

## INVERSIÓN DE MEDICIONES EXPERIMENTALES DE DISPERSIÓN DE LUZ MEDIANTE EL MODELO DE “HARD SPHERES” PARA LA CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS POLIMÉRICOS

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

<sup>a</sup>*Instituto de Investigación en Ciencia y Tecnología de Materiales, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y Universidad Nacional de Mar del Plata, Juan B. Justo 4302, 7600 Mar del Plata, Argentina, [foterovega@fi.mdp.edu.ar](mailto:foterovega@fi.mdp.edu.ar), [gfrontin@fi.mdp.edu.ar](mailto:gfrontin@fi.mdp.edu.ar), [elicabe@fi.mdp.edu.ar](mailto:elicabe@fi.mdp.edu.ar), <http://www.intema.gov.ar>*

<sup>b</sup>*Departamento de Matemática, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata, Juan B. Justo 4302, 7600 Mar del Plata, Argentina, <http://www.fi.mdp.edu.ar>*

**Palabras Clave:** Análisis Inverso, Sistemas de Partículas, Distribución de Tamaño de Partículas, Estimación Paramétrica.

**Resumen.** En este trabajo resolvemos el problema inverso de estimar la Distribución de Tamaños de Partículas (DTP) y concentración de partículas de distintas muestras experimentales de sistemas poliméricos a partir de mediciones de dispersión de luz estática (DLE). A diferencia de trabajos anteriores, en el presente trabajo empleamos un modelo de solución analítica (Vrij, 1979) para partículas esféricas representadas mediante las denominadas “hard spheres”. El uso de este modelo no-lineal se justifica por dos razones distintas: en primer lugar, por las características de los sistemas analizados; en los mismos, las partículas esféricas poseen una zona de depleción adyacente responsable de que las mismas exhiban un comportamiento similar al de esferas con un radio de interacción mayor al verdadero, efecto considerado por las “hard spheres” del modelo empleado. En segundo lugar, este modelo permite –a diferencia del modelo de aproximación local monodispersa (Pedersen, 1994)– el cálculo directo e independiente de la fracción de volumen de partículas asociada a la concentración del sistema.

La inversión de datos es resuelta mediante un esquema de optimización paramétrica no-lineal. Dos de los parámetros calculados ( $g$  y  $R_0$ ) corresponden a los usados por la denominada función log-normal para describir la DTP buscada; un tercer parámetro  $h$  corresponde a la fracción de volumen de partículas que corresponde a un parámetro real del sistema; el cuarto parámetro estimado  $C$  es el cociente entre radios de las “hard spheres” y de las partículas esféricas reales y el último parámetro  $K$  proporcional a la diferencia de longitud de scattering  $\Delta r$  entre el medio y las partículas. Los resultados obtenidos son comparados con los hallados en un trabajo anterior tomados como referencia (Soulé y Elicabe, 2008). Se emplea asimismo, un esquema de Monte Carlo para establecer los errores en los parámetros estimados en cada caso.

## 1 INTRODUCCIÓN

Materiales formados por partículas suspendidas en un líquido aparecen en aplicaciones industriales diversas. Estos sistemas de partículas se caracterizan mediante el conocimiento de la Distribución del Tamaño de Partículas (DTP) y la concentración volumétrica de estas últimas en la muestra. Se han realizado exitosamente mediciones desde 50 nm hasta varios micrómetros usando Dispersión de Luz Estática (DLE). Mediante esta técnica se registran mediciones de luz dispersada a varios ángulos. La interpretación de estos datos requiere modelos de diversa complejidad de acuerdo a las características de la muestra, tales como su concentración y polidispersidad, para luego recuperar parámetros asociados a la DTP y concentración del sistema. El modelo más simple inferido es el obtenido bajo el denominado régimen de Mie, el cual supone una dispersión de luz simple e independiente producto de un sistema diluido (van de Hulst, 1981; Bohren and Fuman, 1983). Sin embargo, en los casos donde la concentración de partículas es alta, debe considerarse el problema de dispersión de luz múltiple y dependiente y resulta necesario el uso de modelos de mayor complejidad (Bertram, 1996; Hobbie and Sung, 1996; Schnablegger and Glatter, 1995). Se ha observado en trabajos anteriores (Pedersen, 1994; Soulé and Elicabe, 2008; Otero et al., 2008) que empleando un modelo de aproximación local monodispersa (ALM) que toma en cuenta los efectos de interferencia entre las partículas pero simplifica los cálculos considerando una correlación espacial de partículas de acuerdo a sus tamaños, es posible recuperar satisfactoriamente la DTP. Sin embargo, el uso de este modelo supone la estimación de un parámetro adicional  $p$  de fracción de volumen aparente que no posee significado físico. Como consecuencia, la concentración de partículas no puede ser hallada, al menos en una medición en escala relativa como ocurre experimentalmente.

En particular, en los casos en que las partículas pueden ser modeladas como esferas rodeadas por una zona de depleción adyacente, es posible plantear un modelo para partículas concentradas suponiendo que las mismas pueden describirse mediante las llamadas “hard spheres”. Entonces, empleando la aproximación de Percus-Yevick puede obtenerse una solución analítica exacta como las dadas por Vrij (1979) y por Blum and Stell (1979). Además dado que en este modelo existe una dependencia no lineal entre las magnitudes medidas y los parámetros buscados, esto permite hallar tanto la distribución de las partículas esféricas en función del radio como el número de partículas por unidad de volumen de modo independiente.

El análisis de las muestras experimentales de poli-isobutileno (PIB) en metacrilato de isobornilo (IBoMA) mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) indica que en principio sería adecuado aplicar el modelo de “hard spheres” (MHS) en este caso. Esto se debe a que en el mecanismo de generación de estas muestras aparece una zona de gradiente de difusión de partículas que se asemeja a la mencionada zona de depleción del modelo.

El propósito de este trabajo es resolver el problema inverso de obtener parámetros de la DTP y la concentración de partículas del sistema tras aplicar el MHS a las mediciones experimentales realizadas y comparar dichos resultados con los obtenidos empleando el modelo ALM y mediante MEB.

## 2 DESARROLLO

### 2.1 El modelo de “Hard Spheres”

La sección cruzada diferencial de scattering (SCDS) por unidad de volumen es un parámetro físico del sistema de partículas proporcional a las intensidades de luz dispersadas (o espectro

de luz dispersada)  $I_s$  de acuerdo a:

$$\frac{d \Sigma(q)}{d\Omega} = \frac{I_s(q)A_d}{E_0^2 (A_d / D^2)} = K_i I_s(q) \quad (1)$$

donde  $E_0$  es la magnitud del campo eléctrico incidente,  $D$  es la distancia de la muestra al detector,  $A_d$  es el área del detector y  $K_i$  es la constante de instrumental que engloba todos los parámetros, mientras que la variable  $q$  hace referencia al módulo del vector de dispersión de luz calculado por

$$q = \frac{4\pi n_m}{I_0} \sin \frac{\mathbf{q}}{2} \quad (2)$$

donde  $n_m$  es el índice de refracción del solvente,  $I_0$  es la longitud de onda de la luz incidente y  $\mathbf{q}$  es el ángulo de dispersión de luz.

La intensidad de luz dispersada  $I^{Vrij}$ , dada una mezcla de partículas esféricas de diferentes tamaños, será proporcional a la solución completa para la sección cruzada diferencial de scattering bajo la aproximación P-Y empleando "hard spheres". Esta última puede expresarse mediante el modelo de Vrij como:

$$\frac{d \Sigma(q)}{d\Omega} = -D(q)\Delta(q)^{-1} \quad (3)$$

donde

$$\begin{aligned} -\frac{\mathbf{p}}{6} (1 - \langle d^3 \rangle)^4 D(q) &= \langle b(q)^2 \rangle T_1 T_1^* + \langle d^6 \mathbf{f}^2 \rangle T_2 T_2^* \\ &+ 9 \langle d^4 \mathbf{y}^2 \rangle T_3 T_3^* + \langle b(q) d^3 \mathbf{f} \rangle (T_1 T_2^* + T_1^* T_2) \\ &+ 3 \langle b(q) d^2 \mathbf{y} \rangle (T_1 T_3^* + T_1^* T_3) \\ &+ 3 \langle d^5 \mathbf{f} \mathbf{y} \rangle (T_2 T_3^* + T_2^* T_3) \end{aligned} \quad (4)$$

y

$$\Delta(q) = \frac{1}{(1 - \langle d^3 \rangle)^4} (F_{11} F_{22} - F_{12} F_{21}) (F_{11}^* F_{22}^* - F_{12}^* F_{21}^*) \quad (5)$$

con

$$\begin{aligned} T_1(q) &= F_{11} F_{22} - F_{12} F_{21} \\ T_2(q) &= F_{21} \langle db(q) e^{i\mathbf{x}} \rangle - F_{12} \langle b(q) e^{i\mathbf{x}} \rangle \\ T_3(q) &= F_{12} \langle b(q) e^{i\mathbf{x}} \rangle - F_{11} \langle db(q) e^{i\mathbf{x}} \rangle \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} F_{11}(q) &= 1 - \langle d^3 \rangle + \langle d^3 \mathbf{f} e^{i\mathbf{x}} \rangle \\ F_{12}(q) &= \langle d^4 \mathbf{f} e^{i\mathbf{x}} \rangle \\ F_{22}(q) &= 1 - \langle d^3 \rangle + 3 \langle d^3 \mathbf{y} e^{i\mathbf{x}} \rangle \\ F_{21}(q) &= \frac{1}{2} (1 - \langle d^3 \rangle) [q - 3 \langle d^2 \rangle + 3 \langle d^3 \mathbf{y} e^{i\mathbf{x}} \rangle] \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned}
 d &= 2R_{hs} \\
 X &= qR_{hs} \\
 y &= \frac{\sin X}{X} \\
 f &= \frac{3}{X^3} (\sin X - X \cos X),
 \end{aligned} \tag{8}$$

$$b(q) = \Delta r \left( \frac{4p}{3} R^3 \right) \left[ \frac{3}{(qR)^3} (\sin qR - qR \cos qR) \right], \tag{9}$$

Los corchetes usados en el caso general indican que

$$\langle A_1 A_2 \dots A_n \rangle = \frac{p}{6} \sum_{k=1}^M Np^{(k)} A_1^{(k)} A_2^{(k)} \dots A_n^{(k)}$$

donde  $A_j^{(k)}$  es el valor de la función  $A_j$  evaluada para el tamaño de las partículas de tipo  $k$ , con  $Np^{(k)}$  es la densidad del número de partículas de tipo  $k$  y  $M$  es el número de distintos tipos de partículas en la muestra.  $\Delta r$  es la diferencia de densidades de longitud de scattering entre medio y partículas. Por otro lado  $R^{(k)}$  y  $R_{hs}^{(k)}$  hacen referencia respectivamente a los radios de las partículas y a los radios de las “hard spheres” correspondientes a las de tipo  $k$  donde típicamente  $R^{(k)} < R_{hs}^{(k)}$  debido a que el modelo considera que la interacción de las partículas está dado por esferas de mayor tamaño, justamente las “hard spheres”, las cuales son generalmente relacionadas a los radios propios de las partículas mediante  $R_{hs}^{(k)} = C \Delta R$  o bien  $R_{hs}^{(k)} = R^{(k)} + \Delta R$ . Es importante señalar que para el cálculo del llamado factor de forma  $b(q)$  se usa sin embargo, como se ve en la ec. (9), el valor verdadero de los radios correspondientes a los distintos tipos presentes en la muestra. A partir de los parámetros y variables mencionados puede calcularse la fracción de volumen de las partículas de acuerdo a:

$$h = \frac{4p}{3} \sum_{k=1}^M Np^{(k)} (R^{(k)})^3. \tag{10}$$

De modo análogo, reemplazando  $R^{(k)}$  por  $R_{hs}^{(k)}$  en la ec. (10) puede obtenerse  $h_{hs}$ , esto es la fracción de volumen de las “hard spheres”.

## 2.2 Análisis Inverso

El análisis inverso del espectro de dispersión de luz es realizado mediante un esquema de optimización paramétrica no-lineal para estimar la DTP y la concentración de partículas del sistema. Se considera que la DTP puede ser bien descripta por la función log-normal calculada a partir de la estimación de dos parámetros  $g$  y  $R_0$  de acuerdo a la ec.(11). La concentración de partículas  $h$  es un parámetro que afecta de manera no-lineal al modelo y puede entonces estimarse independientemente.

$$f(R) = \frac{(g/p)^{1/2}}{R} e^{-g[\log(R/R_0)]^2} \tag{11}$$

Además son estimados un parámetro  $C$  correspondiente al cociente entre el radio de interacción de las esferas del modelo y el radio verdadero de las partículas. Es importante destacar que también se utilizó en lugar de  $C$ , un parámetro de ajuste  $\Delta R$  como se vio en la sección anterior, pero al obtener peores ajustes a las mediciones experimentales su uso fue descartado. El último parámetro  $K$  es usado para ajustar las amplitudes del modelo a las de los datos experimentales y que es el cociente entre el cuadrado de la diferencia de longitud de scattering  $\Delta r$  entre partículas y medio y la constante de instrumental de la ec.(1) de acuerdo a:

$$K = \frac{\Delta r^2}{K_i} \quad (12)$$

Si bien en principio es posible obtener  $\Delta r$  de la ec.(14) esto en la práctica no ha sido posible debido a que las diferencias en los arreglos experimentales para cada muestra, no puede hallarse un  $K_i$  de referencia.

Dado que la idea fundamental del análisis ha sido evaluar el uso del modelo para sistemas poliméricos del tipo empleado, se pretende hallar un óptimo global dentro de todo el espacio de parámetros y sin usar mayor información a priori. No obstante, los valores de los parámetros se ven acotados por limitaciones físicas del problema que llevan a plantear una optimización bajo restricciones. En particular la concentración de partículas en el volumen es  $0 < h < 1$  y un límite dado por el rango de radios de las partículas y el propio método de DLE entre aproximadamente 0.05 y 1 micrones. Tampoco tiene sentido considerar desviaciones menores a un décimo de la discretización en  $\Delta R$  ni considerar  $C$  menores a la unidad.

Siguiendo las consideraciones mencionadas se resolvió el problema mediante un esquema de minimizaciones sucesivas e iterativas para  $N$  condiciones iniciales para cada parámetro distribuidas uniformemente en el espacio de parámetros. La primera minimización no-lineal de la ec.(13) se efectúa siguiendo el algoritmo de Nelder-Mead.

$$\underset{g, R_0, h, C}{\text{Min}} \left\| I_n^{Vrij}(q, h, g, C, R_0) - I_n^{Exp}(q) \right\|^2 \quad (13)$$

En la misma se plantea un problema de mínimos cuadrados contrastando las mediciones experimentales normalizadas  $I_n^{Exp}$  con respecto a las del modelo  $I_n^{Vrij}$  para  $K=1$ . El uso de mediciones normalizadas inicialmente supone dos ventajas. En primer lugar, se estima un parámetro menos ( $K$ ) con lo que el problema de optimización se simplifica y en segundo lugar, reduce el número de condiciones iniciales de  $N^5$  a  $N^4$  reduciendo el costo computacional. Esto es asimismo posible por el hecho de que  $K$  sólo afecta la magnitud de las intensidades generadas por el modelo.

La segunda optimización de la ec.(15) emplea ahora las mediciones experimentales en escala absoluta bajo el esquema de Levenberg-Marquardt donde el valor de  $K$  inicial para cada condición inicial es obtenido como

$$K = \frac{\left\| I^{Exp}(q) \right\|}{\left\| I_n^{Vrij}(q, h, g, C, R_0) \right\|} \quad (14)$$

donde los parámetros hallados en la ec.(13) para cada condición inicial son usados en ambas ecs. (14) y (15). Luego los residuos de los valores de los parámetros hallados para cada condición inicial son comparados, descartándose los de mayor residuo de acuerdo a un criterio de selección respecto del residuo mínimo hallado. El último paso es un algoritmo de búsqueda

lineal en el entorno de los valores de parámetros seleccionados. El valor considerado óptimo es el de menor residuo final obtenido.

$$\underset{g, R_0, h, C, K}{Min} \left\| I^{Vrij}(q, h, g, R_0, C, K) - I^{Exp}(q) \right\|^2 \quad (15)$$

### 2.3 Análisis de Monte Carlo

Los errores asociados a la estimación de cada parámetro han sido calculados empleando un análisis de Monte Carlo realizando 50 simulaciones de mediciones ruidosas para cada muestra experimental partiendo de los resultados experimentales como condiciones iniciales. Estas simulaciones se generaron a partir del MHS 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 1. Los valores observados en esta tabla son en todos los casos relativos a las intensidades de ajuste del modelo.

Muestra	Dispersión Ruido	Pico Ruido
50PIB025	0.0219	0.0791
50PIB025_replica	0.0237	0.0730
50PIB5	0.0298	0.1459

Tabla 1: Nivel de ruido en las mediciones experimentales.

## 3 RESULTADOS OBTENIDOS

### 3.1 Estimación Paramétrica a partir 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 se muestran los parámetros estimados  $R_0$  y  $g$  de la distribución log-normal de la ec.(11), junto a la fracción de volumen de partículas  $h$ , el cociente de radios  $C$  y la constante de proporcionalidad  $K$ . 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 figura 1

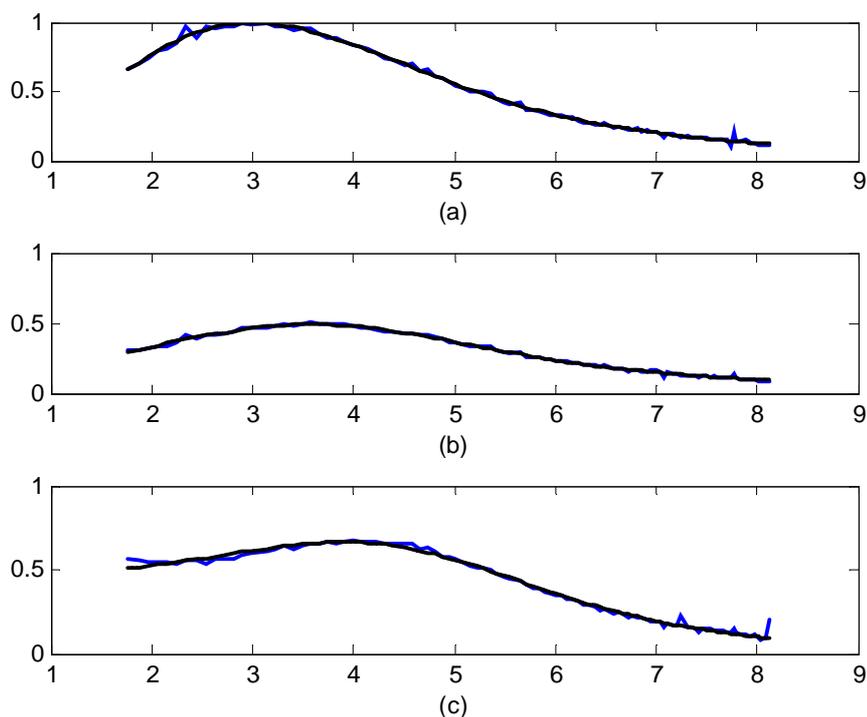


Figura 1. Ajustes del modelo a las mediciones experimentales. para (a) 50PIB25 (b) 50PIB25 replica (c) 50PIB5

Muestra	Ro[ $\mu\text{m}$ ]	g[1/micrones ]	$h$	C	K	$h/s$	Residuo
50PIB025	0.1730	2.3022	0.0420	2.2125	12.7050	0.455	0.0252
50PIB025_replica	0.1915	3.3058	0.0339	2.1289	11.6516	0.3271	0.0081
50PIB5	0.3333	9.0388	0.0743	1.3662	8.2210	0.1895	0.0338

Tabla 2: Parámetros estimados en las mediciones experimentales.

### 3.2 Estimación Paramétrica a partir de mediciones ruidosas simuladas

En todos los casos los parámetros estimados a partir de datos experimentales se encuentran dentro de los errores del análisis de Monte Carlo. En las tablas 3, 4 y 5 se muestran los valores medios de estas estimaciones con un error del doble de la desviación estándar estimada.

Para las muestras de 50PIB25 originales se recuperaron DTPs con variaciones en su radio medio de hasta un 8% y dispersiones que varían menos del 15%. Como consecuencia, las distribuciones recuperadas presentan formas como las que puede observarse en los gráficos de barras de error de la figura 2. Por otro lado, la fracción volumétrica estimada varía cerca del 40% mientras las estimaciones de C varían alrededor del 20%.

50PIB025	Rm[ $\mu\text{m}$ ]	$s$ [ $\mu\text{m}$ ]	$h$	C	K
Estimaciones	0.1957 $\pm$ 0.0132	0.0954 $\pm$ 0.0058	0.0423 $\pm$ 0.0154	2.2109 $\pm$ 0.2826	12.7330 $\pm$ 1.8578

Tabla 3: Rango de valores de parámetros estimados en las simulaciones ruidosas para 50PIB25

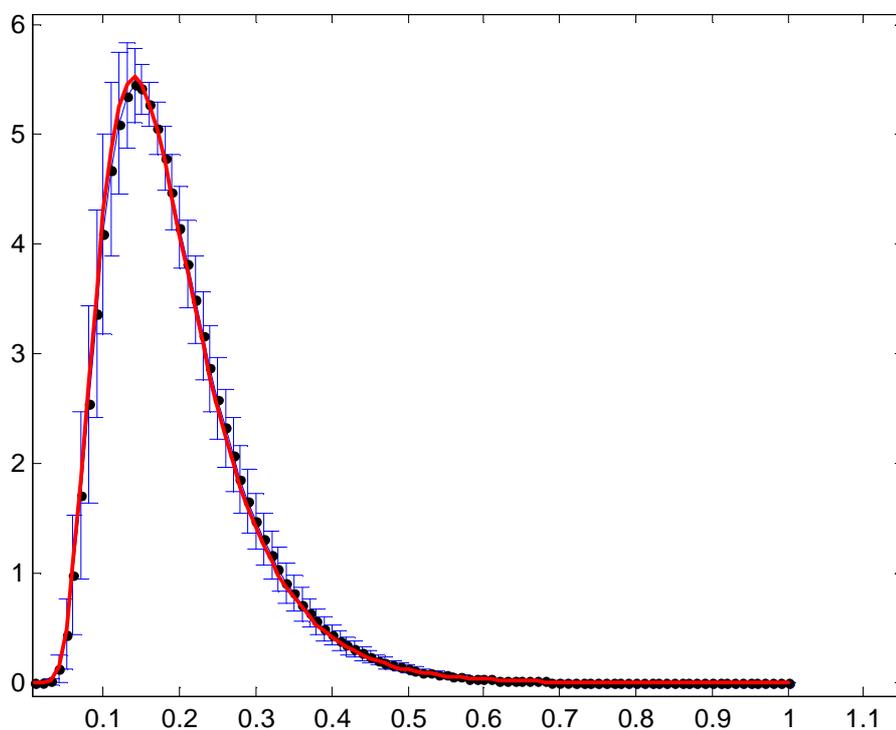


Figura 2. Gráfico de barras de error de 2s para las DTPs recuperadas de las simulaciones ruidosas de 50PIB25. En rojo, la distribución obtenida con los datos experimentales, en línea punteada distribución media obtenida usando las simulaciones.

Para las muestras de 50PIB25 replicadas las distribuciones recuperadas poseen variaciones en su radio medio de apenas un 4% y dispersiones similares que varían alrededor del 3.55%. Nuevamente, el análisis de errores indica que el mayor parámetro que se ve afectado es el de la fracción de partículas estimada, con un error del orden del 18% mientras que las estimaciones de C varían alrededor del 6%.

50PIB025_replica	Rm[ $\mu\text{m}$ ]	$s$ [ $\mu\text{m}$ ]	$h$	C	K
Estimaciones	$0.2095 \pm 0.0170$	$0.0832 \pm 0.0022$	$0.0332 \pm 0.0044$	$2.1254 \pm 0.1076$	$11.7510 \pm 0.8184$

Tabla 4: Rango de valores de parámetros estimados en las simulaciones ruidosas para 50PIB25\_replica

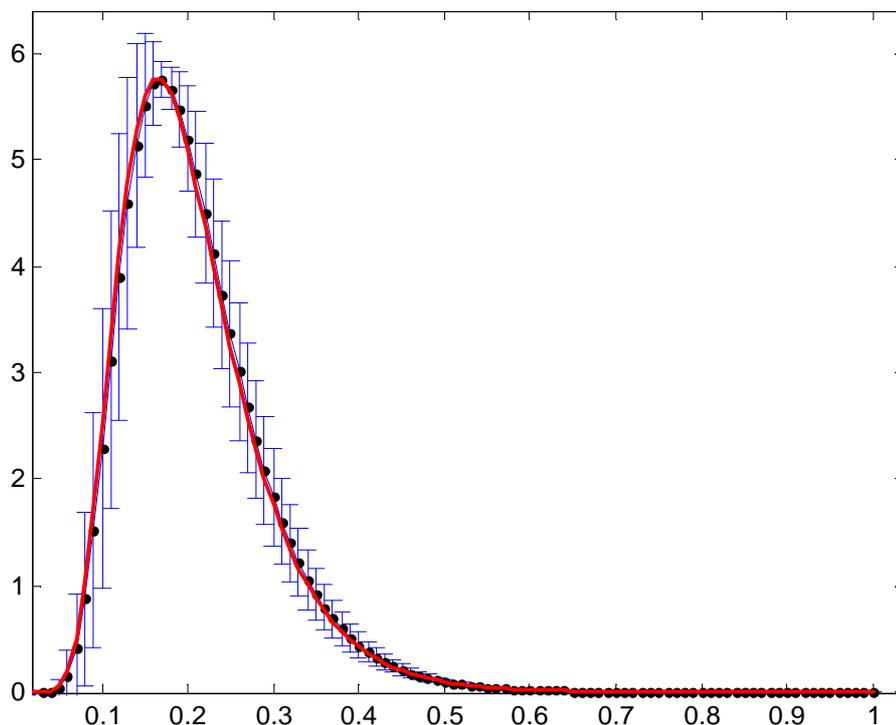


Figura 3. Gráfico de barras de error de 2s para las DTPs recuperadas de las simulaciones ruidosas de 50PIB25 (replica). En rojo, la distribución obtenida con los datos experimentales, en línea punteada distribución media obtenida.

Los resultados obtenidos para las muestras de 50PIB5 son las de mayor error y esto concuerda con lo esperado ya que se trata de las mediciones con más nivel de ruido y además en estas muestras el mínimo hallado no está claramente diferenciado de los mínimos locales. En este caso, las distribuciones recuperadas presentan una variación significativa, divididas en dos clases bien diferenciadas: DTPs relativamente anchas de radio medio del orden de entre 0.30 y 0.34 micrones y DTPs angostas de radio medio cercano a 0.40 micrones como se observa en la figura 4. Por esto, las dispersiones de las distribuciones recuperadas tienen variaciones de más de 60%, mientras que es aún mayor la dispersión en las fracciones volumétricas con variaciones del orden del 100% de su media como puede verse en la tabla 5.

50PIB5	Rm[ $\mu\text{m}$ ]	$s$ [ $\mu\text{m}$ ]	$h$	C	K
Estimaciones	$0.3445 \pm 0.0404$	$0.0849 \pm 0.0494$	$0.0933 \pm 0.0626$	$1.3452 \pm 0.0982$	$7.7011 \pm 2.1904$

Tabla 5: Rango de valores de parámetros estimados en las simulaciones ruidosas para 50PIB5

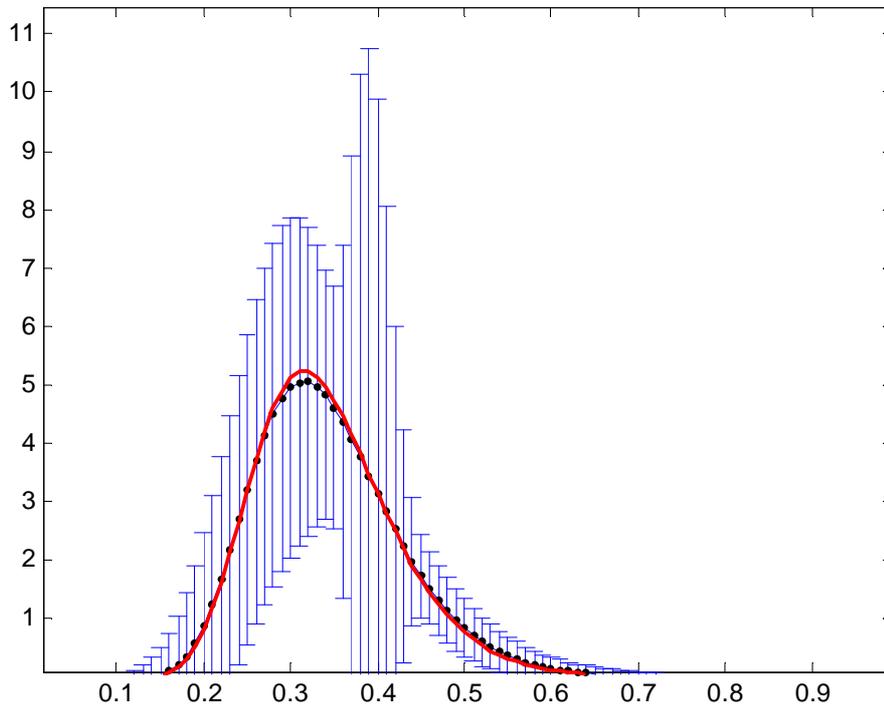


Figura 4. Gráfico de barras de error de 2s para las DTPs recuperadas de las simulaciones ruidosas de 50PIB5. En rojo, la distribución obtenida con los datos experimentales, en línea punteada distribución media obtenida.

#### 4 COMPARACIÓN CON RESULTADOS PREVIOS

En la tabla 6 se muestran los resultados obtenidos en conjunto con los publicados anteriormente por Soulé y Elicabe (2008). Puede notarse que los parámetros que describen la DTP son similares a los hallados en la referencia, mientras que los valores de la fracción volumétrica resultan más acordes a los obtenidos por MEB. Los valores de  $h$  estimados para el modelo ALM que se observan en la tabla corresponden en realidad a un parámetro aparente sin sentido físico.

Muestra	Rm[ $\mu\text{m}$ ]			$s$ [ $\mu\text{m}$ ]			$h$		
	DEL Modelo ALM	DLE Modelo MHS	MEB	DLE Modelo ALM	DLE Modelo MHS	MEB	DLE Modelo ALM	DLE Modelo MHS	MEB
50PIB25	0.24	0.1929	0.23	0.12	0.095	0.12	0.29	0.0420	0.085
50PIB25_replica	0.24	0.2066	0.19	0.0835	0.0881	0.091	0.35	0.0339	0.077
50PIB5	0.34	0.3426	0.31	0.0817	0.0903	0.11	0.35	0.0743	0.15

Tabla 6: Comparación de parámetros estimados mediante el MSH con los reportados en Soulé y Elicabe (2008)

## 5 CONCLUSIONES

Las distribuciones halladas empleando los datos experimentales en la optimización parecen razonables y en relativa concordancia con los obtenidos anteriormente (Soulé y Eliçabe, 2008). Existe además gran similitud entre los parámetros hallados para las muestras de 50PIB25 original y replicada, lo cual resulta bastante razonable. A esto se le suma el gran ajuste del modelo a los espectros medidos experimentalmente, con lo que es posible considerar al MHS como adecuado para el análisis de estas muestras. El uso de este modelo en lugar del aproximado ALM queda justificado por la estimación de la concentración de partículas del sistema  $h$  que, si bien corresponden a subestimaciones de los valores calculados mediante MEB, mantienen el orden dado por éstos últimos.

El mayor inconveniente encontrado en el uso del MHS es la obtención de subóptimos algunos de ellos cercanos en sus valores de residuos. El análisis de simulaciones muestra aún para errores ínfimos la existencia de subóptimos por lo que se puede suponer que los mismos se deben a la no-linealidad del modelo. Estos subóptimos pueden afectar el análisis de errores ocasionando una alta dispersión en las estimaciones de mediciones simuladas como se observó en el análisis de la muestra de 50PIB5. En las mediciones de 50PIB25 (original y réplica) también aparecía un mínimo cercano en residuo al seleccionado que fue descartado por su carencia de sentido físico. El método parece encontrarse en este sentido limitado por la elección de un rango determinado en el parámetro  $C$  ya que los mínimos hallados parecen diferenciarse de acuerdo al intervalo de  $C$  estimado. Como el modelo supone una relación entre  $h$  y  $C$  mediante la fracción de volumen  $h_{hs}$  de las “hard spheres”, estos dos parámetros quedan relacionados de manera inversamente proporcional. Como consecuencia de la restricción de  $h_{hs}$  a valores menores a 1, quedan limitados los posibles valores de  $C$ . Los valores estimados de este parámetro con sentido físico de las mediciones experimentales se encuentran en un rango entre 1.36 y 2.22, mientras que los resultados de las simulaciones extienden el intervalo a valores entre 1.23 y 2.5.

El análisis de Monte Carlo realizado mostró que la fracción de volumen  $h$  resulta la de mayor sensibilidad al error en las mediciones. Esto puede explicarse por la baja sensibilidad del modelo a este parámetro en la generación del espectro de luz dispersado, esto hace que pequeñas variaciones en las mediciones de dicho espectro se propaguen en grandes errores en la estimación de  $h$ . También se vio que el mayor error en las estimaciones corresponde a las mediciones más ruidosas (50PIB5) donde fueron encontradas diferentes soluciones eligiendo entre ellas la de menor residuo con sentido físico.

## REFERENCIAS

- Bertram, W.K., Correlation Effects in Small-Angle Neutron Scattering from Closely Packed Spheres, *Journal of Appl. Cryst.*, 29:682-685, 1996.
- Blum, L. and Stell G., Polydisperse systems. I. Scattering function for polydisperse fluids of hard or permeable spheres, *J. Chem. Phys.*, 71:42-47, 1979.
- Bohren, C.F. and Huffman, D., *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, John Wiley & Sons, New York, 1983.
- Hobbie, E.K. and Sung, L., Rayleigh-Gans Scattering from Polydisperse Colloidal Suspensions, *Am. J. Phys.*, 64:1298-1303, 1996.

- Otero, F., Frontini, G., Soulé, E. and Elicabe, G., Estimación de la Distribución de Tamaños de Partículas Poliméricas Embebidas en una Matriz de Polímero, *Mec. Comp.*, 27:2817-2817, 2008.
- Pedersen, J.S., Determination of Size Distributions from Small-Angle Scattering Data for Systems with Effective Hard-Sphere Interactions, *J. Appl. Cryst.*, 27: 595, 1994.
- Schnablegger, H. and Glatter, O., Sizing of Colloidal Lorenz-Mie Particles with Static Light Scattering in the Presence of Multiple Scattering, *Applied Optics*, 34:3489-3501, 1995.
- Soulé E. And Elicabe, G., Determination of Size Distributions of Concentrated Polymer Particles Embedded in a Solid Polymer Matrix”, *Particle and Particle Systems Characterization*, 25:84-91, 2008.
- van de Hulst, H.C., *Light Scattering by Small Particles*, Dover Publications, New York, 1981.
- Vrij, A., Mixtures of hard spheres in the Percus-Yevick approximation. Light scattering at finite angles, *J. Chem. Phys.*, 71:3267-3275, 1979.