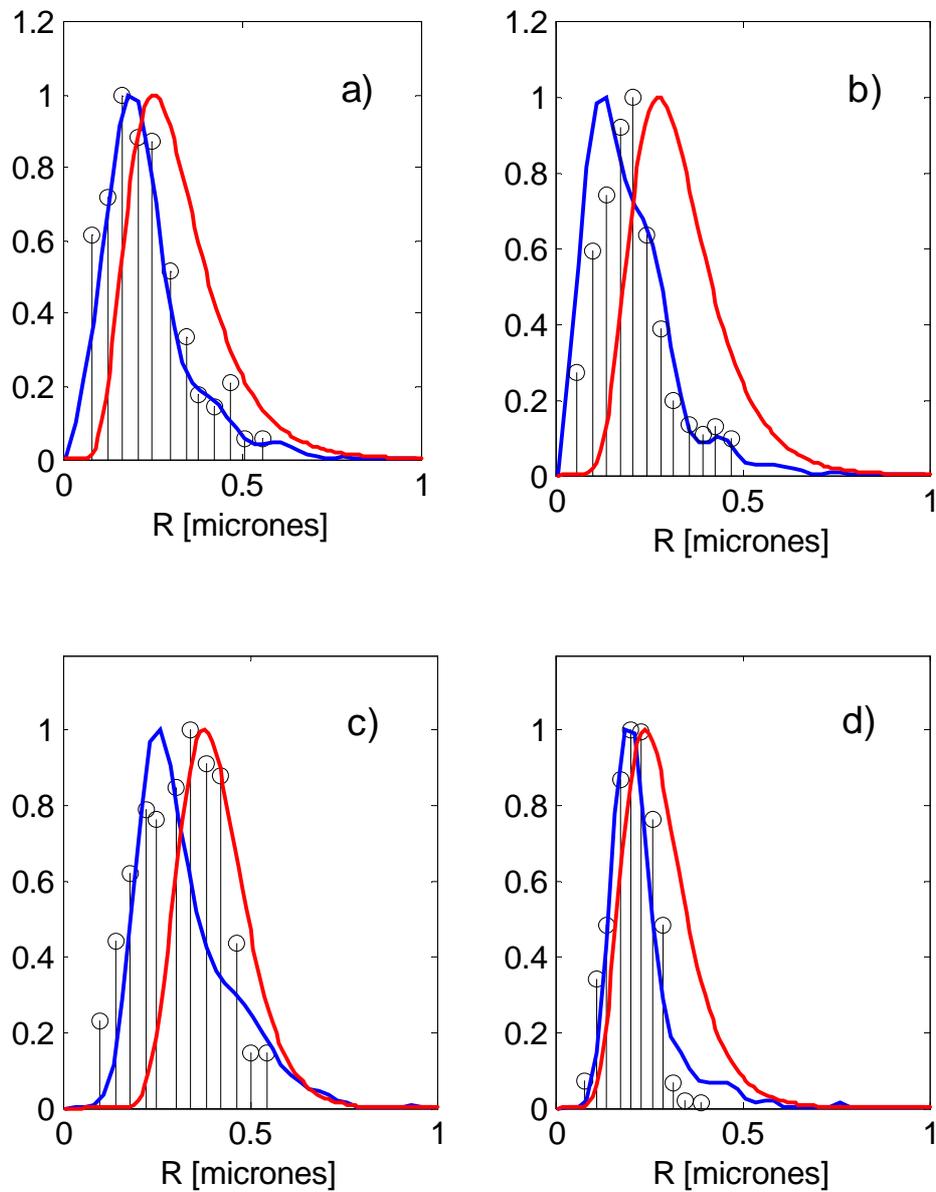


Figura 3: DTPs estimadas mediante MEB (gráfico de barras) y las recuperadas mediante el método de mínimos cuadrados (rojo) y mediante el MIB (azul) para las muestras a) 50PIB25; b) 50PIB25\_replica; c) 50PIB5 y d) 30PIB5

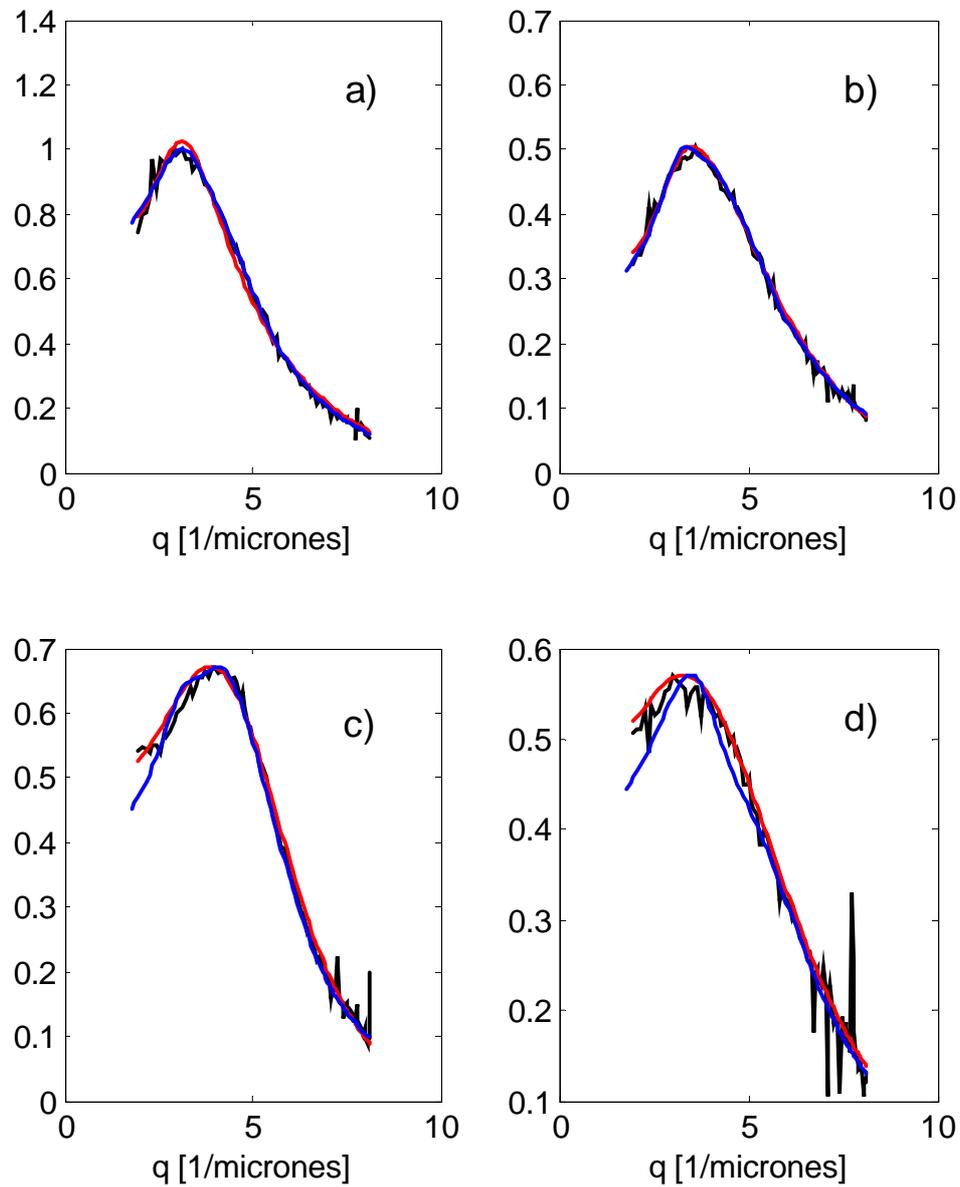


Figura 4: Ajustes a las mediciones experimentales correspondiente al enfoque de mínimos cuadrados (rojo) y al MIB (azul) para las muestras a) 50PIB25; b) 50PIB25\_replica; c) 50PIB5 y d) 30PIB5

**REFERENCIAS**

- Besag, J. y Green, P. J., Spatial Statistics and Bayesian Computation. *Journal of the Royal Statistical Society Ser. B* 55:25-37, 1993.
- Chib, S. y Greenberg, E., Understanding the Metropolis-Hastings Algorithm. *The American Statistician* 49:327-335, 1995.
- Clementi, L.A., Vega, J. R., Gugliotta, L. M. y Orlande, H. R. B., 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., 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.
- Eliçabe, G. E., Otero, F., Static Light Scattering of Concentrated Particle Systems in the Rayleigh-Debye-Gans Regime: Modelling and Data Analysis. *Particulate Science and Technology* 28:485-497, 2010.
- Frontini, G., Otero, F., Messineo, M. G. y Elicabe, G., Estimation of Size Distribution in Concentrated Particle Systems from Light Scattering Measurements. *Inverse Problems in Eng.*, 16:995-1004, 2008.
- Gelman, A., Gilks, W. R. y Roberts, G. O., Weak convergence and optimal scaling of random walk Metropolis algorithms. *Ann. Appl. Prob.* 7:110-120, 1997.
- Geman, S.; Geman, D., Stochastic Relaxation, Gibbs Distributions, and the Bayesian Restoration of Images. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence* 6:721-741, 1984.
- Geyer, C. J., Thompson, E.A., Annealing Markov chain Monte Carlo with applications to ancestral inference. *J. Amer. Statist. Assoc.* 90:909-920, 1995.
- Glatter, O., Sieberer, J. y Schnablegger, H., 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.
- Hastings, W. K., Monte Carlo Sampling Methods Using Markov Chains and Their Applications. *Biometrika* 57: 97-109, 1970.
- Metropolis, N.; Rosenbluth, A.W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. H.; Teller, E., Equations of State Calculations by Fast Computing Machines. *Journal of Chemical Physics* 21:1087-1092, 1953.
- Oakley, J., O'Hagan, A., Bayesian inference for the uncertainty distribution of computer model outputs. *Biometrika* 89:769-784, 2002.
- Otero, F. A., Frontini, G., Eliçabe, G., Evaluation of Light Scattering Models to Characterize Concentrated Polymer Particles embedded in a solid polymer matrix. *J. of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 48:958-963, 2010.
- 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.
- Pike, E. R., Sabatier, C., Scattering and Inverse Scattering in Pure and Applied Science. Academic Press, 2002.

- Soulé, E. R., Elicabe, G. E., Borrajo, J., Williams, R. J. J., 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., Elicabe, G. E., Determination of size distributions of concentrated polymer particles embedded in a solid polymer matrix. *Part. Part. Syst. Charact.* 25:84–91, 2008.
- Swendsen, R. H. y Wang, J. S., Nonuniversal Critical Dynamics in Monte Carlo Simulations. *Phys. Rev. Letters* 58:86-88, 1987.
- Vrij, A., Mixtures of hard spheres in the Percus-Yevick approximation. Light scattering at finite angles. *J. Chem. Phys.* 71:3267-3270, 1979.
- Wang, H., Li, R., Tsai, C.-L., Tuning Parameter Selectors for the Smoothly Clipped Absolute Deviation Method. *Biometrika* 94:553-568, 2007.
- Xue, D. y Si, M., Bayesian Inference Approach to Particle Size Distribution Estimation in Ferrofluids. *IEEE Trans. Magnet.* 42:3657-3660, 2006.
- Yamakawa, H., Modern theory of polymer solutions. Harper & Row, 1971.