

COMPARACIÓN DE TÉCNICAS PARA EL CÁLCULO DEL PARÁMETRO DE REGULARIZACIÓN APLICADO AL PROBLEMA INVERSO DE DISPERSIÓN DE LUZ USANDO UN MODELO APROXIMADO

Fernando A. Otero^{a,b}, Guillermo E. Elicabe^b, and Gloria L. Frontini^{a,b}

^a*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*

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

Palabras Clave: Problema Inverso, Parámetro de Regularización, Distribución de Tamaño de Partículas.

Resumen. La caracterización de materiales compuestos por sistemas de partículas mediante técnicas de Dispersión de Luz estática (DLE) tiene grandes ventajas por su naturaleza no-invasiva, pero requiere resolver un problema inverso mal condicionado basado en algún modelo. Para resolver este problema inverso mal condicionado es necesario incluir información adicional a través de lo que se conoce como proceso de regularización. En este trabajo resolvemos el problema inverso de DLE empleando un método adaptado al problema basado en la denominada técnica de regularización de Tikhonov-Phillips aplicado sobre un modelo llamado Aproximación Local Monodispersa (ALM). Este método propuesto necesita para la obtención de buenos resultados, el cálculo de un valor adecuado del llamado parámetro o coeficiente de regularización λ . En este trabajo desarrollamos el cálculo de este parámetro de regularización mediante algunas técnicas estándar (Validación Cruzada Generalizada (VCG), método de la Curva L (CL) y el Principio de Discrepancia (PD)) y las aplicamos al problema mencionado donde el proceso de inversión emplea por razones computacionales, un modelo aproximado (ALM). El análisis realizado se divide en dos etapas. La primera supone el uso de mediciones generadas usando la ALM, mientras que en la segunda etapa se hace uso de un modelo más riguroso (Modelo de Mezclas Finitas (MMF)) para obtener datos más realistas y considerando ejemplos con distintos niveles de error de modelado.

1 INTRODUCCIÓN

La caracterización de materiales formados por partículas suspendidas o embebidas en un medio es de suma importancia en diversas aplicaciones industriales. En particular, la caracterización de estos materiales se puede realizar a través de la estimación de la denominada, Distribución de Tamaño de Partículas (DTP). Existen numerosas técnicas para la medición de la DTP, entre las cuales, sobresalen aquellas de naturaleza óptica, dado que permiten la realización de ensayos in situ no destructivos. Sin embargo, la estimación de la DTP mediante técnicas ópticas implica la medición de magnitudes indirectamente relacionadas con la DTP y conducen al planteo de un problema inverso mal condicionado. Los problemas inversos mal condicionados para ser resueltos requieren algún tipo de regularización, que es la transformación del problema original en otro de naturaleza más estable a través de la inclusión de información adicional. En este trabajo, se estudiará la técnica óptica de Dispersión de Luz Estática (DLE) que consiste en iluminar la muestra a analizar mediante luz láser y captar el haz dispersado a distintos ángulos mediante un arreglo de fotodetectores que registran valores proporcionales a la intensidad de luz. El problema inverso resultante es resuelto mediante un método iterativo basado en la denominada regularización de Tikhonov-Phillips y empleando un modelo aproximado que se describen brevemente en el marco teórico de la sección siguiente. Este esquema requiere del uso de un adecuado valor del llamado parámetro de regularización λ discutido también en el marco teórico. El principal objetivo de este trabajo es analizar distintos métodos para el cálculo de λ y su adecuación a este problema particular.

2 MARCO TEÓRICO

En esta sección se muestran algunos aspectos básicos del marco teórico en el que se fundamenta el trabajo. En la primera parte, se desarrolla brevemente una introducción a los modelos involucrados. En la segunda parte, se plantea una breve formulación del problema inverso en cuestión. En la tercera parte, se presenta el método empleado para resolver el problema inverso. En la cuarta parte se da una síntesis de la implicancia de una buena determinación del parámetro de regularización y los métodos empleados en este trabajo para su cálculo. Finalmente, en la quinta y última parte se plantea la consideración del error de modelado que luego será utilizado en el desarrollo del trabajo.

2.1 Modelos de DLE

Como se mencionó en la introducción, la DLE mide intensidades de luz dispersada, las cuales notaremos como I_s , generalmente expresadas en función de la magnitud del vector de dispersión de luz q . Los modelos vinculan estas intensidades con la DTP, magnitud que se denotará por $f(R)$, considerando que las partículas de los sistemas contemplados en este trabajo son esféricas y por lo tanto la DTP puede expresarse en función del radio R . En particular, se hará hincapié en sistemas que satisfagan las condiciones del régimen de Rayleigh-Debye-Gans (RDG) de acuerdo al cual, los índices de refracción del medio y de las partículas son muy similares, condición conocida como “bajo contraste”. En este trabajo, se hará referencia a dos de los posibles modelos, de variado nivel de complejidad, válidos bajo el régimen RDG: el Modelo de Mezclas Finitas (MMF) debido a Vrij (1978, 1979) y la Aproximación Local Monodispersa (ALM) creada por Pedersen (1993, 1994). El MMF presenta una solución de mayor rigurosidad que la ALM pero al mismo tiempo una complejidad computacional que la hace poco práctica para su utilización como modelo de

resolución del problema inverso. Por esta razón, el MMF será empleado únicamente para la simulación de mediciones de intensidad, en tanto que la ALM, al ser un modelo aproximado de mayor simplicidad matemática, será utilizado en la resolución del problema inverso. Por razones de limitación en la extensión del trabajo, el MMF no será desarrollado (ver Otero y col. (2009)). Respecto de la ALM, el modelo supone que las partículas se agrupan de acuerdo a sus tamaños y puede resumirse en las siguientes ecuaciones:

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

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 que tiende a la concentración de partículas η para concentraciones bajas, 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 que agrupa todos los factores de proporcionalidad existentes.

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

$$N_p (2\pi)^3 C(q) = 24p \left\{ \frac{(\alpha + \beta + \delta)}{u^2} \cos u - \frac{(\alpha + 2\beta + 4\delta)}{u^3} \sin u - \frac{2(\beta + 6\delta)}{u^4} \cos u + \frac{2\beta}{u^4} + \frac{24\delta}{u^5} \sin u + \frac{24\delta}{u^6} (\cos u - 1) \right\} \quad (3)$$

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

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

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

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

$$q = \frac{4\pi n_s}{\lambda} \sin(\theta/2). \quad (8)$$

En las Ecs. (8) y (9) n_s representa el índice de refracción del solvente; λ , la longitud de onda del haz incidente y θ , el denominado ángulo de dispersión de luz.

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

2.2 Formulación del problema inverso

El problema inverso considerado en este trabajo puede formularse como el de estimar la DTP $f(R)$ y otros parámetros en el proceso, a partir de las mediciones de intensidad de luz dispersada que notaremos como $I_\varepsilon(q)$, empleando el modelo ALM como modelo vinculante entre las mediciones de intensidad y estos parámetros a estimar. Matemáticamente, se expresa como una estimación por mínimos cuadrados regularizados de la forma del funcional:

$$\text{Min}_{f,p,K} \left\{ \|I_s(f, p, K, q) - I_\varepsilon(q)\|^2 + \lambda \|L_g(f)\|^2 \right\} \quad (10)$$

donde la intensidad de luz dispersada $I_s(f, p, K, q)$ se calcula mediante las Ecs. (1) a (9), λ es el llamado parámetro de regularización y $L_g(f)$ es un operador lineal aplicado a $f(R)$.

El primer sumando del funcional que es minimizado en la Ec. (10) constituye el denominado residuo mientras que el segundo es el término de regularización, por lo que como se ve en esta ecuación la minimización puede desdoblarse en una minimización de la norma residual y una minimización de la norma del término de regularización. Asimismo, el problema inverso de estimación de la DTP puede resolverse bajo dos criterios. En el primer criterio se supone que la DTP es representada por alguna determinada familia de distribuciones y se dice que el problema inverso es resuelto mediante una estimación paramétrica. En el segundo criterio, el utilizado en este trabajo, no se realiza suposición alguna del tipo de forma de la DTP y la estimación se denomina con forma libre.

2.3 Método iterativo basado en la regularización de Tikhonov-Phillips

Se hace uso del método desarrollado por [Frontini y Fernández Berdaguer \(2003\)](#) para la estimación de la DTP con forma libre. Este esquema utiliza el método de Tikhonov-Phillips para regularizar el problema lineal formulado para la distribución desconocida $f(R)$, al mismo tiempo que se ejecuta una optimización no-lineal de mínimos cuadrados, necesaria para estimar el parámetro p , que aparece en las Ecs. (1) a (6). Inicialmente los autores del método propusieron la técnica de Validación Cruzada Generalizada (VCG) para el cálculo del parámetro de regularización. Además, dado que valores negativos en la DTP no tienen 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 de la Ec.(1) $I_s(f, p, K, q)$ se lleva a la forma matricial $\mathbf{I}_s = \mathbf{A}(p, q)\mathbf{f}$ donde es importante señalar en este

punto que $\mathbf{A}(p, q)$ es una matriz que depende del valor del parámetro p 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 de modo directo en este proceso es absorbida por \mathbf{f} .

El procedimiento iterativo se describe a través de los siguientes pasos:

1. Elegir un valor inicial $p^{(0)}$ del parámetro p .
2. Desarrollar el problema lineal para el valor fijo $p^{(0)}$ y fijar el valor del parámetro de regularización γ de acuerdo a una determinada técnica (originalmente VCG). La correspondiente solución regularizada $\hat{\mathbf{f}}_\lambda$ minimiza el funcional de la Ec. (10) que resulta en:

$$\text{Min}_{\mathbf{f}} \left\| \mathbf{A}(p^{(0)})\mathbf{f} - \mathbf{I}_\varepsilon \right\|^2 + \lambda \left\| \mathbf{R}\mathbf{f} \right\|^2 \quad (11)$$

donde \mathbf{I}_ε es el vector con las mediciones ruidosas y \mathbf{R} es una matriz de regularización seleccionada que será definida en la sección 3.

3. Resolver, para el valor de λ seleccionado, el problema no-lineal de estimación de parámetros para obtener \hat{p} , un nuevo valor para el parámetro p , minimizando:

$$\Gamma_\lambda(p) = \left\| \mathbf{A}(p)\hat{\mathbf{f}}_\lambda(p) - \mathbf{I}_\varepsilon \right\|^2 + \lambda \left\| \mathbf{R}\hat{\mathbf{f}}_\lambda(p) \right\|^2 \quad (12)$$

donde $\hat{\mathbf{f}}_\lambda(p) = \left(\mathbf{A}^T(p)\mathbf{A}(p) + \lambda\mathbf{I} \right)^{-1} \mathbf{A}^T(p)\mathbf{I}_\varepsilon$

4. Repetir el paso 2 usando \hat{p} , y el paso 3, para hallar nuevos valores de \hat{p} 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:

$$\text{Min}_{\mathbf{f}} \left\{ \left\| \mathbf{A}(\hat{p})\mathbf{f} - \mathbf{I}_\varepsilon \right\|^2 + \lambda \left\| \mathbf{R}\mathbf{f} \right\|^2 \right\}; \text{ sujeto a } \mathbf{f} \geq 0$$

2.4 El parámetro de regularización y las técnicas para su cálculo

La regularización del problema inverso definido requiere necesariamente del conocimiento del valor del parámetro de regularización λ 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). 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.

Se han desarrollado diferentes técnicas para lograr una elección apropiada de λ . 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, sino sólo del nivel de ruido existente $|\varepsilon|$. Si además ocurre que depende de las mediciones, 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 y Fratta, 2004). Analizamos tres métodos a-posteriori de selección del parámetro de regularización:

El *método de validación cruzada generalizada* (o VCG) 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 VCG, la idea es minimizar una función $G(\lambda)$ similar a la de la norma de los residuos. Se pueden encontrar mayores detalles en el trabajo original de (Golub y col, 1979).

Un segundo método de selección del parámetro de regularización λ es el llamado *método de la curva L* (CL) que fue introducido por Miller (1970). La curva L está definida como un gráfico parametrizado de la norma de la solución regularizada versus su correspondiente norma residual 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 errores de perturbación. 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.

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

2.5 Inclusión de error de modelado

Se ha mencionado que en este trabajo se hace uso de un modelo aproximado, la ALM. El uso de tal modelo obliga para determinados ejemplos de sistemas con mayor grado de polidispersidad y concentración a la estimación de un error de modelo, en particular cuando se emplea el PD para el cálculo del parámetro de regularización. Originalmente y para casos en

los que el error de modelo es despreciable puede considerarse a las mediciones como

$$I_{\varepsilon} = I_s(P) + \varepsilon \quad (13)$$

donde $I_s(P)$ son las mediciones generadas con la ALM, ε es un ruido normal aditivo y P un conjunto de parámetros del modelo.

Sin embargo, cuando los errores de modelado no son despreciables entonces aproximamos las mediciones como

$$I_{\varepsilon} = I_s(P) + E(P) + \varepsilon \quad (14)$$

donde $E(P)$ corresponde ahora a los errores entre la ALM y el MMF nuevamente para algún conjunto de parámetros de modelo P , donde en el vector de parámetros del MMF la concentración de partículas η es igualada al parámetro efectivo p considerando como si se tratara de casos de concentración baja. La selección de P se realiza en base a estimaciones previas como resultados por ejemplo de una optimización paramétrica por mínimos cuadrados (Otero y col. (2010)).

3 DESARROLLO

El análisis que se lleva a cabo se realiza en base a mediciones de DLE para una DTP que se ha supuesto bien representada por una función log-normal de parámetros \bar{R} y σ . El trabajo ha sido desarrollado en dos etapas considerando los dos modelos propuestos para la generación de las mediciones simuladas de intensidad de luz dispersada. En ambas etapas se consideraron tres niveles de ruido en las mediciones: sin ruido y con ruidos normales aditivos de desviación estándar σ_{ε} de 0.1% y 1% del valor medio de las mediciones y se analizaron distintos valores de polidispersidad, esta última magnitud es directamente proporcional al valor de desviación estándar σ de la DTP o en general al cociente σ/\bar{R} y es de suma importancia para determinar qué tan buena aproximación del MMF resulta la ALM ya que a medida que el sistema aumenta su polidispersidad, la ALM va aumentando su error de modelo al igual que al aumentar la concentración de partículas η .

3.1 Primera etapa

Como primera etapa, se emplearon mediciones generadas mediante la ALM y se evaluó el método iterativo basado en la regularización de Tikhonov-Phillips en su versión original empleando VCG como técnica para el cálculo de λ . 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 VCG 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 como

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} 1000 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -2 & 1 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & -2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 1000 \end{bmatrix}$$

donde a la matriz correspondiente al operador de derivada segunda original 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 VCG como puede observarse en la distribución recuperada de la Fig. 1 para un sistema con DTP log-normal de parámetros $\bar{R} = 210.3\text{nm}$ y $\sigma = 68.185\text{nm}$ y parámetro efectivo $p = 0.3$. Es de destacar que el método tiene una convergencia en unos pocos pasos como se ve en la Tabla 1.

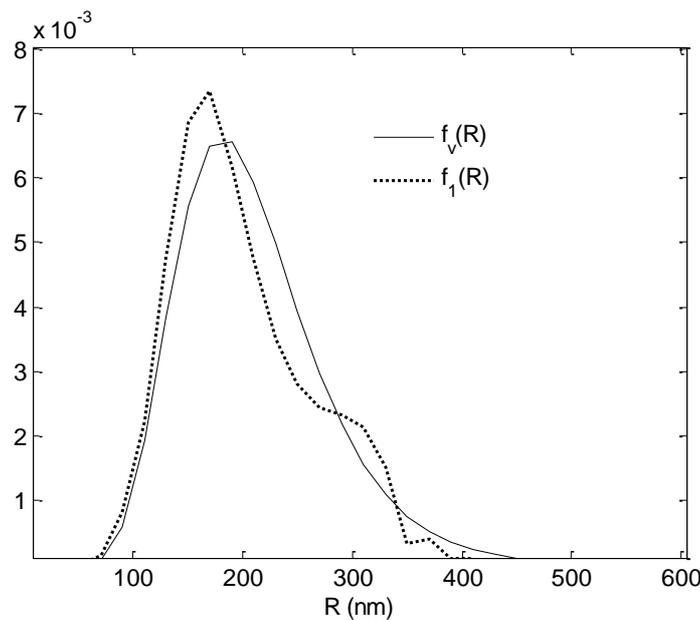


Figura 1: Distribución por estimación de forma libre ($\mathbf{f}_1(R)$) y original ($\mathbf{f}_v(R)$) usando VCG y Tikhonov generalizado con restricción de positividad, a partir de mediciones ruidosas con $\sigma_{\mathbf{e}} = 1\% \bar{I}_s$

Iteración	1	2	3	4	5	6
λ	326.25	3.302E7	8.062E7	1.705E13	1.106E19	1.106E19
p	0.45	0.38	0.36	0.35	0.30	0.30

Tabla 1: Valores estimados para el parámetro de regularización y el parámetro p correspondientes a la estimación de la Fig. 1.

3.2 Segunda etapa

En una segunda etapa, se emplean mediciones simuladas provenientes del MMF para analizar casos más realistas. La discretización de la DTP resulta ser particularmente importante para la obtención de resultados razonables. Se observó que empleando 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) empleando VCG muestran que para los casos de menor concentración y polidispersidad (casos donde el nivel de error de modelado es prácticamente despreciable), la forma de la DTP verdadera ha podido ser recuperada correctamente obteniendo valores de media y varianza muy similares a los reales (Fig. 2 y Tabla 2).

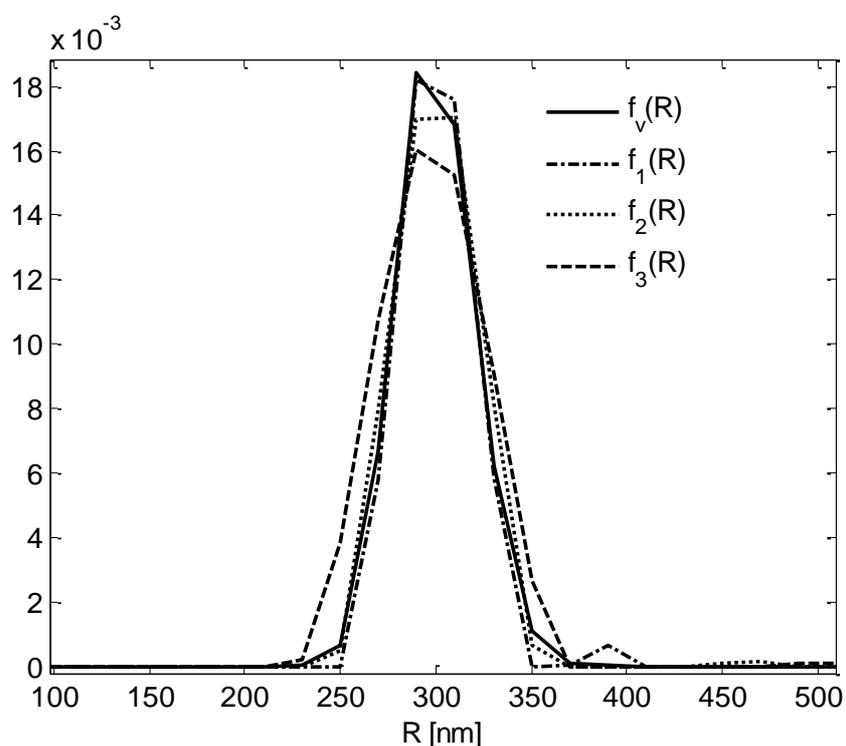


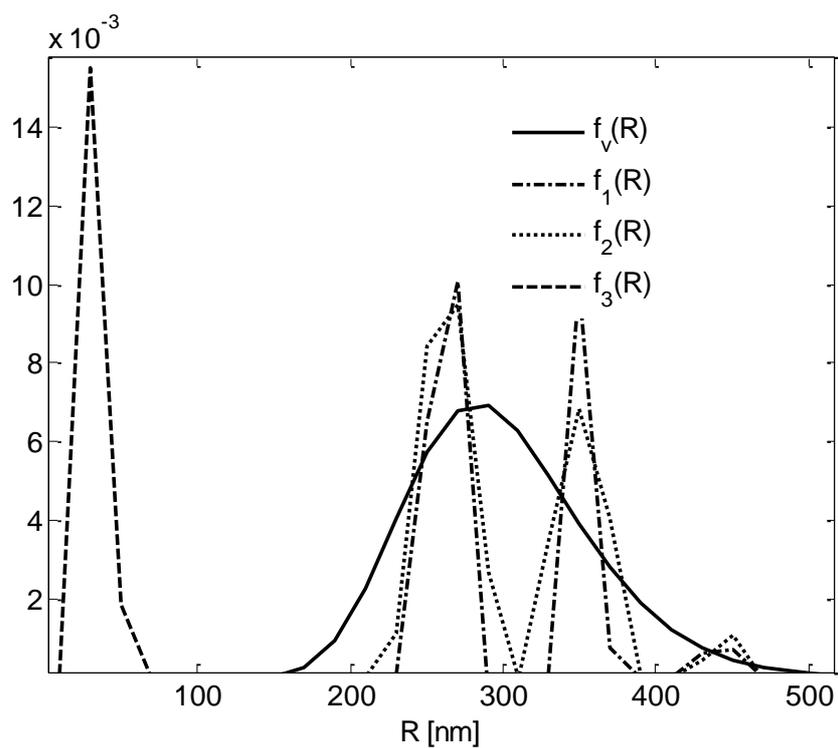
Figura 2: $\mathbf{f}_1(R)$, $\mathbf{f}_2(R)$, $\mathbf{f}_3(R)$: Distribuciones recuperadas a partir de mediciones $I_{\mathcal{E}}$ sin ruido y con ruidos de 0,1% y 1%, respectivamente empleando VCG ; $\mathbf{f}_v(R)$: DTP real con $\bar{R} = 300$ nm y $\sigma = 20$ nm y concentración $\eta = 0.01$

	$\mathbf{f}_v(R)$	$\mathbf{f}_1(R)$	$\mathbf{f}_2(R)$	$\mathbf{f}_3(R)$
\bar{R} [nm]	300	301.7492	299.9971	301.4226
σ [nm]	20	22.2773	20.0206	31.5892
p	0.01	0.01	0.01	0.01
λ	-	2.65E11	3.027E13	3.39E14

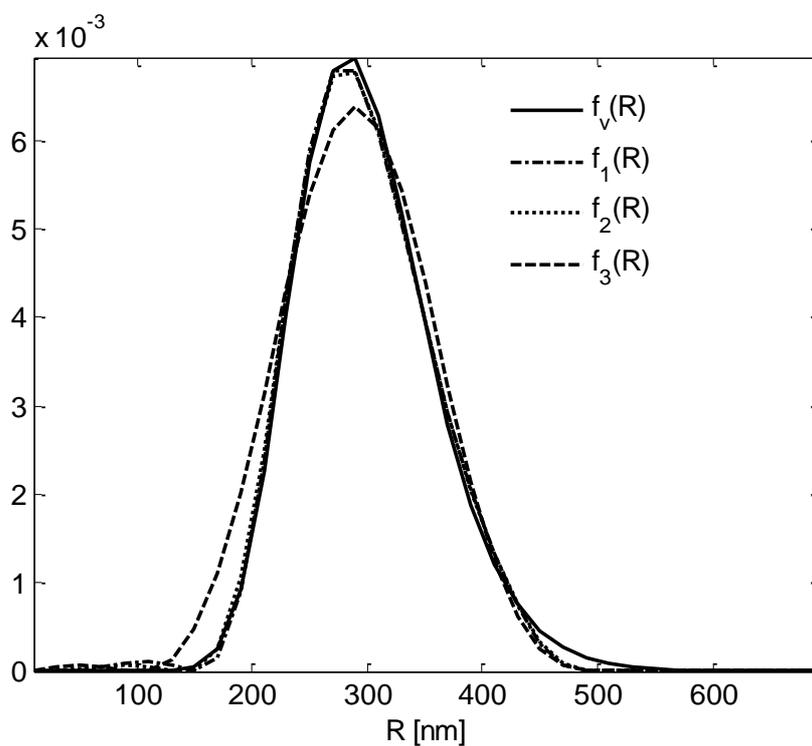
Tabla 2: Parámetros estimados correspondientes a las distribuciones de la Fig. 2.

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. Las estimaciones de radio medio y varianza siguen siendo satisfactorias. 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. 3a) si bien en algunos casos los resultados de radio medio y varianza son cercanos a los verdaderos (Tabla 3a). Una de las posibles limitaciones en el uso de VCG puede deberse al hecho de que en estas mediciones simuladas no se cumple con la hipótesis de ruido de tipo normal considerada en el desarrollo teórico de este método (Otero y col., 2008). Asimismo, Wang y col. (2007) observaron que la técnica de VCG tiende a realizar un sobreajuste de los datos y por lo tanto, no resulta particularmente recomendable para análisis con significativos errores de modelo.

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. 3b con una buena estimación de los parámetros (Tabla 3b) 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.



(a)



(b)

Figura 3: $f_1(R)$, $f_2(R)$, $f_3(R)$: Distribuciones recuperadas empleando (a) VCG y (b) Curva L a partir de mediciones $I_{\mathcal{E}}$ sin ruido y con ruidos de 0,1% y 1%, respectivamente ; $f_v(R)$: DTP real con $\bar{R}=300$ nm, $\sigma=60$ nm y $\eta=0.1$

	$\mathbf{f}_v(R)$	$\mathbf{f}_1(R)$	$\mathbf{f}_2(R)$	$\mathbf{f}_3(R)$
\bar{R} [nm]	300	304.2966	303.9901	33.5564
σ [nm]	60	54.4263	54.8421	21.2803
p	0.1	0.1	0.1	0.11
λ	-	4.66E14	5.88E15	7.11E16

Tabla 3a: Parámetros estimados correspondientes a las distribuciones de la Fig. 3a

	$\mathbf{f}_v(R)$	$\mathbf{f}_1(R)$	$\mathbf{f}_2(R)$	$\mathbf{f}_3(R)$
\bar{R} [nm]	300	297.0796	296.7578	291.5843
σ [nm]	60	59.4211	59.4878	64.2896
p	0.1	0.09	0.09	0.09
λ	-	5.75E16	6.45E17	8.12E18

Tabla 3b: Parámetros estimados correspondientes a las distribuciones de la Fig. 3b

Para el análisis de distribuciones con un mayor grado de polidispersidad tanto el enfoque de forma libre empleando VCG como empleando curva L no permiten obtener 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 a la verdadera, por lo que se observan 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 de acuerdo a lo visto en la sección 2.5) con lo que se obtienen mejores resultados en estos casos. Un ejemplo se muestra en la Fig. 4. En la Tabla 4 puede observarse como los parámetros estadísticos de la DTP recuperada, radio medio y desviación estándar, resultan notoriamente mejores empleando PD respecto de aquéllos obtenidos mediante VCG y CL. Como puede observarse, el valor incrementado del parámetro de regularización que resulta de aplicar la técnica del principio de discrepancia genera una adecuada estimación de la DTP.

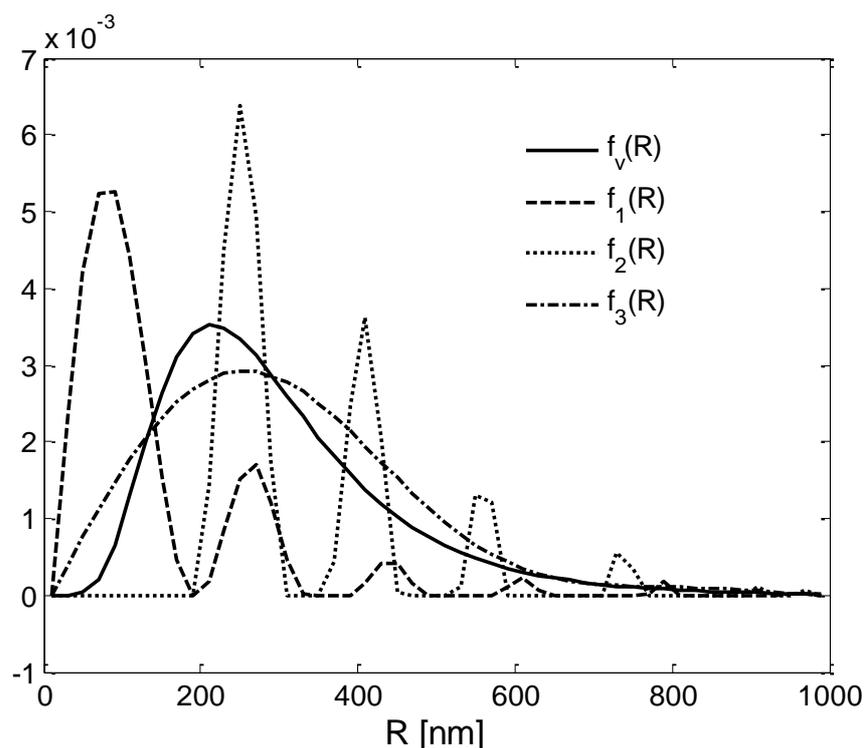


Figura 4: $\mathbf{f}_1(R)$, $\mathbf{f}_2(R)$, $\mathbf{f}_3(R)$: Distribuciones recuperadas mediante VCG, el método de la curva L y el principio de discrepancia, respectivamente a partir de mediciones con ruido del 1%;
 $\mathbf{f}_v(R)$: DTP real con $\bar{R}=300\text{nm}$, $\sigma=150\text{ nm}$ y $\eta=0.01$

	$\mathbf{f}_v(R)$	$\mathbf{f}_1(R)$	$\mathbf{f}_2(R)$	$\mathbf{f}_3(R)$
\bar{R} [nm]	300	140.9777	121.7743	337.5877
σ [nm]	150	129.9603	305.3192	156.1985
P	0.01	0.01	0.01	0.01
λ	-	1.19E20	2.56E22	4.32E25

Tabla 4. Parámetros estimados correspondientes a las distribuciones de la Fig. 4

4 CONCLUSIONES

En este trabajo se ha estudiado el funcionamiento de un método iterativo basado en la regularización de Tikhonov-Phillips empleando tres métodos para el cálculo del parámetro de regularización λ para resolver el problema de estimar la DTP empleando mediciones de dispersión de luz. Se ha concluido que el método de Validación Cruzada Generalizada (VCG) originalmente propuesto en la formulación de [Frontini y Fernández Berdaguer \(2003\)](#) es eficiente para los casos en que los sistemas de partículas son cuasi-monodispersos o de concentración muy baja, o diluidos donde el error de modelado es despreciable. Para casos con un grado un poco mayor de polidispersidad ($\sigma/\bar{R} \approx 1/5$) y hasta concentraciones de $\eta \approx 0.15$ el denominado método de la curva L ofrece una alternativa que brinda soluciones

adecuadas. Para importantes polidispersidades ($\sigma/\bar{R} \approx 1/2$), el uso del Principio de Discrepancia con una estimación de error de acuerdo a la Ec.(14) da los mejores resultados.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo recibido del Departamento de Matemática de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata y del CONICET

REFERENCIAS

- Frontini, G. y Fernández Berdaguer, E., Inversion of Elastic Light Scattering measurements to determine Refractive Index and Particle Size Distribution of Polymeric Emulsions. *Inverse Problems in Eng.*, 11:329, 2003.
- Golub, G. H., Heath, M. y Whaba, G., Generalized Cross-Validation as a Method for Choosing a Good Ridge Parameter. *Technometrics* 21:2, 1979.
- Miller, K., Least squares methods for ill-posed problems with a prescribed bound. *SIAM J., Math. Anal.* 1:52-74, 1970.
- Morozov, V. A., On the solution of functional equations by the method of regularization. *Soviet Math Dokl.* 7:414-417, 1966.
- Otero, F., Frontini, G., Soulé, E. y Elicabe, G., Estimación de la distribución de tamaños de partículas poliméricas embebidas en una matriz de polímero. *Mecánica Computacional*, 27: 2817-2827, 2008.
- Otero, F., Frontini, G. y Elicabe, G.: Inversión de Mediciones Experimentales de Dispersión de Luz mediante el Modelo de "Hard Spheres". *Mecánica Computacional*, 28:2733-2744, 2009.
- Otero, F.A., Frontini, G. L. y Elicabe, G. E.: 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.
- Santamarina, J. C. y Fratta, D., *Discrete Signals and Inverse Problems. An Introduction to Engineers and Scientists*, John Wiley and Sons, 2004.
- Thompson, A. M., Brown, J. C., Kay, J. K. y Titterington, D. M., A study of methods for choosing the smoothing parameter in image restoration by regularization. *IEEE Trans Pattern Anal. Machine Intell.* 13:3326-3339, 1991.
- Vrij, A., Light Scattering in 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.
- Wang, H., Li, R. y Tsai C.-L., Tuning Parameter Selectors for the Smoothly Clipped Absolute Deviation Method, *Biometrika* 94:553-568, 2007.