Universidade de São Paulo
Instituto de Física
Departamento de Física Experimental

Eva Lemmi Giovanini Dialetachi

Espalhamento Dinâmico de Luz em Sistemas Coloidais Diluídos

São Paulo

2017

Eva Lemmi Giovanini Dialetachi

Espalhamento Dinâmico de Luz em Sistemas Coloidais Diluídos

Dissertação apresentada ao Departamento de Física Experimental do Instituto de Física da Universidade de São Paulo como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Física

Orientador(a): Prof. Dr. Cristiano Luiz Pinto de Oliveira

São Paulo

2017

Agradecimentos

Sou grata a minha família pelo amor e empenho.

Agradeço ao meu orientador, que me guiou durante este processo.

Agradeço aos funcionários e demais professores que colaboraram.

Agradeço à Universidade de São Paulo, berço deste trabalho.

Resumo

A técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz (do inglês *Dynamic Light Scattering*, ou DLS), também conhecida por técnica de Espectroscopia por Correlação de Fótons (do inglês *Photon Correlation Spectroscopy*, ou PCS), é amplamente utilizada na caracterização estrutural de sistemas coloidais e fornece informações importantes sobre tamanhos característicos, tempos de correlação e efeitos de polarização no sistema. A facilidade de execução dos experimentos e a praticidade das análises é uma de suas principais vantagens. Especificamente para sistemas diluídos compostos por partículas em suspensão, o DLS pode fornecer informações diretas sobre o raio hidrodinâmico de partículas da amostra. No entanto, a obtenção desse parâmetro requer a utilização de métodos de ajuste e análise de dados experimentais que assumem diversas características do sistema e possuem limitações intrínsecas em face da presença de partículas de variados tamanhos, concentrações, polidispersões contínuas de tamanho, entre outros fatores. Existem casos, por exemplo, em que um mesmo conjunto experimental pode ser descrito por dois modelos diferentes. Neste projeto, é proposto um estudo sistemático das limitações dos métodos de análise utilizando-se dados simulados e experimentais. Serão investigados sistemas monodispersos e polidispersos, monomodais e multimodais, através da geração de dados simulados que mimetizam a presença de grupos de partículas com diferentes distribuições de tamanho. Como resultado, teremos indicações da precisão com que estes métodos de modelagem reproduzem os valores inseridos na simulação. Além disso, experimentos reais serão conduzidos utilizando-se amostras padrão e seus resultados serão comparados aos resultados provenientes de amostras simuladas.

Abstract

The Dynamic Light Scattering technique, also known as Photon Correlation Spectroscopy, is widely used for the structural characterization for colloidal systems, providing important information on characteristic length scales, correlation times and polarization effects. The relative simple experimental setup and easy-to-use modeling methods are one of the main advantages of this technique. Specifically for diluted systems of particles in solution, one can obtain direct information on the hydrodynamic for the particles in the system. However, in order to retrieve this parameter it is necessary to use modeling and analysis methods for the experimental methods which assumes intrinsic characteristics on the system and have intrinsic limitations due to the resolution of the method when particles with several sizes, concentrations, etc. In several cases, the same experimental data can be described by several different models. In this project it is proposed a systematic study on the limitations on the analysis methods upon simulated and experimental data in order to investigate the applicability of these methods for several system types. Monodisperse and polydisperse systems are investigated, either composed by one type of particles (monomodal) or several types of particles (multimodal). As a result, one can obtain indications on the accuracy that the modeling methods can reproduce the simulated parameters. Finally, real experiments were performed using standard samples in order to test the modeling methods and to calibrate the simulation procedures.

Lista de Figuras

3.2	Exemplo de padrão de interferência produzido por espalhamento de luz. https://goo.gl/images/sTRbKT	26
3.5	Definição do vetor de onda $\mathbf{q}$	30
3.6	Representação no plano complexo do campo elétrico espalhado.	31
3.7	Curva de autocorrelação simulada característica para amostras de esferas de látex de 100nm.	34
5.1	Equipamento de DLS.	53
5.2	Diagrama de blocos: processos de manipulação de dados simulados e respectivos programas computacionais utilizados.	56
5.3	Tempos de autocorrelação usados nas simulações.	60
5.4	Exemplos sobre amostra monomodal simulada com distribuição de tamanhos tipo delta.	62
5.5	Exemplos sobre amostra bimodal simulada com distribuição de tamanhos tipo delta.	63
5.6	Valores simulados de σ para amostra monomodal com distribuição de tamanho tipo Gaussiana.	64
5.7	Exemplos sobre amostra monomodal simulada com distribuição de tamanhos tipo Gaussiana.	65
5.8	Valores simulados de σ e d para amostra bimodal com distribuição de tamanho Gaussiana.	66
5.9	Exemplos sobre amostra bimodal simulada com distribuição de tamanhos tipo Gaussiana.	67

6.1	Resultado de ajuste por NNLS, Contin, EXPSAM e DBLEXP de amostra monomodal experimental ($90nm$).	71
6.2	Resultado de análise NNLS, Contin, EXPSAM e DBLEXP de amostra monomodal experimental ($90nm$).	72
6.3	Resultado de ajuste por NNLS, Contin, EXPSAM e DBLEXP de amostra monomodal experimental ($200nm$).	75
6.4	Resultado de análise NNLS, Contin, EXPSAM e DBLEXP de amostra monomodal experimental ($200nm$).	76
6.5	Resultado de análise NNLS, Contin e EXPSAM de amostra monomodal com distribuição de tamanho delta ($100nm$).	80
6.6	Ajuste por método EXPSAM de amostra monomodal com distribuição de tamanho delta ($100nm$).	81
6.7	Exemplos de distribuições Gaussianas de tamanho de partícula para amostra monomodal com $d = 100nm$	83
6.8	Exemplos de curva de autocorrelação para amostra monomodal com $d = 100nm$	84
6.9	Resultados de análise NNLS de amostra monomodal com diferentes larguras de distribuição Gaussiana de tamanho de partícula. $d = 100nm$	85
6.10	Resultados de análise Contin de amostra monomodal com diferentes larguras de distribuição Gaussiana de tamanho de partícula. $d = 100nm$	86
6.11	Resultados de análise EXPSAM de amostra monomodal com diferentes larguras de distribuição Gaussiana de tamanho de partícula. $d = 100nm$	87
6.12	Resultados de análise Cumulantes de amostra monomodal com diferentes larguras de distribuição Gaussiana de tamanho de partícula. $d = 100nm$	90
6.13	Resultados de análise DBLEXP de amostra monomodal com diferentes larguras de distribuição Gaussiana de tamanho de partícula. $d = 100nm$	91
6.14	Resultado de análise DBLEXP de amostra bimodal com distribuição de tamanho delta ($100nm$).	92
6.15	Resultado de análise EXPSAM de amostra bimodal com distribuição de tamanho delta ($100nm$).	93
6.16	Resultado de análise NNLS de amostra bimodal com distribuição de tamanho delta ($100nm$).	95

6.17	Resultado de análise Contin de amostra bimodal com distribuição de tamanho delta ($100nm$).	97
6.18	Resultado de análise DBLEXP de amostra bimodal com distribuição de tamanho Gaussiana ($100nm$).	99
6.19	Resultado de análise EXPSAM de amostra bimodal com distribuição de tamanho Gaussiana ($100nm$).	100
6.20	Resultado de análise NNLS de amostra bimodal com distribuição de tamanho Gaussiana ($100nm$).	101
6.21	Resultado de análise Contin de amostra bimodal com distribuição de tamanho Gaussiana ($100nm$).	102
6.22	Resultado de análise DBLEXP de amostra bimodal com distribuição de tamanho Gaussiana e $\sigma = 10\%$ ($100nm$).	104
6.23	Resultado de análise EXPSAM de amostra bimodal com distribuição de tamanho Gaussiana e $\sigma = 10\%$ ($100nm$).	105
6.24	Resultado de análise NNLS de amostra bimodal com distribuição de tamanho Gaussiana e $\sigma = 10\%$ ($100nm$).	106
6.25	Resultado de análise Contin de amostra bimodal com distribuição de tamanho Gaussiana e $\sigma = 10\%$ ($100nm$).	107
6.26	Resultado de análise DBLEXP de amostra bimodal com distribuição de tamanho Gaussiana e $\sigma = 20\%$ ($100nm$).	108
6.27	Resultado de análise EXPSAM de amostra bimodal com distribuição de tamanho Gaussiana e $\sigma = 20\%$ ($100nm$).	109
6.28	Resultado de análise NNLS de amostra bimodal com distribuição de tamanho Gaussiana e $\sigma = 20\%$ ($100nm$).	110
6.29	Resultado de análise Contin de amostra bimodal com distribuição de tamanho Gaussiana e $\sigma = 20\%$ ($100nm$).	111
6.30	Resultado de análise DBLEXP de amostra bimodal com distribuição de tamanho Gaussiana e $\sigma = 30\%$ ($100nm$).	113
6.31	Resultado de análise EXPSAM de amostra bimodal com distribuição de tamanho Gaussiana e $\sigma = 30\%$ ($100nm$).	114
6.32	Resultado de análise NNLS de amostra bimodal com distribuição de tamanho Gaussiana e $\sigma = 30\%$ ($100nm$).	115

6.33	Resultado de análise Contin de amostra bimodal com distribuição de tamanho Gaussiana e $\sigma = 30\%$ ($100nm$).	116
A.1	Resultado de análise NNLS, Contin e EXPSAM de amostra monomodal com distribuição de tamanho delta ($1000nm$).	129
A.2	Exemplos de distribuições Gaussianas de tamanho de partícula para amostra monomodal com $d = 10nm$	131
A.3	Resultados de análise NNLS de amostra monomodal com diferentes larguras de distribuição Gaussiana de tamanho de partícula. $d = 10nm$	132
A.4	Resultados de análise Contin de amostra monomodal com diferentes larguras de distribuição Gaussiana de tamanho de partícula. $d = 10nm$	133
A.5	Resultados de análise EXPSAM de amostra monomodal com diferentes larguras de distribuição Gaussiana de tamanho de partícula. $d = 10nm$	134
A.6	Resultados de análise DBLEXP de amostra monomodal com diferentes larguras de distribuição Gaussiana de tamanho de partícula. $d = 10nm$	135
A.7	Exemplos de distribuições Gaussianas de tamanho de partícula para amostra monomodal com $d = 1000nm$	136
A.8	Resultados de análise NNLS de amostra monomodal com diferentes larguras de distribuição Gaussiana de tamanho de partícula. $d = 1000nm$	137
A.9	Resultados de análise Contin de amostra monomodal com diferentes larguras de distribuição Gaussiana de tamanho de partícula. $d = 1000nm$	138
A.10	Resultados de análise EXPSAM de amostra monomodal com diferentes larguras de distribuição Gaussiana de tamanho de partícula. $d = 1000nm$	139
A.11	Resultados de análise DBLEXP de amostra monomodal com diferentes larguras de distribuição Gaussiana de tamanho de partícula. $d = 1000nm$	140
A.12	Resultado de análise DBLEXP de amostra bimodal com distribuição de tamanho delta ($10nm$).	140
A.13	Resultado de análise EXPSAM de amostra bimodal com distribuição de tamanho delta ($10nm$).	141
A.14	Resultado de análise NNLS de amostra bimodal com distribuição de tamanho delta ($10nm$).	142

A.15 Resultado de análise Contin de amostra bimodal com distribuição de tamanho delta ($10nm$).	143
A.16 Resultado de análise DBLEXP de amostra bimodal com distribuição de tamanho delta ($1000nm$).	144
A.17 Resultado de análise EXPSAM de amostra bimodal com distribuição de tamanho delta ($1000nm$).	145
A.18 Resultado de análise NNLS de amostra bimodal com distribuição de tamanho delta ($1000nm$).	146
A.19 Resultado de análise Contin de amostra bimodal com distribuição de tamanho delta ($1000nm$).	147
A.20 Resultado de análise DBLEXP de amostra bimodal com distribuição de tamanho Gaussiana ($10nm$).	148
A.21 Resultado de análise EXPSAM de amostra bimodal com distribuição de tamanho Gaussiana ($10nm$).	149
A.22 Resultado de análise NNLS de amostra bimodal com distribuição de tamanho Gaussiana ($10nm$).	150
A.23 Resultado de análise Contin de amostra bimodal com distribuição de tamanho Gaussiana ($10nm$).	151
A.24 Resultado de análise DBLEXP de amostra bimodal com distribuição de tamanho Gaussiana ($1000nm$).	152
A.25 Resultado de análise EXPSAM de amostra bimodal com distribuição de tamanho Gaussiana ($1000nm$).	153
A.26 Resultado de análise NNLS de amostra bimodal com distribuição de tamanho Gaussiana ($1000nm$).	154
A.27 Resultado de análise Contin de amostra bimodal com distribuição de tamanho Gaussiana ($1000nm$).	155

Lista de Tabelas

5.1	Amostras padrão de esferas de poliestireno	54
5.2	Resumo dos conjuntos simulados de amostras.	57
5.3	Parâmetros experimentais usados nas simulações.	60
5.4	Conjuntos de amostras monomodais simuladas.	61
5.5	Conjuntos de amostras bimodais simuladas.	61
6.1	Resultados de ajuste de exponencial simples para amostra monomodal experimental ($90nm$).	70
6.2	Resultado de análise por Cumulantes de amostra monomodal experimental ($90nm$).	73
6.3	Resumo de resultados de análise de amostra monomodal experimental ($90nm$).	73
6.4	Resultados de ajuste de exponencial simples para amostra monomodal experimental ($200nm$).	74
6.5	Resultado de análise por Cumulantes de amostra monomodal experimental ($200nm$).	77
6.6	Resumo de resultados de análise de amostra monomodal experimental ($200nm$).	77
6.7	Resultado de ajuste de exponencial simples de amostra monomodal com distribuição de tamanho delta ($100nm$).	79
6.8	Resultado de análise Cumulantes de amostra monomodal com distribuição de tamanho delta ($100nm$).	81
6.9	Resumo de resultados de análise de amostra monomodal com distribuição de tamanho delta ($100nm$).	82
6.10	Resultados de primeiro cumulante na análise de amostra monomodal com diferentes larguras de distribuição Gaussiana de tamanho de partícula.	88

6.11	Resultados de segundo cumulante na análise de amostra monomodal com diferentes larguras de distribuição Gaussiana de tamanho de partícula.	89
A.1	Resultado de ajuste de exponencial simples de amostra monomodal com distribuição de tamanho delta ($10nm$).	127
A.2	Resultado de análise Cumulantes de amostra monomodal com distribuição de tamanho delta ($10nm$).	127
A.3	Resumo de resultados de análise de amostra monomodal com distribuição de tamanhos delta ($10nm$).	128
A.4	Resultado de ajuste de exponencial simples de amostra monomodal com distribuição de tamanho delta ($1000nm$).	128
A.5	Resultado de análise Cumulantes de amostra monomodal com distribuição de tamanho delta ($1000nm$).	129
A.6	Resumo de resultados de análise de amostra monomodal com distribuição de tamanho delta ($1000nm$).	130

Sumário

1. Introdução	21
2. Objetivos	23
3. Teoria	25
3.1 Espalhamento Dinâmico de Luz	25
3.2 Determinação de tamanho de partículas por DLS	36
3.2.1 Partículas esféricas	37
3.3 Efeitos de Polidispersão	39
3.4 Métodos de Análise de Dados de Espalhamento Dinâmico de Luz	41
3.4.1 Cumulantes	42
3.4.2 Contin	46
3.4.3 Amostragem Exponencial (Exponential Sampling – EXPSAM)	46
3.4.4 Non-Negative Least Squares (NNLS)	47
3.4.5 Exponencial Dupla (Double Exponential – DBLEXP)	47
4. Limitações dos métodos de Análise	49
5. Materiais e Métodos	53
5.1 Materiais	53
5.1.1 Analisador de Tamanho de Partícula NanoBrook 90Plus	53
5.1.2 Amostras Padrão de Tamanho 3000 Series Nanosphere™	54
5.2 Simulações e Análise de Dados	55
5.2.1 Programas Computacionais Utilizados	55

5.2.2	Geração de Dados	56
5.2.2.1	Distribuições Delta	58
5.2.2.2	Distribuições Gaussianas	58
5.2.2.3	Amostragem de Tempos de Autocorrelação	59
5.2.2.4	Características das amostras simuladas	60
5.3	Exemplos de Simulações	61
5.3.1	Distribuições Delta	62
5.3.1.1	Monomodal	62
5.3.1.2	Bimodal	62
5.3.2	Distribuições Gaussianas	64
5.3.2.1	Monomodal	64
5.3.2.2	Bimodal	65
6.	<i>Resultados</i>	69
6.1	Distribuições Gaussianas Monomodais Experimentais	69
6.1.1	Nanoesferas de 92nm	69
6.1.2	Nanoesferas de 203nm	74
6.1.3	Considerações acerca das Distribuições Gaussianas Monomodais Ex- perimentais	78
6.2	Distribuições Delta Monomodais Simuladas	78
6.2.1	100nm	78
6.3	Distribuições Gaussianas Monomodais Simuladas	82
6.3.1	IterSigma 100	83
6.3.2	Considerações acerca das Distribuições Gaussianas Monomodais Si- muladas	91
6.4	Distribuições Delta Bimodais Simuladas	91
6.4.1	100nm	92
6.4.2	Considerações acerca das Distribuições Delta Bimodias Simuladas .	97
6.5	Distribuições Gaussianas Bimodais Simuladas	98
6.5.1	100nm, sigma 5%	98
6.5.2	Considerações acerca das Distribuições Gaussianas Bimodais Simu- ladas com $\sigma = 5\%$ de d	103

6.5.3	100nm, sigma 10%	103
6.5.4	Considerações acerca das Distribuições Gaussianas Bimodais Simu- ladas com $\sigma = 10\%$ de d	107
6.5.5	100nm, sigma 20%	108
6.5.6	Considerações acerca das Distribuições Gaussianas Bimodais Simu- ladas com $\sigma = 20\%$ de d	112
6.5.7	100nm, sigma 30%	112
6.5.8	Considerações acerca das Distribuições Gaussianas Bimodais Simu- ladas com $\sigma = 30\%$ de d	116
7.	Conclusões	117
	Referências	121
	Apêndice	125
A.	Resultados de análise para distribuições centradas em 10nm e 1000nm	127
A.1	Distribuições Delta Monomodais Simuladas	127
A.1.1	10nm	127
A.1.2	1000nm	128
A.2	Distribuições Gaussianas Monomodais Simuladas	131
A.2.1	IterSigma 10	131
A.2.2	IterSigma 1000	136
A.3	Distribuições Delta Bimodais Simuladas	140
A.3.1	10nm	140
A.3.2	1000nm	144
A.4	Distribuições Gaussianas Bimodais Simuladas	148
A.4.1	10nm	148
A.4.2	1000nm	152
B.	Estrutura do Código de Simulações	157
C.	Rotina de Automatização de Análise de Dados	159

D. Estrutura do Código de Manipulação de Resultados 161

E. Detecção de Picos 163

Introdução

A determinação de tamanhos característicos de partículas em sistemas coloidais pode ser realizada com eficácia pela técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz (do inglês *Dynamic Light Scattering*, ou DLS). A facilidade de execução dos experimentos e a praticidade das análises são algumas das principais vantagens desta técnica. Como será explicado abaixo, a partir da curva de autocorrelação adquirida do experimento, pode-se obter parâmetros estruturais com o auxílio de metodologias de análise de dados.

Limitações intrínsecas à análise e à natureza complexa devem ser assumidas para a realização da análise, fato que conduz a limitações de resolução particulares a cada metodologia.

Pretende-se investigar as limitações dos métodos de análise pelo estudo sistemático de dados simulados que mimetizam a presença de grupos de partículas com diferentes dispersões de tamanho, desde uma única distribuição delta (monomodal monodispersa) até distribuições Gaussianas com mais de um grupo de tamanhos (multimodal polidispersa). Como resultado, tem-se indicações da precisão com que estes métodos de modelagem conseguem reproduzir os valores inseridos na simulação.

Objetivos

O presente trabalho de dissertação de mestrado tem por objetivo estudar os limites de aplicabilidade de métodos de análise de espalhamento dinâmico de luz para sistemas monomodais e bimodais polidispersos. Informações sobre os limites da técnica de DLS no estudo de amostras bimodais e multimodais são escassas na literatura científica. Sendo assim, os resultados deste trabalho são relevantes pois servem de base para a determinação dos limites de validade e aplicabilidade de alguns dos mais frequentes métodos de análise. Na abordagem aqui empregada, curvas de autocorrelação foram simuladas, reproduzindo sistemas de partículas em suspensão com dispersões de tamanho monomodais e bimodais. Variou-se sistematicamente o valor médio e a amplitude das distribuições de raio das esferas componentes de cada população, o que permitiu a determinação das características gerais das curvas de autocorrelação em cada caso bem como um estudo quantitativo da capacidade de ajuste, precisão e unicidade dos resultados através dos métodos de análise de dados.

Teoria

3.1 Espalhamento Dinâmico de Luz

O experimento de Espalhamento Dinâmico de Luz consiste em um feixe de laser colimado, monocromático e coerente, que ilumina a amostra. A luz espalhada é detectada em um ângulo θ em relação à direção do feixe incidente (3.1). Por conta do contínuo movimento Browniano das partículas dispersas no meio (relacionado à agitação térmica), a intensidade da luz espalhada observada no ângulo θ flutua no tempo.

Figura 3.1: Esquema de experimento de espalhamento dinâmico de luz.
<http://cnx.org/resources/9f432e852180b77ea62ef0cd32635d762f69f6be/graphics5.png>

A análise dessas flutuações fornece informação acerca do movimento das partículas dispersas. A Figura 3.3(a) ilustra o processo de medição da intensidade da luz espalhada

Figura 3.2: Exemplo de padrão de interferência produzido por espalhamento de luz.
<https://goo.gl/images/sTRbKT>

por partículas em suspensão com o uso de luz coerente. O perfil de intensidade total detectada no transcorrer do tempo τ é exemplificado na Figura 3.3(b) e está associado à distribuição de tamanho e de número das partículas contidas na amostra. Entende-se que partículas pequenas demonstram maior facilidade em se difundir pelo meio viscoso, enquanto partículas grandes movimentam-se mais lentamente. Desta forma, a flutuação da intensidade medida oriunda do espalhamento por partículas pequenas associa-se a perfis com tempos de correlação mais curtos, pois o trânsito para dentro e para fora do volume de espalhamento é mais rápido. Em contrapartida, partículas grandes, cuja movimentação tende a ser mais lenta, apresentam perfis de intensidade com tempos de correlação mais longos. A Figura 3.3(c) exemplifica uma curva de autocorrelação de intensidade espalhada de luz, que pode ser obtida pelo uso de modelos matemáticos que serão apresentados mais adiante na análise das flutuações de intensidade luminosa detectada. A intensidade luminosa espalhada forma um padrão de interferência no detector que é ilustrado na Figura 3.2.

Figura 3.3: Experimento de DLS. A Figura (a) ilustra o esquema de produção de perfis de interferência decorrentes do espalhamento de luz coerente por partículas em suspensão em meio líquido. A luz espalhada será detectada em um ângulo θ em relação ao feixe original. Deve-se notar que apenas uma fração do volume total da amostra é iluminada, denominada *volume de espalhamento*. (b) A intensidade total detectada no ângulo θ flutua em função do tempo. Esta flutuação decorre do deslocamento das partículas em suspensão para dentro e para fora do volume de espalhamento. (c) Gráfico da curva de autocorrelação de intensidade espalhada em função do tempo de autocorrelação τ . Esta curva é definida como $\langle I(\mathbf{q}, t)I(\mathbf{q}, t + \tau) \rangle$. O valor $\langle I(\mathbf{q}) \rangle^2$, alcançado pela curva de autocorrelação na região de grandes τ , indica a baixa autocorrelação de intensidades. Fonte da figura original: Pusey (2002)

Conforme mencionado anteriormente, a utilização de uma fonte de luz coerente permite, através de interferometria, a determinação de deslocamentos da frequência inicial (Freud (2007)). No caso de espalhamento dinâmico de luz, essa alteração é da ordem de 1/100mil Hz. Os dois modos mais frequentes de emprego dessa técnica são detecção por auto-referência, ou homódino, e detecção por referência controlada, ou heteródino (Freud (2007)) (Figura 3.4).

Figura 3.4: Modos homódino (a) e heteródino (b) de detecção de DLS. Em (a), apenas a intensidade espalhada (I_s) é detectada, enquanto no modo heteródino parte da intensidade da luz incidente (I_0) também é detectada junto com I_s . Essa última técnica apresenta maior sensibilidade na detecção de partículas pequenas em presença de partículas grandes. Fonte da figura original: Freud (2007)

No modo heteródino (Equação (3.2)), combina-se parte da radiação incidente, cuja fase de suas ondas coerentes não sofreu desvios por conta do espalhamento, com a luz espalhada. Esta porção de luz inalterada serve como referência para a medição do desvio sofrido pela fase de onda espalhada, facilitando a análise de partículas pequenas na presença de partículas grandes (Freud (2007)), enquanto no modo homódino (Equação (3.1)), apenas luz espalhada é coletada pelo detector.

Homódino:

$$P(\omega) = \langle I_s \rangle^2 \frac{2\omega_0}{\omega^2 + (2\omega_0)^2} \quad (3.1)$$

Heteródino:

$$P(\omega) = I_0 \langle I_s \rangle \frac{2\omega_0}{\omega^2 + (\omega_0)^2} \quad (3.2)$$

Frequência característica:

$$\omega_0 = \frac{1}{r} \frac{8\pi kT}{3\lambda^2 \eta} \sin^2(\theta/2) \quad (3.3)$$

sendo $P(\omega)$ proporcional ao quadrado das intensidades e descrito no campo das frequências, ω_0 a frequência característica, ω a frequência, I_s a intensidade de luz espalhada, I_0 a intensidade de luz da fonte, λ o comprimento de onda da luz incidente, η a viscosidade do meio, k a constante de Boltzman, T a temperatura, r o raio de partícula.

A maioria dos equipamentos comerciais de espalhamento dinâmico de luz opera sob o regime de homódino devido a sua facilidade instrumental. O equipamento utilizado nesse trabalho (5.1.1) também atua neste modo, de maneira que $P(\omega)$ é dado pela Equação 3.1.

Consideremos o caso simples de partículas esféricas, homogêneas e idênticas em suspensão. A expressão geral para a amplitude instantânea do campo elétrico $E(\mathbf{q}, t)$ espalhado por N partículas para um ponto distante, de acordo com Pusey (2002), é:

$$E(\mathbf{q}, t) = -E_0 \frac{\exp[i(kR - \omega t)]}{R} \sum_{j=1}^N b_j(\mathbf{q}, t) \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j(t)] \quad (3.4)$$

sendo $\mathbf{q}$ o vetor de espalhamento, $b_j(\mathbf{q}, t)$ a amplitude do campo elétrico espalhado pela partícula j , e $\mathbf{R}_j(t)$ a posição do centro de massa da partícula j no instante t .

O vetor de onda $\mathbf{q}$ é dado por:

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f \quad (3.5)$$

onde $\mathbf{k}_i$ e $\mathbf{k}_f$ apontam respectivamente nas direções de propagação da onda incidente na amostra e da onda incidente no detector (3.5). O ângulo entre $\mathbf{k}_i$ e $\mathbf{k}_f$ é chamado de ângulo de espalhamento θ . Suas magnitudes são, respectivamente, $2\pi n/\lambda_i$ e $2\pi n/\lambda_f$, sendo λ_i e λ_f os comprimentos de onda no vácuo da radiação incidente e espalhada, e sendo n o índice de refração do meio de espalhamento. Como geralmente os valores de λ_i e λ_f são muito próximos, pode-se assumir que $|\mathbf{k}_i| \cong |\mathbf{k}_f|$ (Pecora (2000)). Portanto, o triângulo indicado na Figura 3.5 é um triângulo isóceles e a magnitude de $\mathbf{q}$ pode ser determinada pela lei dos cossenos:

$$\begin{aligned} q^2 &= |\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f|^2 \\ &= k_f^2 + k_i^2 - 2\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{k}_i \\ &= 2k_i^2 - 2k_i^2 \cos \theta \\ &= 4k_i^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \end{aligned} \quad (3.6)$$

Portanto,

$$q = 2k_i \sin \frac{\theta}{2} = \frac{4\pi n}{\lambda_i} \sin \frac{\theta}{2} \quad (3.7)$$

sendo λ o comprimento de onda do *laser* incidente, n o índice de refração do meio de espalhamento e θ o ângulo de espalhamento detectado (Figura 3.3).

Figura 3.5: O vetor de onda $\mathbf{k}_i$ é espalhado em todas as direções. Apenas o vetor de onda $\mathbf{k}_f$ atinge o detector. O vetor $\mathbf{q}$ é definido geometricamente. Assumindo-se que $\mathbf{k}_i \approx \mathbf{k}_f$, pela lei dos cossenos pode-se chegar ao resultado $q = 2k_i \sin \theta/2$ (3.5). Fonte da figura original: Berne e Pecora (1990)

No caso de partículas homogêneas, esféricas e idênticas, todos os $\{b_j, t\}$ da Equação (3.4) possuem o mesmo valor $b(\mathbf{q})$ e podem consequentemente ser retirados da somatória. Devido ao fato do experimento de espalhamento dinâmico de luz lidar com quantidades normalizadas, pode-se omitir os pré-fatores, de maneira que:

$$E(\mathbf{q}, t) = \sum_{j=1}^N \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j(t)] \quad (3.8)$$

Cada elemento $\exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j(t)]$ da somatória na Equação (3.8) pode ser representado por um vetor unitário no plano complexo, formando um ângulo $\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j(t)$ com o eixo dos reais (Figura 3.6). O campo total espalhado $E(\mathbf{q}, t)$ é a soma vetorial dos vetores individuais. Ademais, por conta das partículas serem distribuídas aleatoriamente na amostra, os ângulos de fase $\{\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j(t)\}$ são aleatoriamente distribuídos entre 0 e 2π . Consequentemente, o campo $E(\mathbf{q}, t)$ pode ser representado visualmente como o "passeio" aleatório (*random walk*) de N vetores. Conforme as partículas deparam uma movimentação Browniana, suas posições $\{\mathbf{R}_j(t)\}$ mudam, assim como os ângulos de fase $\{\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j(t)\}$, de maneira que o próprio campo espalhado também flutua. Conforme ilustrado na Figura 3.6, o campo $E(\mathbf{q}, t + \tau)$ em um dado momento $t + \tau$ tem seu valor modificado em relação ao momento t . Para pequenas diferenças τ , em que o ângulo de fase não se alterou drasticamente, $E(\mathbf{q}, t + \tau)$ e $E(\mathbf{q}, t)$ ainda estão correlacionados. Entretanto, transcorridos períodos suficientemente grandes para que o ângulo de fase possa se modificar em 2π (ou seja, que se desloque por uma distância $\mathbf{R}_j(t + \tau) - \mathbf{R}_j(t) \approx 2\pi/|\mathbf{q}|$), as flutuações do campo espalhado perdem completamente sua correlação.

Figura 3.6: (a): representação no plano complexo do campo elétrico espalhado $E(\mathbf{q}, t)$ por seis partículas nas posições $\mathbf{R}_1(t)$, $\mathbf{R}_2(t)$, (etc). O campo resultante é a soma dos campos espalhados por cada uma das partículas. (b): O campo resultante $E(\mathbf{q}, t + \tau)$, dado em um momento posterior, é fruto da contribuição dos campos espalhados pelas partículas em uma nova posição, após se moverem para $\mathbf{R}_1(t + \tau)$, $\mathbf{R}_2(t + \tau)$, etc. No limite para um grande número de partículas, $N \rightarrow \infty$, $E(\mathbf{q}, t)$ se torna uma variável Gaussiana aleatória. Fonte: Pusey (2002)

Tendo em vista que os ângulos de fase estão uniformemente distribuídos entre 0 e 2π , e que o valor médio do campo elétrico espalhado é identicamente nulo por conta da simetria dos ângulos de fase, a Equação (3.8) pode ser escrita como:

$$\begin{aligned}
 \langle E(\mathbf{q}, t) \rangle &= \sum_{j=1}^N \langle \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j(t)] \rangle \\
 &= \sum_{j=1}^N [\langle \cos \mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j(t) \rangle - i \langle \sin \mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j(t) \rangle] \\
 &= \sum_{j=1}^N [\langle \cos \mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j(t) \rangle - i \langle \sin \mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j(t) \rangle]
 \end{aligned} \tag{3.9}$$

O parâmetro real $I(\mathbf{q}, t)$ fornece o valor medido pelo equipamento de detecção. Para que se possa utilizá-lo no cálculo da função de autocorrelação mais adiante, deve-se explorar sua relação com o campo elétrico $E(\mathbf{q}, t)$:

$$I(\mathbf{q}, t) \equiv |E(\mathbf{q}, t)|^2 \tag{3.10}$$

Conforme foi observado na Equação (3.9), a média da função complexa $E(\mathbf{q}, t)$ é nula. O cálculo de (3.10) é o seguinte:

$$\begin{aligned}
\langle I(\mathbf{q}, t) \rangle &= \langle |E(\mathbf{q}, t)|^2 \rangle = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \langle \exp\{-i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}_j(t) - \mathbf{R}_k(t)]\} \rangle \\
&= \sum_j 1 + \sum \sum \langle \exp[-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j(t)] \rangle \langle \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_k(t)] \rangle \\
&= N
\end{aligned} \tag{3.11}$$

onde assume-se que a suspensão é suficientemente diluída de maneira que as posições $\mathbf{R}_j$ e $\mathbf{R}_k$ das partículas não sejam correlacionadas. As equações (3.9) e (3.11) são resultados bem conhecidos de um deslocamento aleatório: $\langle E(\mathbf{q}, t) \rangle = 0$ e $\langle I(\mathbf{q}, t) \rangle = N$ desde que as movimentações sejam, em média, simétricas em relação à origem. O deslocamento quadrático médio é proporcional ao número de passos. Caso o número N de partículas contidas no volume de espalhamento seja grande o bastante, o campo elétrico espalhado $E(\mathbf{q}, t)$ é uma variável aleatória complexa (bidimensional) com distribuição de probabilidade Gaussiana.

Dispondo destes resultados, pode-se calcular a função de autocorrelação $g^{(1)}$, normalizada pela intensidade média $\langle I(\mathbf{q}) \rangle$:

$$g^{(1)}(q, t) \equiv \frac{\langle E(\mathbf{q}, 0)E^*(\mathbf{q}, \tau) \rangle}{\langle I(\mathbf{q}) \rangle} \tag{3.12}$$

sendo que, de acordo com a Equação (3.11), é possível ainda escrever:

$$g^{(1)}(q, t) \equiv \frac{\langle E(\mathbf{q}, 0)E^*(\mathbf{q}, \tau) \rangle}{N} \tag{3.13}$$

Considerando-se que as amostras são em média isotrópicas, de modo que parâmetros como $g^{(1)}(q, \tau)$ dependam exclusivamente do módulo do vetor de espalhamento $\mathbf{q}$, e substituindo-se (3.8) em (3.13), pode-se obter:

$$g^{(1)}(q, \tau) = N^{-1} \sum_{j=1}^N \langle \exp\{-i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}_j(0) - \mathbf{R}_j(\tau)]\} \rangle \tag{3.14}$$

Entretanto, como os deslocamentos médios de partículas idênticas são indiferentes, $\sum_{j=1}^N \mathbf{R}_j = N\mathbf{R}$. Logo, (3.14) fica sendo:

$$g^{(1)}(q, \tau) = \langle \exp\{-i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}(0) - \mathbf{R}(\tau)]\} \rangle \tag{3.15}$$

Esta expressão de autocorrelação, definida originalmente em função do campo elétrico $E(q, t)$, ainda não pode ser utilizada na análise de dados de espalhamento dinâmico de luz, pois situa-se no domínio das funções complexas, enquanto a medição realizada da intensidade espalhada deve ser exclusivamente real. Portanto, resta agora buscar uma maneira de relacionar $g^{(1)}$ com uma função de autocorrelação de intensidade, $g^{(2)}$, definida como uma função real. Primeiramente, será calculada a autocorrelação de intensidades não normalizada $G^{(2)}$, já que o experimento de espalhamento dinâmico de luz mede diretamente a função de autocorrelação da intensidade espalhada:

$$G^{(2)}(q, t) \equiv \langle I(\mathbf{q}, 0)I(\mathbf{q}, \tau) \rangle \quad (3.16)$$

Utilizando a Equação (3.10), pode-se dizer que:

$$\begin{aligned} \langle I(\mathbf{q}, 0)I(\mathbf{q}, \tau) \rangle &= \langle I(\mathbf{q}, 0) \rangle \langle I(\mathbf{q}, \tau) \rangle \\ &= \langle |E(\mathbf{q}, 0)|^2 \rangle \cdot \langle |E(\mathbf{q}, \tau)|^2 \rangle \end{aligned} \quad (3.17)$$

Assim, com o emprego de (3.8),

$$\begin{aligned} \langle I(\mathbf{q}, 0)I(\mathbf{q}, \tau) \rangle &= \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \exp\{-i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}_j(0) - \mathbf{R}_k(0)]\} \right\rangle \left\langle \sum_{l=1}^N \sum_{m=1}^N \exp\{-i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}_l(\tau) - \mathbf{R}_m(\tau)]\} \right\rangle \\ &= \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \exp\{-i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}_j(0) - \mathbf{R}_k(0)]\} \right\rangle \sum_{l=1}^N \sum_{m=1}^N \exp\{-i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}_l(\tau) - \mathbf{R}_m(\tau)]\} \\ &= \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N \sum_{m=1}^N \langle \exp\{-i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}_j(0) - \mathbf{R}_k(0) + \mathbf{R}_l(\tau) - \mathbf{R}_m(\tau)]\} \rangle \end{aligned} \quad (3.18)$$

Esta somatória quádrupla (índices j , k , l e m) explora a independência da posição de partículas em uma suspensão diluída. Primeiramente, deve-se considerar em uma das somatórias um dos índices diferente dos demais, por exemplo o k . Pode-se obter, por fatoração, $\langle \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_k(0)] \rangle \langle \cdots \rangle$, que, conforme discutido na equação (3.9), é igual a zero. Em seguida, fazendo-se $N \rightarrow \infty$, pode-se desconsiderar os termos com $j = k = l = m$, cujo valor é igual a 1, pois as contribuições predominantes da somatória quádrupla são (N^2). As únicas contribuições restantes são aquelas cujos pares de índices são iguais. Ainda, para $j = l$ e $k = m$, as contribuições são nulas, já que $\langle \exp\{-i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}_j(0) + \mathbf{R}_j(\tau)]\} \rangle = 0$.

Por fim, as contribuições não nulas provenientes da equação 3.11 que restam referem-se a $j = k, l = m$ ou $j = m, k = l$ ($N \rightarrow \infty$). Como resultado, se obtém:

$$\begin{aligned} \langle I(\mathbf{q}, 0)I(\mathbf{q}, \tau) \rangle &= \sum_{j=1}^N 1 \sum_{i=1}^N 1 + \sum_{j=1}^N \langle \exp\{-i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}_j(0) - \mathbf{R}_j(\tau)]\} \rangle \sum_{k=1}^N \langle \exp\{-i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}_k(0) - \mathbf{R}_k(\tau)]\} \rangle \\ &= N^2 + N^2 |\langle \exp\{-i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}(0) - \mathbf{R}(\tau)]\} \rangle|^2 \end{aligned} \quad (3.19)$$

A função de autocorrelação da intensidade espalhada (normalizada) $g^{(2)}$ é definida como:

$$g^{(2)}(q, \tau) \equiv \frac{\langle I(\mathbf{q}, 0)I(\mathbf{q}, \tau) \rangle}{\langle I(\mathbf{q}) \rangle^2} \quad (3.20)$$

o que equivale à Equação (3.16) dividida por $\langle I(q) \rangle^2$. A Figura 3.7 exemplifica o comportamento de $g^{(2)}$ para o caso de uma amostra simulada com esferas de látex de 100nm de diâmetro e dispersão delta de tamanho.

Figura 3.7: Simulação de curva de autocorrelação característica para amostras de esferas de látex de 100nm com distribuição delta de tamanhos.

Como pode-se notar, DLS mede diretamente a função (real) de autocorrelação da intensidade espalhada, $g^{(2)}$, cabendo recordar que a corrente elétrica gerada no detector do experimento é proporcional à intensidade I instantânea detectada (Degiorgio e Lastovka (1971)).

Por fim, é possível estabelecer uma relação entre a função de autocorrelação normalizada dependente do campo elétrico ($g^{(1)}$) e a função de autocorrelação normalizada dependente exclusivamente da intensidade ($g^{(2)}$), substituindo (3.15) em (3.19) e posteriormente se inserindo (3.19) em (3.20). Sua forma final é alcançada recordando que $\langle I(\mathbf{q}) \rangle^2 = N^2$ de acordo com (3.11):

$$g^{(2)}(q, \tau) = 1 + [g^{(1)}(q, \tau)]^2 \quad (3.21)$$

Este resultado, conhecido como 'relação de Siegert', reflete as propriedades de fatoração da função de autocorrelação de uma variável Gaussiana complexa.

Apesar da Equação (3.21) ser derivada da suposição de uma suspensão diluída de esferas idênticas, ela aplica-se a qualquer sistema fluido com tamanhos de partícula muito menor do que a dimensão linear do volume de espalhamento (Pusey (1977)).

Caso o sistema seja composto por partículas interagentes, não-esféricas, não-idênticas e/ou flexíveis em suspensão, cujo campo elétrico espalhado é dado pela Equação (3.4), a função de autocorrelação $g^{(1)}(q, \tau)$ pode ser escrita com o auxílio de (3.12) e (3.4):

$$g^{(1)}(q, \tau) = \frac{\sum_j \sum_k \langle b_j(\mathbf{q}, 0) b_k^*(\mathbf{q}, \tau) \exp\{-i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}_j(0) - \mathbf{R}_k(\tau)]\} \rangle}{\sum_j \sum_k \langle b_j(\mathbf{q}) b_k^*(\mathbf{q}) \exp\{-i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}_j(0) - \mathbf{R}_k(0)]\} \rangle} \quad (3.22)$$

Neste caso, a função de correlação do campo elétrico $g^{(1)}(q, \tau)$ é frequentemente chamada de 'função de espalhamento intermediária medida', $f^M(q, \tau)$:

$$f^M(q, \tau) \equiv g^{(1)}(q, \tau) \quad (3.23)$$

Para partículas esféricas idênticas e interagentes, a amplitude do campo elétrico espalhado não depende de τ , de maneira que $\{b_j(q, \tau)\} = b(q)$. Por esta razão, a equação 3.22 se reduz a:

$$g^{(1)}(q, \tau) \equiv \frac{F(q, \tau)}{S(q)} \quad (3.24)$$

onde

$$F(q, \tau) = N^{-1} \sum_j \sum_k \langle \exp\{-i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}_j(0) - \mathbf{R}_k(\tau)]\} \rangle$$

(3.25)

e

$$S(q) = F(q, 0)$$

sendo $S(q)$ o fator de estrutura estático (médio). $F(q, \tau)$ é chamado de fator de estrutura dinâmica.

A equação 3.4 fornece a expressão para a amplitude do campo elétrico espalhado para um ponto distante; os resultados decorrentes dessa expressão correspondem à mesma situação. Portanto, como o detector possui uma área ativa não-nula, 'enxergando' distintos campos espalhados (ou intensidades) em diferentes pontos de sua superfície, a equação 3.21 pode ser modificada para:

$$g^{(2)}(q, \tau) = 1 + \beta [g^{(1)}(q, \tau)]^2 \quad (3.26)$$

sendo β um fator que representa o grau de coerência espacial da luz espalhada sobre o detector. É determinado pela relação entre área do detector e a área do padrão de interferência. Quando essa razão é muito menor que 1 (essencialmente um 'detector pontual'), $\beta \rightarrow 1$, e quando é demasiadamente grande, $\beta \rightarrow 0$. Na prática, a abertura do detector é geralmente escolhida de maneira que $\beta \approx 0,8$ (Pusey (2002)). Invertendo-se a equação (3.26), tem-se

$$\beta^{1/2} g^{(1)}(q, \tau) = \sqrt{g^{(2)}(q, \tau) - 1} \quad (3.27)$$

β é um parâmetro ajustado durante o processo de análise.

3.2 Determinação de tamanho de partículas por DLS

Uma das principais aplicações de DLS é a determinação de tamanho de partículas. Esta tarefa é realizada medindo-se o coeficiente de difusão de partículas em movimento Browniano em suspensão, conforme é mostrado na seção a seguir.

3.2.1 Partículas esféricas

Para o caso de partículas esféricas idênticas e não-interagentes em suspensão, a função de autocorrelação do campo elétrico (ou função de autocorrelação intermediária) é dada pela equação (3.15):

$$g^{(1)}(q, \tau) = \langle \exp\{-i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}(0) - \mathbf{R}(\tau)]\} \rangle = \langle \exp[i\mathbf{q} \cdot \Delta\mathbf{R}(\tau)] \rangle \quad (3.28)$$

sendo o deslocamento de uma partícula qualquer no tempo τ :

$$\Delta\mathbf{R}(\tau) \equiv \mathbf{R}(\tau) - \mathbf{R}(0) \quad (3.29)$$

Pode-se notar que esse resultado (Equação 3.28) também é obtido a partir da equação (3.22) ao se impor que as posições não são correlacionadas: $\{b_j(\mathbf{q}, t)\} = b(q)$

O deslocamento de uma partícula em movimentação Browniana é uma variável aleatória real e tridimensional, com distribuição de probabilidade Gaussiana:

$$P[\Delta\mathbf{R}(\tau)] = \left[\frac{3}{2\pi\langle\Delta R^2(\tau)\rangle} \right]^{3/2} \exp\left[-\frac{3\Delta R^2(\tau)}{2\langle\Delta R^2(\tau)\rangle}\right] \quad (3.30)$$

onde o deslocamento médio quadrático da partícula em um tempo τ é:

$$\langle\Delta R^2(\tau)\rangle = 6D\tau \quad (3.31)$$

sendo D o coeficiente de livre difusão translacional das partículas. Considerando-se que as partículas são esféricas e não-interagentes, pode-se supor que sua movimentação é Browniana, e D é dado pela equação de Stokes-Einstein (3.32).

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta d} \quad (3.32)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura, η a viscosidade do líquido e d o diâmetro da partícula.

Em um experimento de espalhamento dinâmico de luz, a grandeza determinada experimentalmente é o coeficiente de difusão D , e não o tamanho da partícula. Comumente, emprega-se a expressão de Stokes-Einstein (Equação 3.32) na descrição do coeficiente de difusão D para que se possa obter o tamanho de partícula, porém esta relação é válida apenas no caso de partículas esféricas não-interagentes. Como muitas dispersões coloidais

podem envolver interações entre partículas (e essas interações por sua vez dependem da concentração da suspensão), o uso inadvertido da expressão de Stokes-Einstein pode levar a estimativas tendenciosas do tamanho das partículas (Jaeger et al. (1991)). Além disso, para o caso de partículas bastante anisotrópicas, correções adicionais são necessárias (Perrin (1936), Hansen (2004), Koenig (1975) e Trirongjitmoah et al. (2010)).

Calculando-se a média de (3.28) sobre a distribuição Gaussiana (3.30), se obtém:

$$g^{(1)}(q, \tau) = \exp\left[-\frac{q^2}{6}\langle\Delta\mathbf{R}^2(\tau)\rangle\right] = \exp(-q^2 D\tau) \quad (3.33)$$

Neste caso simples, $g^{(1)}(q, \tau)$ é medido por DLS e ajustado a um decaimento exponencial com tempo τ e taxa de decaimento Γ , sendo

$$\Gamma = Dq^2 \quad (3.34)$$

Utilizando-se a Equação (3.5) para o módulo do vetor de espalhamento $\mathbf{q}$, o coeficiente de difusão pode ser determinado bem como o diâmetro d presente na equação (3.32).

Na técnica de espalhamento dinâmico de luz, um correlacionador é responsável por construir a função de autocorrelação $G^{(2)}(\tau)$ da intensidade espalhada:

$$G^{(2)}(\tau) = \langle I(t_0) \cdot I(t_0 + \tau) \rangle \quad (3.35)$$

Essa função depende exclusivamente da diferença τ e é independente de t_0 , tempo em que se inicia o cálculo da função de autocorrelação. t_0 , portanto, é arbitrário e é definido como a média do produto de intensidades em t_0 e $t_0 + \tau$.

Para partículas monodispersas e em movimentação Browniana, a função de autocorrelação de intensidades normalizada $g^{(2)}$ é essencialmente um decaimento exponencial em função de τ , conforme ilustrado na Figura 3.7 e definido a seguir na Equação (3.36):

$$g^{(2)}(\tau) = B + A \exp(-2\Gamma\tau) \quad (3.36)$$

onde B e A podem ser considerados como fatores instrumentais, em que $A \leq B$. A relação A/B pode ser considerada como um fator de qualidade do experimento, conforme será aclarado em seguida.

Por fim, a Equação (3.36) pode ser reescrita isolando-se a constante B , referente à *baseline* experimental:

$$g^{(2)}(\tau) = B(1 + f \cdot \exp(-2\Gamma\tau)) \quad (3.37)$$

f constitui um fator experimental responsável pela relação de sinal-ruído e representa com maior clareza a relação A/B recém mencionada.

3.3 Efeitos de Polidispersão

Enquanto algumas partículas biológicas podem ser preparadas para serem essencialmente idênticas, colóides sintéticos e polímeros inevitavelmente exibem alguma distribuição de tamanho (Pusey (2002)). Esta variação também é denominada por muitos autores por polidispersão. Deve-se atentar entretanto para a existência de distintos tipos de polidispersão. Alguns exemplos são:

- (i) polidispersão em tamanho
- (ii) polidispersão em forma
- (iii) polidispersão por materiais não-homogêneos e não-isotrópicos
- (iv) polidispersão devido à combinação dos itens anteriores

A seguir, será calculada a função de autocorrelação $g^{(1)}$ observada em amostras com polidispersão de tamanho.

A amplitude do campo elétrico b da luz espalhada por partículas esféricas homogêneas não interagentes independe de sua orientação ou do tempo, de maneira que $b_j(q, t) = b_j(q)$. Assim, a equação (3.22) se torna

$$g^{(1)}(q, \tau) = \frac{\sum_j \sum_k \langle b_j(\mathbf{q}) b_k^* \exp\{-i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}_j(0) - \mathbf{R}_k(\tau)]\} \rangle}{\sum_j \sum_k \langle b_j(\mathbf{q}) b_k^* \exp\{-i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}_j(0) - \mathbf{R}_k(0)]\} \rangle} \quad (3.38)$$

Devido ao fato das posições de partícula não serem correlacionadas, então:

$$\begin{aligned} g^{(1)}(q, \tau) &= \frac{\sum_j b_j^2(q) \langle \exp\{-i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}_j(0) - \mathbf{R}_j(\tau)]\} \rangle}{\sum_j b_j^2(q)} \\ &= \frac{\sum_j b_j^2(q) \exp(-q^2 D_j \tau)}{\sum_j b_j^2(q)} \end{aligned} \quad (3.39)$$

onde assume-se ao final que partículas de mesmo tamanho descrevem em média o mesmo deslocamento Browniano (Equações 3.28 e 3.33). $D_j \equiv k_B T / 3\pi\eta d_j$ é o coeficiente de difusão e τ_j o tempo de autocorrelação da partícula j com diâmetro d_j .

Logo, pelo princípio da superposição, a função de autocorrelação resultante pode ser escrita como a seguinte somatória:

$$g^{(1)}(\tau) = \frac{\sum_j p_j \exp(-\Gamma_j \tau)}{\sum_j p_j} \quad (3.40)$$

sendo p_j o peso estatístico proporcional à intensidade I_j espalhada por n_j partículas com diâmetro d_j , em uma distribuição discreta de tamanhos:

$$p_j \propto n_j I_j \quad (3.41)$$

p_j também pode por exemplo ser adotado como o número de partículas n_j ou então como uma combinação de fatores n_j e v_j , em que v_j é o volume das partículas n_j .

A teoria de espalhamento Rayleigh se aplica para partículas com $d \ll \lambda$. No caso de esferas homogêneas com índice de refração constante, a intensidade espalhada será (Finsy e Jaeger (1991)):

$$I_i \propto v_i^2 \propto d_i^6 \quad (3.42)$$

em que v_i é o volume das partículas de diâmetro d_i . Isto permite a utilização desta relação nos cálculos e análises de dados de espalhamento dinâmico de luz.

A Equação 3.39 mostra que a função de autocorrelação, para o caso de uma suspensão de esferas de poliestireno, se resume à somatória de exponenciais, cada uma correspondendo a uma partícula específica, ponderada pela respectiva intensidade espalhada. Para uma distribuição continua de tamanhos, portanto, a equação (3.39) pode ser escrita como:

$$g^{(1)}(\tau) = \int_0^\infty G(\Gamma) \exp(-\Gamma \tau) d\Gamma \quad (3.43)$$

sendo $G(\Gamma)$ a distribuição de taxas de decaimento da função exponencial $\exp(-\Gamma \tau)$, normalizada e pesada pela intensidade (ou seja, por d^6) (Finsy e Jaeger (1991)). Deve-se ressaltar que a distribuição $G(\Gamma)$ é diretamente proporcional à distribuição de tamanhos de partícula para o caso de partículas esféricas não-interagentes (ver Equação 3.32). Assim dito, pode-se observar que $g^{(1)}(q, \tau)$ é a transformada de Laplace com relação a Γ de $G(\Gamma)$,

o que se trata de um problema mal definido matematicamente. Pequenos erros estatísticos ou sistemáticos na curva de $g^{(1)}(q, \tau)$ se transformam em um grande erro ao se recuperar $G(\Gamma)$ (Stock e Ray (1985)), pois experimentalmente a função $g^{(1)}(\tau)$ (na realidade a função $g^{(2)}(\tau)$) não é conhecida até o infinito.

Costuma-se interpretar $G(\Gamma)$ como o fator de forma da distribuição, associado aos pesos estatísticos p_j decorrentes do perfil de distribuição de tamanhos de partícula. Consta na literatura o emprego de diversas definições para $G(\Gamma)$, como por exemplo funções delta, funções degrau ou funções Gaussianas (Berne e Pecora (1990)). Neste trabalho, serão utilizadas as distribuições delta e Gaussiana (3.44) na descrição de $G(\Gamma)$, conforme elaborado adiante (Equações 5.3 e 5.6).

$$G(\Gamma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_\Gamma^2}} \exp \frac{-(\Gamma - \Gamma_0)^2}{2\sigma_\Gamma^2} \quad (3.44)$$

Esta distribuição Gaussiana é definida em torno do valor médio Γ_0 e possui largura de meia altura igual a σ_Γ .

A distribuição $G(\Gamma)$, que conforme foi dito é normalizada e pesada pela intensidade, pode fornecer o coeficiente de difusão médio através da Equação (3.34). Este valor é também chamado de média z ou média harmônica z (z average), D_z , e pode ser calculado pela média harmônica dos coeficientes de difusão de cada partícula da distribuição:

$$D_z = \frac{\sum_i^N I_i}{\sum_i^N I_i/D_i} \quad (3.45)$$

sendo I_i a intensidade espalhada pela partícula i , D_i seu coeficiente de difusão e N o número de partículas da distribuição.

3.4 Métodos de Análise de Dados de Espalhamento Dinâmico de Luz

Nesta dissertação, foram utilizados os seguintes métodos de análise de dados de espalhamento dinâmico de luz:

- (i) Cumulantes
- (ii) Contin
- (iii) Expsam - Amostragem Exponencial, do inglês *Exponential Sampling*

- (iv) NNLS - Mínimos Quadrados Não-Negativos, do inglês *Non-Negative Least Squares*
- (v) DBLEXP - Exponencial Dupla, do inglês *Double Exponential*

A escolha destes métodos foi vinculada a sua disponibilidade dentro do pacote computacional *BIC* (5.2.1). Contudo, diversos outros métodos existem na literatura, como por exemplo os métodos de Histograma, Subdivisão e William-Watts. (Stock e Ray (1985))

Todos estes métodos visam obter a distribuição $G(\Gamma)$ a partir da função de autocorrelação do campo elétrico $g^{(1)}$, ou, na realidade, a partir da função de autocorrelação de intensidades $g^{(2)}(\tau)$, que se relaciona com $g^{(1)}(\tau)$ pela relação de Siegert, mencionada anteriormente (3.21). Faz-se necessária a inversão da Equação (3.43) mediante o ajuste por mínimos quadrados (χ^2). A função objetivo a ser minimizada é:

$$\chi^2 = \sum_{I=1}^N [y_m(\tau_i) - y^*(\tau_i)]^2 \quad (3.46)$$

onde $y_m(\tau_i)$ refere-se aos dados experimentais e $y^*(\tau_i)$ refere-se à função a ser ajustada. Este ajuste é levado a cabo pela minimização das derivadas parciais de χ^2 em relação aos parâmetros a serem otimizados (Stock e Ray (1985)).

Infelizmente, a inversão da Equação (3.43) consiste em um problema que cai na classe de problemas mal definidos (*ill posed problems*) (Hämarik (2017)), dificultando a obtenção de soluções para a função de distribuição $G(\Gamma)$. Consequentemente, se faz necessária a estipulação de contornos e vínculos a fim de se obter uma solução razoável para este problema.

Os métodos que serão apresentados nas próximas seções adotam diversas estratégias para a abordagem deste problema. Alguns assumem que $G(\Gamma)$ seja uma distribuição delta, como ocorre por exemplo com o método de ajuste de exponencial simples. Outros, buscam suavizar $G(\Gamma)$, privilegiando distribuições largas e contínuas, como no caso do método Contin.

3.4.1 Cumulantes

O método de cumulantes é amplamente utilizado para a análise de dados de autocorrelação. De acordo com artigo publicado em 1972 (Koppel (1972)), ele aplica-se particularmente bem à análise espectroscópica de macromoléculas em suspensão com pequena distribuição de diâmetro e fornece informações limitadas, porém precisas. A função de

correlação de campo elétrico da luz espalhada por estas moléculas (Equação 3.12) pode ser escrita como uma somatória de exponenciais com distintas taxas de decaimento Γ (Equação 3.43), à sua vez proporcionais ao coeficiente de difusão D . Assim, a função de distribuição de taxas de decaimento pode ser caracterizada, em um experimento de espalhamento de luz, pelo cálculo de cumulantes, conforme será definido a seguir.

Inicialmente, será considerado o caso simples de espalhamento de luz por uma suspensão diluída de moléculas esféricas opticamente isotrópicas e suficientemente pequenas quando comparadas ao comprimento de onda da luz incidente (seção 3.2.1).

No caso de uma solução monodispersa de moléculas esféricas opticamente isotrópicas, a função de autocorrelação normalizada $g^{(1)}(\tau)$ é definida por (3.43). Foi proposta por Koppel (Koppel (1972)) a similaridade entre as formas de $g^{(1)}(\tau)$ e sua definição equivalente da função geradora de momentos $M(-\tau, \Gamma)$ (Stuart e Ord (1994)), ponderada pela distribuição $G(\Gamma)$:

$$M(-\tau, \Gamma) = \int_0^\infty G(\Gamma) \exp(-\Gamma\tau) d\Gamma \equiv g^{(1)}(\tau) \quad (3.47)$$

Expandindo-se a Equação (3.47) em torno do valor médio $\bar{\Gamma}$ e integrando-se os termos resultantes, se obtém (Koppel (1972) e Frisken (2001)):

$$\begin{aligned} M(-\tau, \Gamma) &= \exp(-\bar{\Gamma}\tau) \cdot \left[1 + \frac{\mu_2}{2!}\tau^2 - \frac{\mu_3}{3!}\tau^3 + \frac{\mu_4}{4!}\tau^4 + \dots \right] \\ &\equiv g^{(1)}(\tau) \end{aligned} \quad (3.48)$$

Portanto, o primeiro coeficiente de τ^1 (3.48) é o momento μ_1 da expansão em torno da origem $\bar{\Gamma}$ e pode ser definido como:

$$\mu_1 = \bar{\Gamma} = \int_0^\infty \Gamma \cdot G(\Gamma) d\Gamma \quad (3.49)$$

O "emésimo" momento μ_m da distribuição $G(\Gamma)$ é dado pela "emésima" derivada da função geradora de momentos (3.48) no ponto de origem $\tau = 0$ (Frisken (2001)):

$$\begin{aligned} \mu_m(\Gamma) &= \left. \frac{d^m M(-\tau, \Gamma)}{d(-\tau)^m} \right|_{-\tau=0} \\ &= \left. \int_0^\infty G(\Gamma) \Gamma^m \exp(-\Gamma\tau) d\Gamma \right|_{-\tau=0} \end{aligned} \quad (3.50)$$

Analogamente, o logaritmo da função de autocorrelação $g^{(1)}$ (3.43) é equivalente à definição da função geradora de cumulantes $K(-\tau, \Gamma)$ (Stuart e Ord (1994)):

$$\ln[g^{(1)}(\tau)] \equiv K(-\tau, \Gamma) \quad (3.51)$$

Logo, pela Equação 3.51 e pelo logaritmo natural da Equação 3.47, tem-se que:

$$K(-\tau, \Gamma) = \ln[M(-\tau, \Gamma)] \equiv \ln[g^{(1)}(\tau)] \quad (3.52)$$

Substituindo-se (3.48) em (3.52) e expandindo-se em uma série de Taylor o termo $[1 + \frac{\mu_2}{2!}\tau^2 - \frac{\mu_3}{3!}\tau^3 + \frac{\mu_4}{4!}\tau^4 + \dots]$ (assumindo que a soma dos vários termos relacionados a τ é pequena), pode-se chegar à expressão polinomial que descreve a função geradora de cumulantes $K(-\tau, \Gamma)$ (Friskén (2001)):

$$K(-\tau, \Gamma) = -\bar{\Gamma}\tau + \frac{\mu_2}{2!}\tau^2 - \frac{\mu_3}{3!}\tau^3 + \frac{(\mu_4 - 3\mu_2^2)}{4!}\tau^4 + \dots \quad (3.53)$$

Os parâmetros μ advêm de $M(-\tau, \Gamma)$ (Equações 3.48 e 3.49). Já os coeficientes de τ^n são conhecidos por cumulantes k . Vale notar que os 3 primeiros cumulantes (k_1, k_2, k_3) são iguais aos respectivos 3 primeiros momentos μ .

Assim, os quatro primeiros cumulantes podem ser identificados como:

$$\begin{aligned} k_1 &= \bar{\Gamma} \\ k_2 &= \mu_2 \\ k_3 &= \mu_3 \\ k_4 &= \mu_4 - 3(\mu_2)^2 \end{aligned} \quad (3.54)$$

O primeiro cumulante, k_1 , constitui o parâmetro de maior importância no método de análise por cumulantes.

A função geradora de cumulantes pode ser sintetizada, segundo Koppel (1972), por:

$$K(-\tau, \Gamma) = \sum_{m=1}^{\infty} k_m(\Gamma) \frac{(-\tau)^m}{m!} \quad (3.55)$$

onde o “ m ésimo” cumulante $k_m(\Gamma)$, por tratar-se do coeficiente de $\frac{-\tau}{m!}$ da expansão proposta, pode ser escrito como a “ m ésima” derivada da função $K(-\tau, \Gamma)$:

$$k_m(\Gamma) = \frac{d^m K(-\tau, \Gamma)}{d(-\tau)^m} \Big|_{-\tau=0} \quad (3.56)$$

Assim, pode-se afirmar que o primeiro cumulante ($k_1 = \bar{\Gamma}$) (Equação 3.54) é diretamente proporcional ao coeficiente de difusão translacional médio $\bar{D}$. Portanto, k_1 é também proporcional a $\bar{d}$. Neste caso, $\bar{D}$ é também a média harmônica z (z -average), descrita na Equação (3.45):

$$\bar{D} = D_z = \bar{\Gamma}/q^2 \quad (3.57)$$

Por D_z ser bastante estável mesmo na presença de ruído, constitui um parâmetro conveniente na análise de dados de DLS.

De acordo com Doi e Edwards (1986), k_1 pode ser definido como:

$$k_1 = \bar{\Gamma} = D_T r_g^{-2} \cdot (q r_g)^n \quad (3.58)$$

sendo r_g seu raio de giro, proporcional ao raio hidrodinâmico. O parâmetro n depende do valor de $q r_g$, podendo assumir valor igual a 2 ou 3. Caso $q r_g \ll 1$, significando que a dispersão diluída de partículas apresenta tamanho de partícula pequeno quando comparado a λ , então $n = 2$. Por conseguinte, (3.58) fica reduzida à Equação (3.34). Caso $q r_g > 1$, o deslocamento observado na suspensão não é difusivo e $n = 3$. Neste caso, $\bar{\Gamma}$ passa a não depender mais do tamanho de partícula (ou de seu peso molecular).

O segundo cumulante, k_2 , é um bom parâmetro de estimativa da largura de distribuição de D e d . Os parâmetros k_3 e k_4 são as medidas de assimetria (*skewness*) e curtose (*kurtosis*) da distribuição (Friskén (2001)), respectivamente. Convém notar que este método é um dos menos afetados por ruído experimental e que, para o caso de distribuições Gaussianas de tamanho, os cumulantes de ordem maior que 2 são identicamente nulos (Koppel (1972)).

Cabe ainda ressaltar que o método de cumulantes é capaz de fornecer apenas os primeiros momentos do coeficiente de difusão D com suficiente precisão na análise de funções de autocorrelação (Pusey (2002)).

3.4.2 Contin

Provencher apresentou um algoritmo capaz de inverter a Equação (3.43) (Provencher (1979) Provencher et al. (1978)). O programa inclui subrotinas especializadas no tratamento de dados de autocorrelação oriundos de espalhamento de luz. Um termo adicional α é adicionado de modo a estabilizar (suavizar) o procedimento de ajuste, impedindo que soluções oscilatórias sejam obtidas. Deste modo, a função objetivo (3.46), que deve ser minimizada, é reescrita em forma matricial (Stock e Ray (1985)):

$$\chi^2 = (Y - CG_{ln})^T W (Y - CG_{ln}) + \alpha_p (DG_{ln})^T (DG_{ln}) \quad (3.59)$$

sendo Y um vetor com N pontos experimentais, C uma matriz cujos elementos devem ser otimizados, W uma matriz cujos elementos são proporcionais ao inverso de σ^2 , G_{ln} é um vetor com pontos escolhidos em uma dada distribuição contínua, D é uma matriz chamada operador diferença e utilizada na inclusão dos vínculos de estabilização e suavização da curva. Mais detalhes podem ser obtidos em Stock e Ray (1985).

O termo somado à direita, $\alpha_p (DG_{ln})^T (DG_{ln})$, fornece vínculos para que a solução seja estabilizada, enquanto o restante da equação é estritamente equivalente à Equação (3.46). A minimização desta equação, conforme foi tratado no início desta seção (3.4), constitui um problema que demanda contornos específicos para sua resolução. Ao passo que ruído é acrescentado aos dados experimentais, deve-se restringir a forma de $G(\Gamma)$ para que resultados negativos de tamanho de partícula não sejam obtidos. Este procedimento, consideravelmente empírico, é descrito em artigos específicos (Provencher et al. (1978), Provencher (1982b), Provencher (1982a)). Em sua versão original, o programa permite que o usuário determine o grau de suavização desejado.

3.4.3 Amostragem Exponencial (Exponential Sampling – EXPSAM)

Este método, também chamado de Inversão por Transformada de Laplace (McWhirter e Pike (1978)), propõe a inversão da Equação (3.43) pelo ajuste da função

$$y^*(\tau_i) = \sum_{m=1}^M a_m \exp(-\Gamma_m \tau_i) \quad (3.60)$$

Pode-se notar que y^* consiste em uma somatória de funções exponenciais simples $\exp(-\Gamma_m \tau_i)$, o que equivale à somatória das contribuições de M distribuições delta. Os

parâmetros a_m são ajustados de forma a minimizar o resíduo χ^2 definido na Equação (3.46).

A função de distribuição final pode ser reconstruída utilizando-se interpolação de dados ou pelo ajuste múltiplo do conjunto de distribuições delta, ligeiramente deslocado a cada repetição sequenciada. A implementação deste método supõe a utilização de procedimentos descritos em Gentleman (1974) e Gentleman (1973) a fim de se evitar dificuldades numéricas encontradas na resolução das equações.

3.4.4 Non-Negative Least Squares (NNLS)

Este método iterativo foi proposto para sistemas multimodais com distribuições heterogêneas de tamanho de partícula, em que a suavização de $G(\Gamma)$ não é essencial (Grabowski e Morrison (1983)).

A Equação (3.60), sujeita à restrição $a_m \geq 0$ para cada uma das M parcelas constituintes da somatória de exponenciais, é utilizada no ajuste dos parâmetros que minimizem χ^2 .

Uma rotina de mínimos quadrados não-negativos, descrita por Lawson e Hanson (1974), é responsável por encontrar os valores de a_m que minimizem a Equação (3.46).

Apesar da suavização não ser uma prioridade no método de NNLS, ainda assim deve-se impor certa uniformidade na distribuição $G(\Gamma)$. O procedimento completo é apresentado por Grabowski e Morrison (1983). Convém notar que nenhuma informação adicional tem de ser acrescentada pelo usuário, pois toda a informação necessária é extraída da função de autocorrelação.

3.4.5 Exponencial Dupla (Double Exponential – DBLEXP)

Este método parte do princípio de que a amostra a ser analisada é composta por duas espécies em suspensão, ambas com distribuição delta de tamanho de partícula. Consequentemente, a função de autocorrelação utilizada na minimização da Equação (3.46) consiste na soma de duas exponenciais simples e pode ser escrita como:

$$g_1(\tau) = b_1 e^{-\Gamma_1 \tau} + b_2 e^{-\Gamma_2 \tau} \quad (3.61)$$

em que os parâmetros b_1 e b_2 são exclusivamente positivos e ajustados de maneira a se obter valores otimizados de Γ_1 e Γ_2 . Evidentemente, esse método é adequado para a determinação de tamanho de partícula em misturas bimodais.

Limitações dos métodos de Análise

Conforme foi visto na seção 3.3, a inversão da Equação (3.43),

$$g^{(1)}(\tau) = \int_0^\infty G(\Gamma) \exp(-\Gamma\tau) d\Gamma$$

cai na classe de problemas mal definidos matematicamente (pois experimentalmente somente temos acesso a uma pequena região) e requer que condições sejam assumidas para o cálculo da distribuição $G(\Gamma)$. Portanto, qualquer método que seja utilizado no processo de análise trará consigo suposições acerca do sistema de interesse. Por esta razão, cada um dos métodos abordados no capítulo anterior (seção 3.4) fornece distintas representações das distribuições $G(\Gamma)$, possuem diferentes dependências com informações fornecidas a priori e demandam tempos computacionais e requerimentos processuais particulares. Dois exemplos contrastantes entre si são o método CONTIN (*Constrained Regularization*), que em consonância com seu propósito inicial tende a fornecer curvas de $G(\Gamma)$ mais suaves, e o método NNLS, voltado para a caracterização de sistemas supostamente multimodais e com distribuições estreitas de tamanho. Estes procedimentos de minimização não lineares necessitam de valores iniciais para os parâmetros de ajuste. Os programas comerciais estimam estes valores a partir dos próprios dados experimentais e realizam a otimização. Como será mostrado a seguir, ao se inserir valores simulados, em alguns casos estes valores iniciais não são suficientes para garantir um bom ajuste dos dados.

Conforme descrito anteriormente, este trabalho investiga os limites de resolução de métodos de análise para o caso de amostras monomodais e bimodais. Análises desta natureza são escassas na literatura e esta dissertação certamente contribuirá neste aspecto. Utilizando-se programas de gerenciamento de filas no ambiente computacional *Windows* (Microsoft (2016)), foi possível a análise de grande quantidade de dados simulados de

autocorrelação pelo programa *BIC* (??) da *Brookhaven*TM. Isto permitiu a investigação da dependência de resultados fornecidos pelos métodos de análise com basicamente dois parâmetros de maior interesse: a separação relativa entre dois tamanhos médios de grupos de partícula com distribuições estreitas e a largura de distribuições Gaussianas de tamanhos em amostras monomodais.

Conforme mencionado na seção 5.2.1, diversos programas computacionais são disponíveis na literatura e em soluções comerciais para o tratamento e análise de dados de autocorrelação. Muitos desses programas, porém, não apresentam os ajustes realizados e apenas fornecem o resultado final. Como será visto mais adiante, sérias implicações podem decorrer dessa falta de informação. Valores errados ou tendenciosos podem ser obtidos para o caso de ajustes insatisfatórios.

Uma solução alternativa para o uso de programas comerciais é a implementação de rotinas de análise, entretanto este tema está fora do escopo desse trabalho. Assim, optou-se pelo programa *BIC* fornecido juntamente com o equipamento da *Boorkhaven*, que permite fazer análises usando os métodos NNLS, Contin, DBLEXP, EXPSAM, Cumulantes e exponencial simples, e que fornece informações acerca do ajuste realizado. O programa para gerenciamento de filas mencionado anteriormente permitiu a chamada recursiva e automatizada deste programa de ajuste para uma série de dados simulados. A geração de dados simulados foi feita utilizando rotinas em *Python*.

Para que dados simulados correspondessem a dados reais, usou-se os parâmetros físicos experimentais descritos na Tabela 5.3 na definição do vetor de espalhamento $\mathbf{q}$ (3.7), no coeficiente de difusão D (3.32) e na Equação (3.37). Estes parâmetros foram obtidos de experimentos reais de espalhamento dinâmico de luz descritos no capítulo (6), de maneira que caracterizam valores típicos para a configuração experimental utilizada. Outros valores podem ser empregados em simulações, devendo-se atentar para os parâmetros experimentais utilizados (comprimento de onda do laser, viscosidade da amostra, temperatura, ângulo de espalhamento, etc), unidades assumidas pelos programas de análise e formato dos arquivos.

Os resultados discretizados de análise da distribuição de tamanho de partícula fornecidos pelo *software BIC* encontram-se na forma de histograma. Com o auxílio de programa escrito em *Python* (seção 5.2.1), as distribuições referentes a cada espécie constituinte foram identificadas e seu diâmetro médio de partícula ($\bar{d}$) e desvio padrão de distribuição de

diâmetros (σ_d) foram calculados de acordo com as seguintes somatórias:

$$\bar{d} = \frac{\sum_j d_j \cdot p_j}{\sum_j p_j} \quad (4.1)$$

$$\sigma_d = \sqrt{\frac{\sum_j p_j (d_j - \bar{d})^2}{\sum_j p_j}} \quad (4.2)$$

sendo d_j o diâmetro das partículas j que têm uma contribuição p_j para a intensidade total detectada $\sum_j p_j$. Os principais valores fornecidos pelo programa *BIC* na forma de histograma são d_j e p_j . Outros valores são os respectivos pontos da curva ajustada (exemplo: Figura 6.1) e os respectivos pontos de resíduo normalizado.

A variância σ^2 também é chamada pelo programa *BIC* de *índice de polidispersão*.

Materiais e Métodos

5.1 Materiais

5.1.1 Analisador de Tamanho de Partícula NanoBrook 90Plus

Nesta dissertação utilizou-se o analisador de tamanho de partícula por espalhamento dinâmico de Luz (DLS) da marca *BrookHaven Instruments Corp.*, pertencente ao Grupo de Fluidos Complexos do IFUSP. Este equipamento é ideal para medidas em sistemas diluídos, com faixa de medidas de tamanho de partícula aproximada de 0.3nm até 6 μ m e controle de temperatura da amostra de -5°C até 110°C. Realiza leituras de luz espalhada a 90° em relação ao feixe de luz incidente na amostra. Além disso, possui diversos tipos de porta amostras disponíveis tanto em celas de poliestireno como em celas de vidro.

Figura 5.1: Equipamento de DLS NanoBrook 90Plus Particle Size Analyzer instalado no IFUSP. (<http://www.bic.com/nanobrook-90plus>)

O equipamento da Brookhaven possui pacotes computacionais que incorporam distintos

métodos de análise de dados de autocorrelação (5.2.1). Estes métodos serão empregados neste estudo, embora existam ainda inúmeros outros programas de análise disponíveis tanto na literatura quanto em equipamentos comerciais. Este é o caso, por exemplo, dos produtos oferecidos pelas empresas *Malvern*¹, *LS Instruments*², *ALV Systems*³, *Wyatt*⁴, entre outros.

5.1.2 Amostras Padrão de Tamanho 3000 Series NanosphereTM

Foram utilizadas amostras padrão de esferas de poliestireno, fornecidas pela empresa *ThermoScientific*, com nome comercial *3000 Series Nanosphere*, e tamanhos de diâmetro descrito na Tabela 5.1.

Possuem índice de refração de 1.59 a 25°C, densidade de 1.05g/cm³ e são certificadas pelo Instituto Nacional de Padrões dos Estados Unidos (*NIST – National Institute of Standards and Technology*). O grupo de fluidos complexos possui amostras de 92nm e 203nm de diâmetro. Na Tabela 5.1, são especificadas características das amostras analisadas neste trabalho:

Identificação comercial	diâmetro médio	desvio padrão populacional
90nm	92nm ($\pm 3nm$)	7,0nm
200nm	203nm($\pm 5nm$)	4,7nm

Tabela 5.1 - Amostras padrão de esferas de poliestireno

As amostras esféricas padrão foram fundamentais para que se checasse a validade dos dados simulados. A partir delas, também se obteve valores de parâmetros físicos utilizados no cálculo de curvas de autocorrelação, sem os quais seria inviável a geração dados simulados confiáveis. Estes valores encontram-se em sua maioria no cálculo do vetor de espalhamento $\mathbf{q}$ (3.7) e do coeficiente de difusão D (3.32).

¹ <http://www.malvern.com>

² <http://software.lsinstruments.ch/>

³ http://alvgmbh.de/Download_Area/download_area.html/

⁴ <http://www.wyatt.com>

5.2 Simulações e Análise de Dados

5.2.1 Programas Computacionais Utilizados

As simulações de curvas de autocorrelação foram geradas por códigos escritos em linguagem *Python* (Rossum (1995)) (Apêndice B).

As análises de todos os dados de autocorelação foram realizadas pelo *software BIC Dynamic Light Scattering Software*, da *Brookhaven Instruments Corporation*. A escolha deste recurso se deveu primeiramente à sua utilização quotidiana dentro de nosso grupo de fluidos complexos do Instituto de Física. Outras razões para seu emprego são o renome da empresa fabricante e a ampla divulgação deste pacote computacional na comunidade científica.

O procedimento de análise utilizando o *software BIC* foi automatizado por uma rotina capaz de estabelecer uma fila de processamento de amostras, salvando sequencialmente os valores de ajustes e de diâmetros hidrodinâmicos resultantes em planilhas de dados (Apêndice C). Estes resultados foram posteriormente manipulados por rotinas escritas em código *Python* a fim de se extrair informações relevantes em larga escala (Apêndice D).

O panorama completo de utilização dos programas computacionais é ilustrado no diagrama de blocos na Figura 5.2.

Apesar de se ter optado pela utilização do programa *BIC*, outros pacotes computacionais também seriam capazes de analisar os dados gerados nestas simulações de autocorrelação em experimentos de espalhamento dinâmico de luz, como é o caso, por exemplo, dos programas citados acima (5.1.1).

Figura 5.2: Diagrama de blocos identificando fases do processo de manipulação de dados simulados (em letras escuras) e respectivos programas computacionais utilizados (em itálico).

5.2.2 Geração de Dados

Foram gerados 4 conjuntos simulados de curvas de autocorrelação, elencados na Tabela 5.2. Cada curva teórica foi formatada de maneira a poder ser lida pelo *software BIC* (5.2.1). Para cada conjunto, foram simuladas 3 amostras, com diâmetros de 10nm, 100nm, e 1000nm. O propósito para a adoção destes três valores de diâmetro reside na comprovação de que valores relativos podem ser utilizados no lugar de valores absolutos na análise de espalhamento dinâmico de luz, apenas importando a relação entre diâmetros e larguras de distribuições de tamanho.

Distribuição	Tipo de dispersão	Parâmetro variado	Objetivo
Delta	monomodal	nenhum	Conferir o funcionamento do algoritmo, adequando-se unidades de medida, fatores de calibração e parâmetros experimentais para obtenção de valores fornecidos inicialmente.
Delta	bimodal	diâmetro médio	Investigar separação mínima entre diâmetros médios de duas espécies em suspensão passível de ser identificada por métodos de análise. Investigar a precisão com que os métodos de análise fornecem os valores de diâmetro.
Gaussiana	monomodal	largura da distribuição	Investigar resolução máxima e comportamento de métodos de análise sobre efeitos de polidispersão. Investigar a precisão com que os métodos de análise fornecem os valores de largura de distribuição e diâmetro central.
Gaussiana	bimodal	diâmetro médio e largura da distribuição	Investigar resolução máxima capaz de separar duas espécies polidispersas com diâmetros médios distintos. Investigar a precisão com que os métodos de análise fornecem os valores largura de distribuição e diâmetros.

Tabela 5.2 - Conjuntos simulados de amostras.

Com exceção do primeiro conjunto simulado listado acima, com distribuição delta monomodal, todos os demais sofreram variações sequenciais em ao menos 1 de seus parâmetros. Os parâmetros variados, a quantidade destas variações e seus objetivos constam ainda na Tabela 5.2. Maiores detalhes acerca dos valores utilizados em cada simulação são descrito mais adiante (Seção 5.2.2.4).

A variância σ_F^2 , identificada como "polidispersão" pelo programa computacional *BIC*

(seção 5.2.1), pode ser definida em função da taxa de decaimento Γ como:

$$\sigma_{\Gamma}^2 = \frac{1}{\bar{\Gamma}^2} \frac{\sum_j p_j (\Gamma_j - \bar{\Gamma})}{\sum_j p_j} \quad (5.1)$$

onde os pesos p_j são proporcionais ao número de partículas com diâmetro d_j , conforme já mencionado anteriormente, e a taxa média de decaimento $\bar{\Gamma}$ é dada como:

$$\bar{\Gamma} = \frac{\sum_j p_j \Gamma_j}{\sum_j p_j} \quad (5.2)$$

5.2.2.1 Distribuições Delta

Para as amostras monodispersas, utilizou-se a função delta na descrição de distribuições estreitas de diâmetros:

$$G(\Gamma) = \begin{cases} 1, \Gamma = \Gamma_0 \\ 0, \Gamma \neq \Gamma_0 \end{cases} \quad (5.3)$$

sendo Γ_0 a taxa de decaimento da curva de autocorrelação para a distribuição monodispersa.

Desta maneira, para o caso de amostras monomodais, (3.43) fica reduzida a

$$g(\tau) = \exp(-\Gamma\tau) \quad (5.4)$$

Caso existam mais espécies monodispersas em suspensão na amostra (amostras multimodais), a função de correlação será a soma das contribuições de cada conjunto de tamanhos de partículas:

$$g(\tau) = \sum_{i=1}^N b_i g_i(\tau) = \sum_{i=1}^N b_i \exp(-\Gamma_0^i \tau) \quad (5.5)$$

sendo b_i o pré-fator responsável por pesar as respectivas contribuições de cada função de correlação $g_i(\tau)$.

5.2.2.2 Distribuições Gaussianas

Foi adotada a função de distribuição Gaussiana (3.44) como descrição da distribuição de tamanhos de partícula em suspensão da maioria das amostras simuladas:

$$G(\Gamma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_\Gamma^2}} \exp\left(-\frac{(\Gamma - \Gamma_0)^2}{2\pi\sigma_\Gamma^2}\right) \quad (5.6)$$

Por conseguinte, pode-se resolver a integral presente em (3.43) utilizando-se a Equação (3.44), obtendo-se:

$$g(\tau) = \frac{1}{2} \exp\left(\frac{1}{2}\tau(\sigma_\Gamma^2\tau - 2\Gamma)\right) \left(1 + \operatorname{erf}\left(\frac{-\tau\sigma_\Gamma^2 + \Gamma}{\sqrt{2}\sigma_\Gamma}\right)\right) \quad (5.7)$$

sendo erf (Weisstein (2016)) a função de erro de Gauss que permite o cálculo da integral de distribuições normais e que é definida como:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad (5.8)$$

Deve-se ressaltar que, na Equação 5.6, não existe restrições para valores de tempo negativos, embora se saiba que as distribuições somente podem assumir valores positivos. Isso gera um limite máximo para a largura das distribuições Gaussianas que podem ser utilizadas. Este ponto será melhor abordado abaixo.

Neste trabalho, utilizou-se o *software* Mathematica (Wolfram Research (2010)) na resolução numérica da função de erro em (5.7).

5.2.2.3 Amostragem de Tempos de Autocorrelação

Os tempos de correlação τ , empregados na equação 3.12, são determinantes nos processos de coleta de dados e de análise, pois estabelecem a distribuição dos pontos experimentais de autocorrelação a partir dos quais se extrai informação acerca da distribuição de tamanhos de partícula. Tempos de correlação de maior valor estão associados a maiores tamanhos de partícula (menores coeficientes de difusão D), enquanto tempos de correlação de menor valor estão associados a menores tamanhos de partícula (maiores D). Sendo assim, a carência de pequenos tempos de correlação pode ocasionar perda de informação significativa no caso de distribuições de tamanho com valores suficientemente pequenos. De forma análoga, o mesmo ocorre para grandes τ e grandes d .

Para que fossem geradas as curvas de autocorrelação $g(\tau)$, uma régua de 200 tempos de correlação τ foi adotada de modo a favorecer o ajuste de curvas de autocorrelação referentes a partículas da ordem de 10 a 1000 nanômetros. Os valores de τ , provenientes da configuração padrão do *software* de análise BIC, encontram-se graficados na Figura 5.3.

Figura 5.3: Tempos de correlação (τ) usados nas simulações.

5.2.2.4 Características das amostras simuladas

Foram simuladas dispersões de nanoesferas de látex em meio aquoso. Os valores de constantes adotados nas simulações, provenientes da configuração padrão do *software* BIC e das características instrumentais do analisador de DLS, foram os seguintes:

Parâmetros	valor
η	$9,78 \cdot 10^{-4} Pa.s$
n	1,33099997
k	$1,38064852 \cdot 10^{-23} J.s$
T	294,15K
θ	90°
λ	657nm
η_{real}	1,59
η_{imag}	0
f	1

Tabela 5.3 - Parâmetros experimentais, com valores que podem ser alterados pelo usuário

sendo η a viscosidade da água na temperatura T , n o índice de refração da água, k a

constante de Boltzman, θ o ângulo de detecção da intensidade espalhada, η_{real} e η_{imag} os índices de refração real e imaginário da partícula espalhadora, respectivamente.

Amostras monodispersas e polidispersas foram geradas conforme descrito nas Tabelas 5.4 e 5.5.

Identificação do conjunto de amostras	Distribuição de tamanhos de partículas	$d^i(nm)$	$\sigma^i(nm)$
10nm(D)	Delta	10	0
100nm(D)	Delta	100	0
1000nm(D)	Delta	1000	0
IterSigma_10	Gaussiana	10	$i \cdot \frac{d^i}{10}$
IterSigma_100	Gaussiana	100	$i \cdot d^i$
IterSigma_1000	Gaussiana	1000	$i \cdot d^i \cdot 10$

Tabela 5.4 - Conjuntos de amostras monomodais simuladas: principais valores de parâmetros adotados, com $1 \leq i \leq 850$ para distribuições Delta e $1 \leq i \leq 100$ para distribuições Gaussianas.

Identificação do conjunto de amostras	Distribuição de tamanhos	$d_1^i(nm)$	$\sigma_1^i(nm)$	$d_2^i(nm)$	$\sigma_2^i(nm)$
10nm(+0.1)(D)	Delta	10	0	$d_1^i + \frac{i}{10}$	0
100nm(+1)(D)	Delta	100	0	$d_1^i + i$	0
1000nm(+10)(D)	Delta	1000	0	$d_1^i + 10 \cdot i$	0
10nm(+0.1)(G)	Gaussiana	10	$d_1^i \cdot \frac{5}{100}$	$d_1^i + \frac{i}{10}$	$d_2^i \cdot \frac{5}{100}$
100nm(+1)(G)	Gaussiana	100	$d_1^i \cdot \frac{5}{100}$	$d_1^i + i$	$d_2^i \cdot \frac{5}{100}$
1000nm(+10)(G)	Gaussiana	1000	$d_1^i \cdot \frac{5}{100}$	$d_1^i + 10 \cdot i$	$d_2^i \cdot \frac{5}{100}$
100nm(+1)(G)10	Gaussiana	100	$d_1^i \cdot \frac{10}{100}$	$d_1^i + i$	$d_2^i \cdot \frac{10}{100}$
100nm(+1)(G)20	Gaussiana	100	$d_1^i \cdot \frac{20}{100}$	$d_1^i + i$	$d_2^i \cdot \frac{20}{100}$
100nm(+1)(G)30	Gaussiana	100	$d_1^i \cdot \frac{30}{100}$	$d_1^i + i$	$d_2^i \cdot \frac{30}{100}$
100nm(+1)(G)40	Gaussiana	100	$d_1^i \cdot \frac{40}{100}$	$d_1^i + i$	$d_2^i \cdot \frac{40}{100}$

Tabela 5.5 - Conjuntos de amostras bimodais simuladas: principais valores de parâmetros adotados, com $1 \leq i \leq 850$ para todas as distribuições.

5.3 Exemplos de Simulações

A seguir, constam alguns exemplos de simulações realizadas de acordo com os parâmetros citados anteriormente nas Tabelas 5.4 e 5.5 e baseadas no conjunto de tempos de correlação

τ descritos na seção 5.2.2.3. Os resultados dependem fundamentalmente de valores relativos dos parâmetros empregados, como por exemplo relação entre σ e d ou entre d^1 e d^2 para o caso de amostras bimodais.

5.3.1 Distribuições Delta

Distribuições delta, também chamadas de distribuições monodispersas, assumem que, para cada espécie de partículas em suspensão, há apenas um tamanho possível, com desvio padrão nulo.

Havendo somente 1 espécie constituinte, a distribuição é denominada monomodal. Distribuições multimodais contam com 2 espécies constituintes (distribuição bimodal) ou mais.

5.3.1.1 Monomodal

A amostra $100nm(D)$ (Tabela 5.4) é tomada como exemplo a seguir (Figura 5.4).

Figura 5.4: Autocorrelação (a) e Distribuição (b) de tamanhos de partícula para dispersão simulada monomodal monodispersa de tamanhos centrada em 100nm.

5.3.1.2 Bimodal

Todas as amostras bimodais simuladas (5.5), sejam elas distribuições delta ou Gaussiana, foram constituídas por uma primeira espécie de diâmetro fixo (de menor valor médio) e por uma segunda espécie de diâmetro variável (de maior valor médio).

A seguir, é apresentada a amostra $100nm(+1)(D)$, caracterizada como uma distribuição delta bimodal. Por definição, sua polidispersão (σ^2) é identicamente nula por se tratar de

uma distribuição delta.

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

Figura 5.5: Amostra 100nm(+1)(D) simulada de acordo com a Tabela 5.4. (a) valores de diâmetro médio das duas espécies componentes em função das 850 iterações simuladas; (b) Autocorrelação: iteração 1. (c) Distribuição de tamanho de partícula: iteração 1, em que as espécies possuem mesmo diâmetro. (d) Autocorrelação: iteração 841. (e) Distribuição de tamanho de partícula: iteração 841.

5.3.2 Distribuições Gaussianas

Empregou-se a distribuição Gaussiana para a simulação de polidispersões, conforme discorrido na seção 5.2.2. Para dispersões bimodais, diâmetro médio adotado da espécie fundamental, de menor tamanho, foi de 100nm. Esse mesmo valor também foi empregado nas simulações monomodais descritas a seguir.

5.3.2.1 Monomodal

As polidispersões monomodais foram mantidas centradas em um valor fixo (Tabela 5.4), variando-se sequencialmente apenas suas larguras (Figura 5.6). O efeito dessa variação sobre a curva de autocorrelação simulada é exemplificada pela amostra *IterSigma_100* na Figura 5.7. Tendo em vista que valores negativos de diâmetro poderiam ser assumidos em decorrência do alargamento gradual das distribuições, foi imposto que, nesses casos, estes valores seriam considerados iguais a zero. Exemplo deste caso é ilustrado na Figura 5.7(d), em que o desvio padrão (σ) da distribuição é igual a 91% de $\bar{d}$, e a contagem de partículas com $d \leq 0$ é nula.

Figura 5.6: Valores de σ da distribuição Gaussiana das 850 iterações simuladas da amostra *IterSigma_100*, definida na Tabela 5.4.

Figura 5.7: Amostra monomodal simulada. (a): Autocorrelação, $\sigma = 1\%$ de $\bar{d}$. (b) Autocorrelação, $\sigma = 91\%$ de $\bar{d}$. (c): Distribuição de tamanhos, $\sigma = 1\%$ de $\bar{d}$. (d): Distribuição de tamanhos, $\sigma = 91\%$ de $\bar{d}$

5.3.2.2 Bimodal

A seguir, apresenta-se a amostra $100nm(+1)(G)$ como exemplo de dispersão Gaussiana bimodal, com progressão de diâmetro médio da segunda espécie constituinte (d^2). O desvio padrão σ de ambas as espécies se mantém constante conforme Tabela 5.5, sob o valor de 5% do valor do respectivo diâmetro d .

Figura 5.8: Amostra 100nm(+1)(G) (Tabela 5.5) constituída por 850 iterações. (a): valores de diâmetro médio. (b): valores de desvio padrão σ da distribuição Gaussiana relativos ao valor de d da iteração 1.

Figura 5.9: Distribuições de tamanho de cada espécie constituinte da Amostra 100nm(+1)(G) (Tabela 5.5). (a): iteração 1, com ambos diâmetros esperados (d^1 e d^2) centrados em 100nm; (b): iteração 11, $d^2 = 110\%$ de d^1 ; (c): iteração 21, $d^2 = 120\%$ de d^1 ; (d): iteração 41, $d^2 = 140\%$ de d^1 ; (e): iteração 91, $d^2 = 190\%$ de d^1 ; (f): iteração 301, $d^2 = 400\%$ de d^1 .

Resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados de análise de amostras reais e simuladas, dispostas nas Tabelas 5.1, 5.4 e 5.5. Cada uma das distribuições, Gaussiana ou delta, monomodal ou bimodal, simulada ou real, será apresentada e discutida.

6.1 *Distribuições Gaussianas Monomodais Experimentais*

Nesta seção são apresentados os resultados de experimentos de espalhamento dinâmico de luz conduzidos em amostras monomodais reais. Assume-se que suas distribuições sejam aproximadamente Gaussianas. Conforme foi especificado na Tabela (5.2), o principal objetivo desta etapa é a coleta de dados capazes de fornecer parâmetros físicos confiáveis, que serão utilizados posteriormente na geração de simulações. O aprendizado por parte do estudante das técnicas de medição e de análise também é um foco nesta etapa inicial.

6.1.1 *Nanoesferas de 92nm*

A amostra *90nm*, elencada na Tabela (5.1), foi analisada pelos métodos de ajuste de exponencial simples, NNLS, Contin, EXPSAM, e DBLEXP. Seus resultados são apresentados a seguir.

EXPONENCIAL

O ajuste de uma exponencial simples foi empregado aos dados experimentais da amostra *90nm* a fim de se verificar sua eficiência frente a amostras com distribuição estreita aproximadamente Gaussiana. Como é esperado para amostras padrão, apesar de se assumir *a priori* uma dispersão delta, uma exponencial simples foi capaz de ajustar os dados

experimentais, fornecendo uma ótima aproximação para o valor de diâmetro das esferas de látex, através do uso da equação de Stokes-Einstein (Equação 3.32), conforme apresentado na Tabela 6.1, a seguir. Outros valores também foram obtidos desse ajuste, como por exemplo a contagem de fundo (*baseline*) B e o fator instrumental f (Equação 3.37).

Parâmetros	valor	erro
f	0,5583	$\pm 0,0005$
B	12097956	± 782
$\Gamma_d(s^{-1})$	1476,2	$\pm 3,1$
$d_{medido}(nm)$	96,72	$\pm 0,21$

Tabela 6.1 - Resultados de ajuste de equação exponencial, com parâmetros B e f definidos na Equação (3.37): $g^{(2)}(\tau) = B(1 + f.e^{-2\Gamma\tau})$.

NNLS, CONTIN, EXPSAM E DBLEXP

Os métodos de análise NNLS, CONTIN, EXPSAM e DBLEXP foram empregados na análise da amostra experimental $90nm$ e seus respectivos ajustes são apresentados na Figura 6.1.

Figura 6.1: Ajustes realizados com amostra experimental $90nm$. São exibidos os resultados para os seguintes métodos de análise: (a) Mínimos Quadrados Não-Negativos (NNLS) (seção 3.4.4); (b) CONTIN (seção 3.4.2); (c) Amostragem Exponencial (EXPSAM) (seção 3.4.3); (d) Dupla Exponencial (DBLEXP) (seção 3.4.5) sobre dados experimentais de autocorrelação. Este último não foi capaz de realizar os ajustes aos dados de autocorrelação.

Todos os métodos mencionados acima apresentaram resultado de ajuste igualmente bons, com exceção do DBLEXP que não foi capaz de resolver o decaimento exponencial. Conforme mencionado na seção 6.2, este método provavelmente apresenta limitações decorrentes de sua implementação dentro do *software BIC* cujo código fonte não é disponível.

Os ajustes apresentados permitem a obtenção das distribuições de tamanho apresentadas logo a seguir na Figura 6.2.

Figura 6.2: Resultados experimentais de distribuição de diâmetro dos métodos de análise (a) NNLS, (b) CONTIN e (c) EXPSAM. d_{medido} e sua respectiva largura de distribuição σ_{medido} são apresentados em escala relativa (%) tendo por referência o valor esperado declarado na Tabela 5.1 para a amostra em questão. Sobre os dados experimentais discretizados em forma de barra do histograma, encontra-se graficada a curva Gaussiana que representa sua respectiva distribuição contínua (experimental).

Os valores médios de diâmetro resultantes das distribuições experimentais graficadas acima são todos compatíveis dentro de $1 \sigma_{esperado}$ com o esperado e encontram-se resumidos na Tabela 6.3. O método NNLS obteve uma característica distribuição estreita ($\sigma_{medido} = 0,33nm$), centrada em $96,86nm$, contrastante com a larga distribuição ($\sigma_{medido} = 9,78nm$) obtida pelo método EXPSAM, ideal para amostras com distribuições amplas. O método CONTIN apresentou valor de σ_{medido} próximo ao esperado. O método DBLEXP não apresentou resultados.

CUMULANTES

O método de Cumulantes (seção 3.4.1) pode fornecer informações sobre o diâmetro médio e informações sobre a distribuição, sendo elas a polidispersão, assimetria e curtose (achatamento). Todos estes parâmetros estão associados aos valores dos cumulantes (k_1 , k_2 , k_3 e k_4) (3.54) obtidos nos ajustes. Como mencionado anteriormente, para distribuições perfeitamente Gaussianas, os cumulantes k_3 e k_4 são nulos. Os valores obtidos constam na Tabela 6.2, a seguir.

Cumulante	$\Gamma \text{ s}^{-1}$	$d(nm)$	$\sigma(\%)$	erro RMS
primeiro	$1,465.10^3$	97,4	-	$5,5690.10^{-4}$
segundo	$1,467.10^3$	97,3	5,5	$5,5791.10^{-4}$
terceiro	$1,479.10^3$	96,5	0,219	$4,4629.10^{-4}$
quarto	$1,474.10^3$	96,9	0,138	$1,5691.10^{-3}$

Tabela 6.2 - Resultados obtidos por análise de cumulantes até quarta ordem dos dados de autocorrelação para a amostra experimental $90nm$, que consta na Tabela 5.1. Valores de diâmetro efetivo e de σ são calculados respectivamente a partir dos resultados de Γ , com auxílio da equação de Stokes-Einstein (3.32), e da polidispersão (σ^2).

RESUMO DE RESULTADOS

Os resultados obtidos pelos vários métodos de análise são mostrados na Tabela 6.3.

Os valores esperados de diâmetro e de σ_d , fornecidos pelo fabricante, conforme especificado na Tabela 5.1, são de $92nm$ e de $7nm$, respectivamente.

Método	$d_{medido}(nm)$	$\sigma_{medido}(nm)$
Exponencial	96,72($\pm 0,21$)	0
NNLS	96,86	0,33
CONTIN	96,46	3,65
DBLEXP	-	-
Cumulantes	97,30	5,40
EXPSAM	97,80	9,78

Tabela 6.3 - Valores obtidos pelos métodos de análise descritos anteriormente. Os valores obtidos pela análise por cumulantes advêm da equação geradora de cumulantes (3.53) calculada até segunda ordem.

Devido à distribuição ser estreita, uma função exponencial simples consegue ajustar

satisfatoriamente os dados experimentais. No entanto, ao se utilizar modelos que contemplem polidispersidades ($\sigma > 0$), pode-se obter informações adicionais.

O método NNLS fornece distribuições bastante estreitas ao passo que o método Contin e Cumulantes fornecem valores de largura de distribuição semelhantes. O método EXPSAM foi o que forneceu os maiores valores de largura de distribuição.

Com base nestes resultados, pode-se concluir que todos estes métodos são capazes de fornecer valores condizentes com os fornecidos pelo fabricante da amostra padrão. O método de Cumulantes, devido a sua relativa simplicidade quando comparado aos métodos NNLS, Contin e EXPSAM, apresenta impressionante capacidade em fornecer o valor médio e a polidispersão (σ^2) para amostras monomodais polidispersas. A habilidade deste método será comprovada nos exemplos de simulação monomodais apresentados posteriormente.

6.1.2 Nanoesferas de 203nm

EXPONENCIAL

Analogamente ao ajuste de uma função exponencial simples proposto no início da atual seção 6.1, a análise de dados de autocorrelação da amostra 200nm conduziu a resultados equivalentes aos do caso mencionado (Tabela 6.4).

Parâmetros	valor	erro
f	0,74395	$\pm 0,00041$
B	320190954	± 47036
$\Gamma(s^{-1})$	691,64	$\pm 0,95$
$d_{medido}(nm)$	206,43	$\pm 0,14$

Tabela 6.4 - Resultados de ajuste de equação exponencial, com parâmetros definidos de acordo com a Eq. (3.37) de autocorrelação: $G_2(\tau) = B(1 + f.e^{-2\Gamma\tau})$.

NNLS, CONTIN, EXPSAM E DBLEXP

A análise da amostra experimental 200nm pelos métodos NNLS e EXPSAM forneceu ajustes igualmente bons de decaimentos exponenciais aos dados de autocorrelação. O ajuste pelo método CONTIN apresentou uma pequena diferença no início da curva de autocorrelação, que acabou por ocasionar a determinação de valores de diâmetro médio e de distribuições de tamanho discrepantes dos valores esperados. O método DBLEXP não

apresentou resultados, semelhantemente aos casos anteriormente citados na seção 6.2 e no início desta seção 6.1.

Figura 6.3: Ajustes pelos métodos NNLS, CONTIN, EXPSAM, e DBLEXP sobre dados experimentais de autocorrelação. (a) ajuste NNLS; (b) ajuste CONTIN; (c) ajuste EXPSAM; (d) ajuste DBLEXP

Foram calculados os parâmetros de interesse d_{medido} e σ_{medido} , apresentados na Tabela 6.6 e graficados a seguir na Figura 6.4.

Figura 6.4: Resultados experimentais de distribuição de diâmetro dos métodos de análise (a): NNLS. (b): CONTIN (com escala do eixo x diferente dos demais itens (a) e (c)). (c): EXPSAM. d_{medido} e sua respectiva largura de distribuição σ_{medido} são apresentados em escala relativa (%) tendo por referência o valor esperado declarado na Tabela 5.1 para a amostra em questão. Sobre os dados experimentais discretizados em forma de barra do histograma, encontra-se graficada a curva Gaussiana que representa sua respectiva distribuição contínua (experimental).

O método NNLS forneceu uma distribuição bastante estreita ($\sigma_{medido} = 0,6nm$), centrada em $d_{medido} = 202,5nm$. Em contrapartida, o método EXPSAM, centrado em $d_{mdido} = 205,5nm$, apresentou $\sigma_{medido} = 20,6nm$. Como descrito acima, o método COTIN não conseguiu um ajuste preciso dos dados, fornecendo valores de diâmetro médio e de largura de distribuição bastante discrepantes dos valores esperados. Foi o método CONTIN, porém, que apresentou maior largura de distribuição de tamanhos, com $\sigma_{medido} = 60,0nm$.

CUMULANTES

O método de Cumulantes (seção 3.4.1) obteve resultados compatíveis com o valor de $d_{esperado}$, apresentados na Tabela 6.5, a seguir. Os quatro primeiros cumulantes são descritos pela Equação 3.54 e suas especificidades constam ainda na seção 3.4.1. Convém relembrar que o cálculo de cumulantes de segunda ordem é o mais adequado para a descrição de amostras monomodais com distribuições estreitas de tamanho, como é o caso desta.

Cumulante	$\Gamma \text{ s}^{-1}$	$d(nm)$	$\sigma(\%)$	erro RMS
primeiro	$6,925 \cdot 10^2$	204,3	-	$3,0665 \cdot 10^{-4}$
segundo	$6,925 \cdot 10^2$	204,3	3,2	$3,0679 \cdot 10^{-4}$
terceiro	$6,927 \cdot 10^2$	204,2	4,5	$3,0482 \cdot 10^{-4}$
quarto	$6,975 \cdot 10^2$	202,9	23,9	$2,5226 \cdot 10^{-2}$

Tabela 6.5 - Resultados obtidos por análise de cumulantes até quarta ordem dos dados de autocorrelação para a amostra experimental $200nm$, que consta na Tabela 5.1. Valores de diâmetro efetivo e de σ são calculados respectivamente a partir dos resultados de Γ , com auxílio da equação de Stokes-Einstein (3.32), e da polidispersão (σ^2).

RESUMO DE RESULTADOS

Os resultados relevantes desta seção 6.1 são apresentados a seguir na Tabela 6.6.

O valor esperado de diâmetro e de σ , conforme especificado na Tabela 5.1, são de $203,0nm$ e de $4,7nm$, respectivamente.

Método	$d_{medido}(nm)$	$\sigma_{medido}(nm)$
Exponencial	$206,43(\pm 0,14)$	0
NNLS	202,46	0,59
CONTIN	321,12	60,00
DBLEXP	-	-
Cumulantes	204,30	6,52
EXPSAM	205,46	20,56

Tabela 6.6 - Valores medidos d e σ são sintetizados para os distintos métodos de análise empregados nesta seção 6.1. Os valores obtidos pela análise por cumulantes advém da equação geradora de cumulantes (3.53 calculada até segunda ordem.

Similarmente ao caso anterior, uma exponencial simples foi capaz de descrever satisfa-

toramente os dados experimentais devido ao fato de se tratar de uma distribuição estreita. Novamente, o método NNLS forneceu uma largura de distribuição menor do que a fornecida pelo fabricante ao passo que o método EXPSAM forneceu uma largura de distribuição muito maior do que a esperada. No entanto, tanto o método NNLS e EXPSAM forneceram valores centrais corretos para a distribuição.

Interessantemente, o método CONTIN não forneceu um bom ajuste para os dados experimentais, o que ocasionou uma determinação incorreta do diâmetro médio e largura de distribuição. Novamente o método de Cumulantes mostrou-se bastante eficiente na determinação do diâmetro médio e a largura de distribuição, apresentando valores próximos aos fornecidos pelo fabricante.

6.1.3 Considerações acerca das Distribuições Gaussianas Monomodais Experimentais

Como demonstrado nos exemplos anteriores, diversos métodos de análise podem fornecer informações relevantes para sistemas monomodais. Os principais resultados obtidos da análise destes dados experimentais foram o contato da estudante com o equipamento e com os programas de análise e sua prática experimental. As análises realizadas foram fundamentais para a obtenção dos parâmetros experimentais utilizados posteriormente nas simulações. Também foram essenciais na automatização de análises sequenciais de dados utilizando filas.

6.2 Distribuições Delta Monomodais Simuladas

A amostra utilizada nesta seção consta na Tabela 5.4 sob o nome $100nm(D)$. As demais amostras simuladas com distribuição delta monomodal, identificadas por $10nm(D)$ e $1000nm(D)$ são apresentadas no Apêndice A, seção A.1.

6.2.1 $100nm$

EXPONENCIAL

A análise de dados de autocorrelação por ajuste de exponencial simples é extremamente conveniente neste caso, em que se sabe por antecipação que a amostra se trata de um conjunto de partículas com dispersão nula. Assim sendo, a Equação (3.36) fornece

diretamente o coeficiente de difusão D ao ser ajustada aos dados. Os resultados obtidos são apresentados a seguir na Tabela 6.7.

Parâmetros	valor	erro
f	1,00015	$\pm 0,00055$
B	0,99991	$\pm 0,00021$
Γ	417,65	$\pm 0,56$
$d_{medido}(nm)$	100,13	$\pm 0,13$

Tabela 6.7 - Resultados de ajuste de equação exponencial, com parâmetros definidos de acordo com a Eq. (3.37) de autocorrelação: $G_2(\tau) = B(1 + f.e^{-2\Gamma\tau})$.

NNLS, CONTIN e EXPSAM

Os métodos NNLS, CONTIN e EXPSAM obtiveram bons resultados na análise de amostras simuladas com dispersão delta monomodal. Os valores de diâmetro médio apresentados são claramente compatíveis com o valor esperado dentro de 1σ conforme ilustra a Figura 6.5. Os valores da largura de distribuição (σ) são não-nulos pois estes métodos assumem a presença de uma largura de distribuição. Os valores são apresentados na Tabela 6.9 e fornecem resultados interessantes para a largura de distribuição mínima fornecida por estes métodos. Interessssantemente, os métodos NNLS e CONTIN forneceram larguras de distribuição bastante estreitas, que indicam sua capacidades em analisar estes tipos sistemas, perfeitamente monomodais. Nestes dois casos, obtivemos valores de polidispersão (σ^2) da ordem de 0,2% o que caracteriza uma distribuição extremamente estreita. O método de EXPSAM não é indicado para a descrição de sistemas estritamente monodispersos pois fornece valores de largura grandes ($\sim 10\%$). Um estudo do limite de resolução destes métodos de resolução será mostrado mais adiante na seção 6.3 em face da análise das amostras *iterSigma_10*, *iterSigma_100* e *iterSigma_1000* (Tab. 5.4).

Figura 6.5: Distribuições normalizadas de diâmetros de partícula relativos ao valor esperado. Os resultados experimentais foram obtidos pelo emprego dos seguintes métodos de análise: (a) NNLS; (b) NNLS, detalhe da Figura (a) ampliado; (c) CONTIN; (d) EXPSAM

Apesar do alto valor de σ obtido pelo método EXPSAM em comparação aos métodos Contin e NNLS, um bom ajuste foi realizado conforme mostra a Figura 6.6.

Figura 6.6: Ajuste pelo método EXPSAM da amostra simulada $100nm(D)$.

CUMULANTES

Os valores obtidos da amostra $100nm(D)$ pela análise de Cumulantes, descrita anteriormente na seção 3.4.1, apontam para grande sensibilidade desse método para amostras monomodais com dispersão delta de tamanho. Os diâmetros médios medidos, obtidos pela função geradora de cumulantes (3.53) de primeira e segunda ordens são iguais ao esperado. O primeiro cumulante, adequado na medição de distribuições delta, não fornece σ pois assume que não há largura de distribuição para ser medida. O segundo cumulante, indicado para a medição de distribuições estreitas de tamanho, fornece $\sigma = 7,1\%$ de d . A Tabela 6.8 a seguir contém os resultados obtidos. Pode-se notar que o indicador da qualidade do ajuste (erro RMS) não aumenta consideravelmente quando o segundo cumulante é utilizado. Deste modo, pela descrição do método no manual do programa *BIC*, o primeiro cumulante é suficiente para descrever um sistema estritamente monodisperso ($\sigma = 0$).

cumulante	$\Gamma(s^{-1})$	$d_{medido}(nm)$	$\sigma(\%)$	erro RMS
primeiro	$4,182 \cdot 10^2$	100,0	-	$6,0595 \cdot 10^{-6}$
segundo	$4,182 \cdot 10^2$	100,0	7,1	$4,7556 \cdot 10^{-6}$
terceiro	$4,182 \cdot 10^2$	100,0	0,032	$3,6191 \cdot 10^{-6}$
quarto	$4,182 \cdot 10^2$	100,0	0,071	$3,1902 \cdot 10^{-6}$

Tabela 6.8 - Resultados de análise da amostra $100nm(D)$ pelo método de Cumulantes calculado até quarta ordem.

RESUMO DE RESULTADOS

Ao longo desta seção, foram obtidos diversos resultados relevantes que encontram-se resumidos na Tabela 6.9, a seguir.

Método	$d_{medido}(nm)$	$\sigma_{medido}(nm)$
Exponencial	100, 13($\pm 0, 13$)	0,00
NNLS	99,78	0,20
CONTIN	100,00	0,17
DBLEXP	-	-
Cumulantes	100,00	-
EXPSAM	100,48	10,05

Tabela 6.9 - Valores medidos e esperados de d e σ são sintetizados para os distintos métodos de análise empregados nesta seção 6.2. Os valores obtidos por análise de cumulantes referem-se ao cumulante de primeira ordem.

O método DBLEXP não foi capaz de gerar resultados, provavelmente devido à maneira com que foi implementado no *software BIC*. Todos os demais resultados de diâmetro médio foram próximos ao valor esperado. O método EXPSAM apresentou valor de σ_{medido} excessivamente alto, ao redor de 10% de $d_{esperado}$, diferentemente dos valores obtidos para NNLS e Contin, que apresentaram valores de σ_{medido} extremamente pequenos, indicando distribuições bastante estreitas. Como o cumulante de segunda ordem não fornece um aumento significativo da qualidade do ajuste, é suficiente utilizar o cumulante de primeira ordem, que descreve sistema perfeitamente monodisperso por uma exponencial simples. Deste modo podemos concluir que, para a análise de sistemas estritamente monodispersos, uma exponencial simples, cumulantes, NNLS e Contin fornecem resultados similares. Conclusões semelhantes são obtidas para as amostras de $10nm$ e $1000nm$ (veja A.1), indicando que estes resultados independem do valor absoluto do tamanho das partículas.

6.3 Distribuições Gaussianas Monomodais Simuladas

A título de estudo da resolução de métodos de análise de DLS aplicados a dados de autocorrelação de distribuições Gaussianas monomodais de tamanho, adotou-se a amostra *IterSigma_100* (Tabela 5.4) como exemplo nesta seção. Demais amostras com mesmas características de distribuição de tamanhos são apresentadas no apêndice A.2.

6.3.1 IterSigma 100

A amostra *iterSigma100* foi composta por 30 iterações, conforme especificado na Tabela 5.4. O parâmetro σ foi variado gradualmente ao longo das iterações, obtendo-se distribuições gradativamente mais largas. Alguns valores de σ foram tomados como exemplo deste processo, e o resultado pode ser observado nas Figuras 6.7 e 6.8.

Figura 6.7: Exemplos de distribuições Gaussianas com desvios padrão $\sigma = 1\%$ até $\sigma = 30\%$ em relação a d , com passos de 5 pontos percentuais. Estas curvas são mostradas com valores não-normalizados (a) e normalizados (b).

As curvas de distribuição geradas são mostradas na Figura 6.7. Na figura 6.7(b), são mostradas as distribuições normalizadas para que seja possível evidenciar seu alargamento.

Optou-se pelo perfil Gaussiano de distribuição nesta dissertação pois ele favorece a obtenção de solução analítica para $g^{(2)}(\tau)$, sem a necessidade de integrações numéricas. Logicamente, para distribuições excessivamente largas, a inconsistência de $G(\Gamma)$ na região de $d \leq 0$ pode ocasionar erros. Por esta razão, os valores de largura foram limitados a $\sigma = 30\%$.

Figura 6.8: (a): Exemplos curvas de correlação associadas a desvios padrão $\sigma = 1\%$ (A), $\sigma = 26\%$ (B), $\sigma = 51\%$ (C), $\sigma = 76\%$ (D) e $\sigma = 101\%$ (E) em relação ao diâmetro médio simulado; (b) Curvas de correlação do item (a) normalizadas.

Na figura 6.8(a) vemos curvas de autocorrelação de intensidade ($g^{(2)}(\tau)$) obtidas pelo alargamento seriado da distribuição de tamanhos. Interessantemente, este alargamento causa a diminuição do valor inicial da curva de autocorrelação. Isso decorre do cálculo da curva de autocorrelação média feito a partir das contribuições individuais de autocorrelação referentes a partículas de tamanhos diversos.

Uma outra comparação é feita normalizando-se as curvas de autocorrelação, conforme mostrado na Figura 6.8(b). Nela, é mais simples identificar os efeitos do alargamento da distribuição de tamanhos. É interessante notar que mesmo polidispersidades (σ^2) grandes causam pequenas alterações na curva de autorrelação (note que o efeito na curva é atenuado pelo fato do eixo horizontal estar em escala logarítmica).

NNLS

A partir do ajuste por NNLS das 30 curvas que compõe a amostra *iterSigma_100*, pôde-se observar o limite de aplicabilidade do método em dispersões de partículas com distribuição larga de tamanhos, conforme respalda a Figura 6.9

Figura 6.9: (Todos) (a) χ^2 ; (b) diâmetro; (c) Sigmas medido e esperado em relação ao diâmetro esperado

Os ajustes mostraram-se adequados pelo método de NNLS para valores de $\sigma_{esperado}$ inferiores a 30% de $d_{esperado}$, embora mais de 1 pico tenha sido detectado já a partir da iteração 18 (equivalente a $\sigma_{esperado} = 17\%$).

CONTIN

O método CONTIN apresentou maior estabilidade em seus ajustes em comparação ao método NNLS, já que um número menor de curvas com χ^2 elevado foi obtido (Figura 6.10(a)). Isto é esperado uma vez que o método CONTIN é indicado para a descrição de distribuições grandes de tamanhos. Interessantemente, observa-se a predominância de picos únicos (monomodais) até $\sigma_{esperado} \approx 42\%$. Dentro deste intervalo e excetuando-se as iterações com valor de χ^2 acima de 10^{-3} , o valor médio de d_{medido} foi de $106,6(\pm 16,5)nm$. Os valores de largura de distribuição mantiveram-se próximos do esperado até $\sigma_{esperado} \approx$

27% de $d_{esperado}$, ainda que mais de um pico tenha sido identificado em 8 pontos na segunda metade deste intervalo. Esse efeito ocorre, novamente, devido ao efeito de truncamento observado em dispersões Gaussianas acima de 30%, gerando inconsistências na curva teórica $G(\Gamma)$. Sendo assim, pode-se concluir que o método Contin consegue descrever corretamente os dados até o limite próximo de $\sigma = 30\%$. Acima desse valor, apesar de eventuais valores de χ^2 ainda estarem baixos, os dados não são confiáveis. A maior distância encontrada entre σ_{medido} e $\sigma_{esperado}$ dentro do intervalo em questão (excetuando-se o primeiro ponto que possui $\sigma_{esperado} = 0nm$) foi de 28,4% em relação a $\sigma_{esperado}$.

Figura 6.10: (a) χ^2 ; (b) diâmetro; (c) Sigmas medido e esperado em relação ao diâmetro esperado

É interessante ressaltar que alguns pontos não puderam ser descritos pelo método Contin, similarmente ao caso do NNLS. Isso ocorre pois o programa não conseguiu obter valores iniciais corretos para fazer a otimização não linear. A possibilidade de variar alguns parâmetros no procedimento de ajuste do programa *BIC* de modo a melhorar os ajustes

não foi investigada.

EXPSAM

Os valores de χ^2 obtidos pelo método EXPSAM aplicado à amostra *iterSigma_100* se mantiveram abaixo de 10^{-3} da iteração 1 até a iteração 38 (equivalente a $\sigma_{esperado} = 37\%$ de $d_{esperado}$).

Exceto pelas iterações 48, 51, 52 e 53, nenhum outro ponto ultrapassou $\chi^2 = 10^{-2}$, conforme ilustra a Figura 6.11.

Figura 6.11: (a) χ^2 ; (b) diâmetro; (c) Sigmas medido e esperado em relação ao diâmetro esperado

Descartando-se as iterações em que se detectou mais de 1 pico, o maior erro em σ_{medido} foi de aproximadamente 10% de $d_{esperado}$, obtido na iteração 1 (Figura 6.11).

Apesar da qualidade do ajuste ser boa, o método EXPSAM mostrou-se pouco proveitoso na análise desta amostra monomodal com distribuição Gaussiana, mesmo para valores

de σ inferiores a 30%, que é a região onde a dispersão Gaussiana não possui efeitos de truncamento.

CUMULANTES

Por se tratar de uma distribuição perfeitamente simétrica (Gaussiana), a análise de cumulantes calculada até o primeiro e o segundo cumulantes é suficiente, como apresentado anteriormente. Nas Tabelas 6.10 e 6.11, são apresentados os resultados obtidos para o primeiro cumulante (sistema puramente monodisperso, com $\sigma = 0$) e segundo cumulante (que fornece a polidispersão σ^2).

σ	$\Gamma(s^{-1})$	$d(nm)$	$\sigma(\%)$	erro RMS
5%	$4,178.10^2$	100,1	-	$7,5597.10^{-5}$
10%	$4,168.10^2$	100,3	-	$3,0373.10^{-4}$
15%	$4,151.10^2$	100,7	-	$6,9061.10^{-4}$
20%	$4,723.10^2$	88,5	-	$1,0032.10^{-2}$
25%	$4,093.10^2$	102,2	-	$1,9450.10^{-3}$
30%	$4,054.10^2$	103,2	-	$2,7277.10^{-3}$

Tabela 6.10 - Resultados obtidos para a análise de cumulantes considerando apenas o primeiro cumulante.

Pela Tabela 6.10, observa-se que os melhores ajustes foram obtidos para pequenos σ . Isto é esperado pois o primeiro cumulante assume um sistema puramente monodisperso. Já na tabela 6.11, nota-se um resultado melhor, pois a análise até o segundo cumulante considera também valores de desvio padrão σ . Vemos que até $\sigma = 25\%$, o erro RMS diminui consideravelmente (quando comparado aos valores obtidos pela análise até o primeiro cumulante), indicando um melhor ajuste dos dados. Além disso os valores obtidos de largura de distribuição são iguais aos simulados. A única excessão ocorre para $\sigma = 20\%$, onde tem-se um salto no valor do erro RMS e valores imprecisos de d e σ . Isso ocorre devido a problemas no programa de ajuste em propor valores iniciais corretos para a otimização não linear, e não devido ao método de cumulantes em si. Acima de $\sigma = 25\%$, o programa começa a não conseguir ajustar corretamente a curva de correlação, apresentando saltos abruptos da curva de ajuste, o que ocasiona saltos nos valores de erro RMS. Isso ocorre por dois motivos principais. O primeiro é que o método de Cumulantes é mais indicado para o ajuste da região inicial da curva, sem consideração da *baseline* (Equação 3.37). O método

utilizado no programa *BIC*, proposto por Koppel (1972), teve dificuldades no ajuste de *baselines*. Recentemente, Frisken (2001) propôs uma nova aproximação para o método de cumulantes que provavelmente forneceria melhores resultados. Além disso, para σ acima de 25%, começa-se a observar efeitos do truncamento da distribuição Gaussiana, o que também insere incorreções no cálculo da autocorrelação.

σ	$\Gamma(s^{-1})$	$d(nm)$	$\sigma(\%)$	erro RMS
5%	$4,182.10^2$	100,0	05,5	$5,0768.10^{-8}$
10%	$4,182.10^2$	100,0	10,0	$4,8307.10^{-8}$
15%	$4,182.10^2$	100,0	14,8	$4,7713.10^{-8}$
20%	$4,304.10^2$	97,2	07,1	$4,2341.10^{-3}$
25%	$4,182.10^2$	100,0	24,9	$6,1516.10^{-7}$
30%	$4,183.10^2$	100,0	29,8	$1,1912.10^5$

Tabela 6.11 - Resultados obtidos para a análise de cumulantes feita até o segundo cumulante.

Figura 6.12: Resultados de análise por Cumulantes: (a) amostra com $\sigma = 5\%$ de $d_{esperado}$; (b) $\sigma = 10\%$ de $d_{esperado}$; (c) $\sigma = 20\%$ de $d_{esperado}$; (d) $\sigma = 30\%$ de $d_{esperado}$.

DBLEXP

O método de dupla exponencial não é, logicamente, indicado para a descrição de sistemas monomodais. Na realidade este método não consegue ajustar os dados para distribuições monomodais com $\sigma < 20\%$. Interessantemente, acima de $\sigma = 20\%$, é possível obter um ajuste dos dados conforme mostrado na Figura 6.13, indicando que é possível descrever o resultado da polidispersão como a soma de duas exponenciais. Apesar deste resultado ser, em si, incorreto, ele demonstra que pode-se obter bons ajustes mesmo para modelos incorretos.

Entre $\sigma_{esperado} = 20\%$ e $\sigma_{esperado} = 30\%$, o método de DBLEXP pôde ajustar o modelo de dupla exponencial aos dados experimentais sem dificuldades (Figura 6.13), com um baixo valor de χ^2 . Dentro desta janela, os valores de d_{medido} para a menor espécie

em suspensão estiveram sistematicamente abaixo do esperado. Nas situações em que $\sigma_{esperado} < 20\%$, nenhum resultado foi obtido devido à impossibilidade de ajuste pelo programa computacional.

Figura 6.13: Resultados de ajuste de modelo DBLEXP em amostra monomodal com distribuição Gaussiana de tamanho. (a) χ^2 ; (b) d_{medido} relativo a $d_{esperado}$.

6.3.2 Considerações acerca das Distribuições Gaussianas Monomodais Simuladas

Os resultados obtidos por estas simulações foram de grande valia, pois demonstraram a capacidade dos métodos NNLS e Contin em fornecer distribuições de tamanhos condizentes com os valores propostos para $\sigma_{esperado}$ de até aproximadamente 30%. Acima deste valor, a distribuição Gaussiana adotada como aproximação de $G(\Gamma)$ falhou e não foi possível a utilização de seus demais resultados.

É interessante notar que o método de EXPSAM mostrou-se deficitário na análise destes dados de autocorrelação e não forneceu resultados consistentes.

O método de Cumulantes mostrou-se bastante eficiente na descrição dos dados até o limite de $\sigma_{esperado} \approx 30\%$, fornecendo corretamente o tamanho médio de partícula e a largura σ de distribuição. Seria interessante um estudo sistemático de distribuições assimétricas, porém este tema não será abordado nesta dissertação.

6.4 Distribuições Delta Bimodais Simuladas

Nesta seção, utilizou-se a amostra $100(+1)(D)$ (Tabela 5.5) como material de análise. Demais resultados de simulações com distribuições delta bimodais podem ser encontrados

no apêndice A.3.

6.4.1 100nm

DBLEXP

A partir da separação esperada entre picos de 51% (iteração 52), o método de dupla exponencial praticamente não apresentou quaisquer dificuldades em ajustar seu modelo aos dados experimentais, conforme indica a Figura 6.14. Todos os resultados obtidos apresentaram pequeno χ^2 (inferior a 10^{-3}) e seus valores de diâmetro foram inferidos com boa precisão ($d_{medido}^1 = 100,01(\pm 1,9)nm$ e $\sqrt{\frac{\sum^N d_{i,medido}^2 - d_{i,esperado}^2}{N}} = 0,03nm$). Isso indica que este método consegue distinguir duas distribuições monomodais apenas quando o centro de uma distribuição é cerca de 50% maior que o da outra (ou, em outras palavras, $d^2 > 1,5d^1$). Abaixo deste limiar, não é possível identificar a presença de duas populações no sistema.

Figura 6.14: Análise por DBLEXP de amostra simulada com distribuição de tamanho Delta bimodal. (a) CHI2 ; (b) Diâmetros medidos relativos ao diâmetro 1 esperado.

Evidentemente, os dados ideais aqui apresentados praticamente constituem a própria solução para o modelo de dupla exponencial. A análise de sigma não se fez necessária tendo em vista que o método de dupla exponencial parte do princípio de que a distribuição de tamanhos encontrada na amostra se trata uma distribuição delta. De toda maneira, é interessante ver que existe um limiar de separação dos picos mesmo para este caso específico idealizado.

EXPSAM

Em contraste à análise de DBLEXP mostrada acima, o emprego do método de EXPSAM indicou a tendência de crescimento de χ^2 ao longo das iterações, evidenciando sua ineficiência na análise de amostras com distribuições estreitas e razoavelmente separadas entre si (Figura 6.15).

Figura 6.15: Resultados de análise: (a) χ^2 ; (b) d_{medido} relativo a $d_{esperado}^1$; (c) σ_{medido} relativo ao respectivo $\sigma_{esperado}$; (d) σ_{medido} em relação ao respectivo $d_{esperado}$.

O método de EXPSAM foi capaz de identificar a presença de um segundo pico de distribuição de tamanhos a partir da iteração 84, valor que equivale a uma separação relativa de picos de 82% (Figura 6.15(b)), ou seja $d^2 > 1,8d^1$. Entre a iteração 84 e a iteração 300, este método conseguiu identificar corretamente a posição relativa dos picos de cada uma das espécies, porém forneceu valores incorretos de largura σ de distribuição, atingindo valores bastante grandes. De acordo com a Figura 6.15(d), estas variações em

σ_{medido} tendem a ser proporcionais ao valor de separação entre $d_{esperado}^1$ e $d_{esperado}^2$. Esta afirmação é respaldada pelo fato dos valores de σ_{medido}^1 e σ_{medido}^2 serem semelhantes quando comparados a seus respectivos d_{medido} .

NNLS

O NNLS mostrou-se efetivo na separação das duas espécies a partir da separação de 83% entre picos esperados (equivalente a iteração 84), ou seja $d_{esperado}^2 > 1,8d_{esperado}^1$, semelhantemente ao resultado obtido pelo método EXPSAM. Ainda assim, os ajustes realizados antes deste momento (iteração 83) aos dados experimentais obtiveram majoritariamente bons resultados de χ^2 . Seus valores indicados de diâmetro relativo foram descritos por apenas 1 distribuição de tamanhos, com $d_{esperado}^1 < d_{medido} < d_{esperado}^2$. Todos os pontos a partir da separação de 83% entre picos obtiveram ótimos resultados de χ^2 e d_{medido} . Em média, os desvios entre d_{medido} e $d_{esperado}$ em relação a $d_{esperado}$ foram de $0,76(\pm 0,24)\%$ para a espécie 1 e $0,9(\pm 1,4)\%$ para a espécie 2. A maior diferença $\Delta_d = d_{medido} - d_{esperado}$ ocorreu na espécie 1 da iteração 838, com $\Delta_d^1 = 1,19\%$ em relação a d_{medido}^1 .

Figura 6.16: Resultados de análise: (a) CHI2 ; (b) Diâmetros medidos relativos ao diâmetro 1 esperado; (c) Sigma medido em relação ao respectivo sigma esperado; (d) Sigma medido em relação ao respectivo diâmetro esperado.

Os valores de σ_{medido} também apresentaram ótimos resultados, conforme pode-se observar nas Figuras 6.16(c) e (d). Seus valores absolutos tenderam a crescer no decorrer do afastamento dos picos esperados, mantendo-se aproximadamente proporcionais ao valor de $d_{medido} - d_{esperado}$, tanto na espécie 1 como na espécie 2. O parâmetro σ_{medido} referente aos pontos anteriores à separação bem-sucedida dos dois picos simulados apresentou valores próximos a 40%. Este efeito decorre da tentativa do método NNLS em descrever a sobreposição das duas distribuições simuladas através do alargamento de uma distribuição monomodal medida.

O NNLS mostrou-se indicado na análise de distribuições delta bimodais suficientemente separadas entre si, embora os valores de σ_{medido} não tenham sido inferiores a 3,73% (iteração 85, espécie 2) em qualquer momento em que ambos os picos tenham sido distin-

guidos.

CONTIN

Os ajustes pelo método CONTIN foram todos excelentes, independentemente dos picos simulados haverem sido distinguidos ou não (Figura 6.17(a)).

A separação bem-sucedida das duas espécies foi obtida a partir de $d_{esperado}^2$ igual a 84% de $d_{esperado}^1$. Semelhante ao valor foi obtido para NNLS e EXPSAM.

Os resultados de diâmetro relativo (Figura 6.17(b)) não apresentaram desempenho semelhante ao observado no caso da análise anterior por NNLS, tendo em vista a maior diferença média entre valores medidos e esperados. Para a espécie 1, este valor médio foi de $10,6(\pm 9,0)\%$ em relação a $d_{esperado}^1$ e para a espécie 2 foi de $13,4(\pm 9,2)\%$ em relação a $d_{esperado}^2$.

A maior diferença entre valores esperado e medido ocorreu com a separação de 519% entre picos na espécie 2. Seu valor foi de $32,8\%$ em relação a $d_{esperado}^2$. Claramente, o método CONTIN tem dificuldades para fornecer de modo preciso os valores de diâmetro para duas distribuições delta (estreitas).

Figura 6.17: Resultados de análise: (a) CHI2 ; (b) Diâmetros medidos relativos ao diâmetro 1 esperado; (c) Sigma medido em relação ao respectivo sigma esperado; (d) Sigma medido em relação ao respectivo diâmetro esperado.

O parâmetro σ_{medido} apresentou na Figura 6.17(c) padrões em saltos, provavelmente decorrentes da implementação do método dentro do programa *BIC*. Seus valores relativos (Figura 6.17(d)) tenderam a manter-se proporcionais à diferença de diâmetros esperada entre as duas espécies $d_{esperado}^2 - d_{esperado}^1$. O valor típico de largura dos picos obtidos pelo método Contin foi semelhante ao NNLS, girando em torno de $\sigma = 10\%$ após a separação dos picos. Antes da separação dos picos, tem-se também o alargamento da distribuição monomodal.

6.4.2 Considerações acerca das Distribuições Delta Bimodias Simuladas

Os resultados apresentados nesta seção foram muito interessantes pois apresentaram as limitações dos variados tipos de análise. Para este caso simples de duas distribuições

monomodais cujos valores de diâmetro se distanciam entre si, observou-se que em todos os casos existiu um limiar abaixo do qual nenhum dos métodos foi capaz de detectar a presença de duas distribuições. Para o caso de exponencial dupla este limiar foi de $d_2/d_1 \approx 1,51$ e para os outros métodos $d_2/d_1 \approx 1,82$. Isto demonstra que a técnica de espalhamento dinâmico de luz não possui precisão para separar pequenas distribuições de tamanho próximas. Por outro lado, trata-se de uma técnica capaz de fornecer resultados em uma vasta escala de tamanhos, como evidenciado nos gráficos apresentados. Dos métodos que geram distribuições discretas (NNLS, Contin e EXPSAM), o método NNLS foi o que forneceu os resultados mais precisos.

6.5 Distribuições Gaussianas Bimodais Simuladas

Para que se pudesse estudar os limites de resolução na análise de diâmetro em amostras bimodais com distribuição Gaussiana, foram gerados conjuntos de simulações variando-se gradualmente o diâmetro de um dos grupos de partícula. Em uma primeira instância, o desvio padrão (σ) que caracteriza a largura da distribuição foi mantido em 5% em relação ao respectivo diâmetro médio. Este caso é apresentado na seção que segue (6.5.1). Posteriormente, manteve-se $\sigma_{esperado}$ em 10% (seção 6.5.3), em 20% (seção 6.5.5) e em 30% (seção 6.5.7). Para valores acima de 30%, tem-se efeitos de truncamento da distribuição Gaussiana.

6.5.1 100nm, sigma 5%

DBLEXP

O método DBLEXP foi capaz de separar ambos os picos a partir da iteração 50, o que equivale a uma separação relativa entre $d_{esperado}^1$ e $d_{esperado}^2$ de 49% (ou seja, $d_{esperado}^2 = 1,5d_{esperado}^1$). Os valores de χ^2 mantiveram-se todos pequenos, abaixo de 10^{-5} . A Figura 6.18 ilustra estes resultados.

Analogamente aos resultados alcançados pelo método DBLEXP em distribuições delta bimodais (seção 6.4), os valores de diâmetro possuíram notável precisão. Em média, $d_{medido}^1 - d_{esperado}^1 = 0,03(\pm 0,10)\%$ em relação a $d_{esperado}^1$ e $d_{medido}^2 - d_{esperado}^2 = 0,28(\pm 0,11)\%$ em relação a $d_{esperado}^2$. Era esperado que o método DBLEXP fornecesse bons resultados para este caso, uma vez que as distribuições $G(\Gamma)$ são estreitas. O limiar de detecção

apresentado foi semelhante ao observado no caso de distribuições delta.

Figura 6.18: Resultados de análise: (a) CHI2 ; (b) Diâmetros medidos relativos ao diâmetro 1 esperado.

EXPSAM

O comportamento de χ^2 , d_{medido} e σ_{medido} foi fortemente semelhante ao obtido pela análise EXPSAM na seção 6.4 para distribuições tipo delta, conforme pode ser visto na Figura 6.19. Sendo assim, mesmo sendo $\sigma_{esperado} > 0$, a largura da distribuição $G(\Gamma)$ ainda é muito estreita para permitir que este método possa fornecer informações úteis.

Figura 6.19: Resultados de análise: (a) χ^2 ; (b) d_{medido} relativo a $d_{esperado}^1$; (c) σ_{medido} em relação ao respectivo $\sigma_{esperado}$; (d) σ_{medido} em relação ao respectivo $d_{esperado}$.

O desvio de d_{medido} em relação a $d_{esperado}$ foi tendenciosamente crescente (Figura 6.19(b)), e tanto d_{medido} como σ_{medido} mais uma vez apresentaram padrões sistemáticos inerentes a limitações do próprio método.

A distinção entre as duas espécies constituintes foi conseguida a partir de uma separação esperada de 81% entre seus valores médios, isto é, $d_{esperado}^2 = 1,81d_{esperado}^1$, semelhante ao caso de distribuições tipo delta (seção 6.4). Além disso, em todos os casos o valor de sigma relativo obtido foi bastante superior a $\sigma_{esperado} = 5\%$ utilizado na simulação.

NNLS

Os resultados de NNLS mais uma vez corroboram a ideia de que uma distribuição Gaussiana suficientemente estreita pode ser considerada como uma distribuição delta frente à baixa resolução da técnica de DLS. Os dados apresentados na Figura 6.20 são bastante

semelhantes aos encontrados na seção 6.4 para amostras bimodais com distribuição delta. O limiar de detecção foi novamente $d_{esperado}^2/d_{esperado}^1 \approx 1,82$ e os valores obtidos para o centro das duas distribuições é perfeitamente descrito por este método.

A diferença média entre d_{medido} e $d_{esperado}$ em relação a $d_{esperado}$ para a espécie 1 foi de $0,83(\pm 0,29)\%$, e para a espécie 2 foi de $0,34(\pm 0,18)\%$.

Tem-se novamente o efeito de alargamento da distribuição antes da identificação dos devidos picos. Além disso, o método forneceu largura relativa de distribuição em geral maior do que $\sigma_{esperado} = 5\%$, tendendo a $\sigma_{medido} = 10\%$ no final da simulação. Este resultado foi semelhante ao obtido para distribuições delta.

Figura 6.20: Resultados de análise: (a) CHI2 ; (b) Diâmetros medidos relativos ao diâmetro 1 esperado; (c) Sigma medido em relação ao respectivo sigma esperado; (d) Sigma medido em relação ao respectivo diâmetro esperado.

CONTIN

Os ajustes pelo método Contin foram todos bem sucedidos. A diferenciação dos dois valores de diâmetro médio ocorreu a partir de uma separação relativa de 81% ($d_{esperado}^2/d_{esperado}^1 \approx 1,81$), semelhante ao obtido para NNLS e EXPSAM. O comportamento de σ_{medido} foi aproximadamente o mesmo para ambas espécies, tendendo a crescer conforme aumenta a separação entre os valores médios de diâmetro. Similarmente ao caso obtido para duas distribuições delta, o método CONTIN teve dificuldades de fornecer resultados corretos para duas distribuições estreitas que se distanciam (Figura 6.21). Apesar do bom ajuste apresentado (a), os valores de diâmetros são incorretos (b). Além disso, como mostrado em (c) e (d), os valores de σ_{medido} são diferentes dos simulados ($\sigma_{esperado}$).

Figura 6.21: Resultados de análise: (a) CHI2 ; (b) Diâmetros medidos relativos ao diâmetro 1 esperado; (c) Sigma medido em relação ao respectivo sigma esperado; (d) Sigma medido em relação ao respectivo diâmetro esperado.

6.5.2 Considerações acerca das Distribuições Gaussianas Bimodais Simuladas com $\sigma = 5\%$ de d

Os resultados obtidos para o caso de distribuições bimodais com largura relativa $\sigma_{esperado} = 5\%$ foi semelhante ao caso de distribuições bimodais tipo delta (seção 6.4). Novamente o método DBLEXP mostrou-se capaz de diferenciar os picos em limiares mais baixos ($d_2/d_1 \approx 1,51$) que os outros métodos ($d_2/d_1 \approx 1,82$). Dentre os métodos que forencem distribuições discretas, o NNLS foi o que exibiu os resultados mais precisos para os centros das distribuições, apesar de não ser capaz de fornecer valores corretos de largura (σ) de distribuição para este caso de distribuições estreitas.

6.5.3 100nm, sigma 10%

A amostra utilizada nesta seção encontra-se listada na Tabela 5.5 sob o nome de *100nm(+1)(G)10*.

DBLEXP

Mesmo apresentando desvio padrão de $\sigma_{esperado} = 10\%$ nas populações, a análise por dupla exponencial desta amostra bimodal forneceu valores adequados para os dois diâmetros médios de partícula. A separação das espécies foi possível a partir de $d_{esperado}^2 = 143\%$ de $d_{esperado}^1$ ($d_{esperado}^2/d_{esperado}^1 \approx 1,43$), e todos os ajustes realizados foram precisos, com χ^2 inferior a $1,5 \cdot 10^{-5}$. Estes resultados são semelhantes aos obtidos pela análise de dupla exponencial da amostra *100nm(+1)(G)*, mas o limiar de distinção dos picos foi ligeiramente menor.

Figura 6.22: Resultados de análise: (a) CHI2 ; (b) Diâmetros medidos relativos a $d_{esperado}^1$.

Tendo em vista que o método de análise de dupla exponencial assume que a amostra analisada é composta por duas distribuições de tamanho de partícula com largura igual a zero, a análise do comportamento de sigma medido é desnecessária para o método de dupla exponencial.

EXPSAM

A identificação das duas espécies foi possível a partir de uma diferença de 77% entre seus diâmetros esperados ($d_{esperado}^2/d_{esperado}^1 \approx 1,77$) (Figura 6.23), sendo ligeiramente menor que os casos anteriores ($\approx 1,82$). O comportamento dos parâmetros χ^2 , d_{medido} e σ_{medido} foi similar ao observado no método EXPSAM nas seções 6.5.1 e 6.4 para o caso de distribuições Gaussiana (com largura relativa de $\sigma_{esperado} = 5\%$) e delta, respectivamente.

Figura 6.23: Resultados de análise: (a) χ^2 ; (b) d_{medido} relativo a $d_{esperado}^1$; (c) σ_{medido} em relação ao respectivo $\sigma_{esperado}$; (d) σ_{medido} em relação ao respectivo $d_{esperado}$.

NNLS

A análise por NNLS para este caso de largura relativa de distribuição de $\sigma_{esperado} = 10\%$ não foi tão estável quanto a observada para os casos anteriores, pois se viu ligeiramente afetada pelo aumento da largura de distribuição de tamanhos, conforme se pode notar na Figura 6.24. A distinção entre ambas espécies foi possível a partir de aproximadamente $d_{esperado}^2 = 186\%$ de $d_{esperado}^1$, e os valores fornecidos de diâmetro e de sigma apresentaram maiores flutuações em relação aos da análise de NNLS da seção 6.5.1. Este resultado é compreensível de acordo com o propósito do método de NNLS descrito na seção 3.4.4, que prioriza detecção de distribuições estreitas e multimodais. Assim, com o aumento da largura de distribuição σ , mais de 2 espécies tenderam a ser identificadas, apresentando larguras menores. Este fato provavelmente explica os valores de diâmetro subdimensio-

nados de d_{medido}^2 na Figura 6.24. Interessantemente, o valor relativo de σ_{medido} , após a separação dos picos, ficou em torno de 10%, que é o valor utilizado na simulação.

Figura 6.24: Resultados de análise: (a) CHI2 ; (b) Diâmetros medidos relativos ao diâmetro 1 esperado; (c) Sigma medido em relação ao respectivo sigma esperado; (d) Sigma medido em relação ao respectivo diâmetro esperado.

CONTIN

O método Contin não apresentou dificuldades no ajuste de seu modelo aos dados de autocorrelação. O limiar de separação dos picos foi $d_{esperado}^2/d_{esperado}^1 \approx 1,8$. Entre os valores aproximados de $d_{esperado}^2 = 186\%$ e $d_{esperado}^2 = 429\%$ em relação a $d_{esperado}^1$, o método foi capaz de fornecer resultados de diâmetro geralmente compatíveis com os valores esperados. Acima deste intervalo, maiores discrepâncias foram observadas. Flutuações de aproximadamente 5 pontos percentuais foram obtidas para os valores de σ_{medido} . Isso indica que o método foi capaz de fornecer suficientemente bem tanto os valores dos centros das

distribuições (d_{medido}) quanto suas larguras (σ_{medido}).

Figura 6.25: Resultados de análise: (a) CHI2 ; (b) Diâmetros medidos relativos ao diâmetro 1 esperado; (c) Sigma medido em relação ao respectivo sigma esperado; (d) Sigma medido em relação ao respectivo diâmetro esperado.

6.5.4 Considerações acerca das Distribuições Gaussianas Bimodais Simuladas com

$$\sigma = 10\% \text{ de } d$$

Novamente o método de DBLEXP forneceu os melhores resultados de diâmetro, uma vez que as distribuições utilizadas são relativamente estreitas. No entanto, este método não fornece informações sobre a largura das distribuições. Dentre os métodos que geram distribuições discretas, novamente o NNLS forneceu os melhores resultados. Entretanto, em alguns pontos da simulação, o método gerou mais de duas distribuições como resultado. Interessantemente, o valor obtido pelo programa para σ_{medido} ficou próximo ao esperado para a largura de distribuição $\sigma_{esperado} = 10\%$. O método EXPSAM teve dificuldades em

descrever os resultados (similarmente aos casos de distribuições delta e Gaussiana com largura de $\sigma_{esperado} = 5\%$) fornecendo valores incorretos para os diâmetros e larguras de distribuição. O método CONTIN forneceu valores melhores do que os obtidos para os casos anteriores, indicando que o aumento da largura da distribuição permite a determinação mais precisa dos parâmetros experimentais.

6.5.5 100nm, sigma 20%

DBLEXP

O ajuste por método de DBLEXP apresentou bons resultados na análise da amostra bimodal $100nm(+1)20(G)$, com distribuição Gaussiana e desvio padrão $\sigma = 20\%$. Embora os valores de χ^2 tenham sido inferiores a 3.10^{-4} , os diâmetros medidos para a espécie d_2 são sistematicamente maiores. A diferença média entre d_{medido}^2 e $d_{esperado}^2$ para os pontos a partir de um afastamento de 150% entre $d_{esperado}^1$ e $d_{esperado}^2$ foi de $6,3(\pm 1,1)\%$ em relação a $d_{esperado}^2$. A diferença média entre d_{medido}^1 e $d_{esperado}^1$ para os mesmos pontos a partir de um afastamento de 150% entre $d_{esperado}^1$ e $d_{esperado}^2$ foi de $1,1(\pm 0,6)\%$ em relação a $d_{esperado}^1$.

Figura 6.26: Resultados de análise: (a) CHI2 ; (b) Diâmetros medidos relativos ao diâmetro 1 esperado.

EXPSAM

O método EXPSAM contou com melhores ajustes (Figura 6.27) em relação à mesma análise realizada com a amostra $100nm(+1)(G)$, embora o padrão de χ^2 , apresentado na Figura 6.28, tenha sido menos evidente. A separação das duas espécies de partículas

foi realizada a partir da separação relativa de 56% entre $d_{esperado}^1$ e $d_{esperado}^2$ (ou seja, $d_{esperado}^2/d_{esperado}^1 \approx 1,56$). Os valores obtidos para os diâmetros centrais das distribuições foram melhores que nos casos anteriores, indicando que este método fornece melhores resultados (ao menos para o centro da distribuição) para distribuições mais alargadas. No entanto, as estimativas da largura da distribuição são incorretas, indicando que este método não consegue fornecer esta informação.

Figura 6.27: Resultados de análise: (a) χ^2 ; (b) d_{medido} relativos ao $d_{esperado}^1$; (c) σ_{medido} em relação ao respectivo $\sigma_{esperado}$; (d) σ_{medido} em relação ao respectivo $d_{esperado}$.

NNLS

O método de NNLS não apresentou dificuldades em realizar o ajuste, como pode-se averiguar pela Figura 6.28(a). Entretanto, seus valores de diâmetro e de largura de distribuição desenvolveram maior flutuação em decorrência, provavelmente, do maior número de possíveis soluções para a inversão da Equação (3.43). O limiar de detecção de duas

espécies não é bem definido, sendo que mesmo para pequenas separações o programa já separou (com valores errados) duas populações. Isso aconteceu devido à grande largura da distribuição. O limiar a partir do qual o programa conseguiu separar corretamente as duas distribuições foi de cerca de 105% entre $d_{esperado}^1$ e $d_{esperado}^2$ ($d_{esperado}^2/d_{esperado}^1 \approx 2,05$), estendendo-se até cerca de 550%. Acima deste valor, o programa teve dificuldades de encontrar apenas duas distribuições. Apesar de se notar bastante flutuação, o programa consegue fornecer a largura média da distribuição como sendo em torno de 20% (Figura 6.28(d)).

Figura 6.28: Resultados de análise: (a) χ^2 ; (b) d_{medido} relativo ao $d_{esperado}^1$; (c) σ_{medido} em relação ao respectivo $\sigma_{esperado}$; (d) d_{medido} em relação ao respectivo $d_{esperado}$.

CONTIN

O método Contin foi capaz de realizar praticamente todos os ajustes com grande precisão, com χ^2 abaixo de 10^{-3} . Apresentou valores de diâmetro ligeiramente acima do espe-

rado para separações relativas entre picos acima de aproximadamente 300%. Interessantemente, o limiar de identificação de dois picos ficou em torno de 85% ($d_{esperado}^2/d_{esperado}^1 \approx 1,85$), sendo similar ao obtido para os casos anteriores. Em comparação com o método NNLS, entretanto, seus resultados foram mais consistentes em todo o intervalo de simulação, sem identificação de falsas espécies em quantidade expressiva.

Os valores de σ_{medido} concentraram-se em uma faixa de largura de 10 pontos percentuais ao redor da largura de distribuição esperada (Figura 6.29(d)).

Figura 6.29: Resultados de análise: (a) CHI2 ; (b) Diâmetros medidos relativos ao diâmetro 1 esperado; (c) Sigma medido em relação ao respectivo sigma esperado; (d) Sigma medido em relação ao respectivo diâmetro esperado.

Estes resultados, ao serem comparados com os apresentados pelos métodos NNLS e EXPSAM, corroboram o princípio de que o Contin busca suavidade na solução $G(\Gamma)$ (seção 3.4.2) durante a inversão da Equação (3.43): $g^{(1)}(\tau) = \int_0^\infty G(\Gamma) \exp(-\Gamma\tau) d\Gamma$.

6.5.6 Considerações acerca das Distribuições Gaussianas Bimodais Simuladas com $\sigma = 20\%$ de d

O método de DBLEXP forneceu um bom ajuste, mas resultados de diâmetro sistematicamente maiores que os reais indicaram uma inaplicabilidade deste método para grandes distribuições. Dos métodos que geram distribuições discretas, o método CONTIN forneceu os melhores resultados, tanto para os centros d_{medido} quanto para as larguras σ_{medido} das distribuições, em todo o intervalo de simulações. O método EXPSAM forneceu valores de diâmetro razoavelmente bons, porém não foi capaz de fornecer valores corretos de largura de distribuição. O método NNLS apresentou bastante dificuldade em fornecer o número correto de picos, pois apresentava frequentemente mais que dois máximos. Para os casos onde obteve dois máximos, foi capaz de identificar os valores corretos de diâmetro e de largura de distribuição. Deste modo, para esta largura de distribuição, o método CONTIN foi o que forneceu os melhores resultados.

6.5.7 100nm, sigma 30%

DBLEXP

O método de dupla exponencial apresentou maiores dificuldades em ajustar seu modelo para dados de distribuição com $\sigma_{esperado} = 30\%$ (Figura 6.30). Conforme já havia sido observado anteriormente na análise da amostra $100nm(+1)20(G)$, valores de d_{medido}^2 foram os mais afetados pelo alargamento da distribuição de tamanhos, agora apresentando um desvio de $16,8(\pm 3,5)\%$ acima do valor esperado. d_{medido}^1 ficou $2,28(\pm 0,26)\%$ acima de $d_{esperado}^1$. Todos estes cálculos consideram apenas os pontos com bom ajuste de χ^2 . Logicamente, este resultado já era esperado uma vez que o método ajusta duas distribuições delta. Vale ressaltar que acima da separação relativa de 410% entre $d_{esperado}^1$ e $d_{esperado}^2$, tem-se um bom ajuste de autocorrelação, porém com valores completamente errados de d_{medido} .

Figura 6.30: Resultados de análise: (a) CHI2 ; (b) Diâmetros medidos relativos ao diâmetro 1 esperado.

EXPSAM

Este método, que já havia apresentado limitações nos exemplos anteriores, forneceu resultados ainda mais limitados neste caso (Figura 6.31). Um grande intervalo de ajustes entre as iterações 200 e 300 foi mal sucedido, reforçando a tendência apresentada neste mesmo método de análise empregado na amostra $100nm(+1)20(G)$ de quebra do padrão de ajustes encontrado na seção 6.4. Observa-se uma tendência de d_{medido}^2 em acompanhar $d_{esperado}^2$ com um erro sistemático positivo. Na região inicial (primeiras 100 iterações), não é possível se determinar um limiar de aparecimento de 2 picos, indicando a presença de duas populações já no início da simulação.

Figura 6.31: Resultados de análise: (a) χ^2 ; (b) d_{medido} relativos ao $d_{esperado}^1$; (c) σ_{medido} em relação ao respectivo $\sigma_{esperado}$; (d) σ_{medido} em relação ao respectivo $d_{esperado}$.

NNLS

Os ajustes por NNLS apresentados na Figura 6.32(a) foram bons, mas os resultados não foram condizentes com o esperado em sua grande maioria. Entretanto, apenas d_{medido}^2 em torno de uma separação relativa de picos de 150% foram calculados adequadamente. Nos demais pontos, novas distribuições foram reconhecidas, prejudicando d_{medido}^2 . Os valores de d_{medido}^1 foram pouco afetados por este artefato. Da mesma forma, valores de σ_{medido} deixaram de ser representativos nesta análise. Em apenas 2 ocasiões somente uma espécie foi sugerida como solução, nas iterações 2 e 46. Além disso, os valores de largura de distribuição, σ_{medido} , foram em sua maioria menores que o proposto na simulação, $\sigma_{esperado} = 30\%$.

Figura 6.32: Resultados de análise: (a) CHI2 ; (b) Diâmetros medidos relativos ao diâmetro 1 esperado; (c) Sigma medido em relação ao respectivo sigma esperado; (d) Sigma medido em relação ao respectivo diâmetro esperado.

CONTIN

O método CONTIN mostrou-se capaz de lidar com casos como este em que há duas populações com larguras bastante grandes. O limiar de separação ficou em torno de 60% ($d_{esperado}^2/d_{esperado}^1 \approx 1,6$) e o programa conseguiu identificar a presença de duas distribuições na maioria dos casos. A partir de uma separação de 751% entre os picos esperados, os ajustes pelo método Contin apresentaram problemas (Figura 6.33(a)). O método Contin foi capaz de sugerir resultados aceitáveis de d_{medido}^2 em torno da separação de picos de 100% a 200%, aproximadamente.

Figura 6.33: Resultados de análise: (a) CHI2 ; (b) Diâmetros medidos relativos ao diâmetro 1 esperado; (c) Sigma medido em relação ao respectivo sigma esperado; (d) Sigma medido em relação ao respectivo diâmetro esperado.

6.5.8 Considerações acerca das Distribuições Gaussianas Bimodais Simuladas com

$$\sigma = 30\% \text{ de } d$$

O método de DBLEXP teve dificuldades de descrever os dados experimentais devido à grande largura das distribuições. Dos métodos que geram distribuições, o método CONTIN forneceu os melhores resultados para os centros das distribuições (d_{medido}) mas teve dificuldades em determinar o valor correto das larguras das distribuições (σ_{medido}). Em diversos casos, encontrou-se mais de duas populações de partículas. O método EXPSAM mostrou-se ineficiente para este tipo de problema. O método NNLS teve muitas dificuldades em identificar somente duas populações, na maioria dos casos fornecendo 3 ou mais populações para o resultado da modelagem.

Conclusões

Foi descrito neste trabalho o resultado de simulações numéricas que permitiram a descrição quantitativa dos limites de resolução dos métodos de análise de dados (3.4).

Foram estudados os métodos de Cumulantes, Contin, Amostragem Exponencial (EXP-SAM), Mínimos Quadrados Não-Negativos (NNLS), Dupla Exponencial (DBLEXP) e exponencial simples.

A abordagem adotada foi baseada em simulações de curvas de autocorrelação obtidas por experimento de espalhamento dinâmico de luz e normalizadas por parâmetros experimentais oriundos de curvas reais de DLS.

As simulações reproduziram dispersões de partículas esféricas de látex em meio aquoso, com distribuição de tamanho Gaussiana e delta, e com uma ou duas espécies constituintes. Os parâmetros de interesse foram variados sistematicamente de maneira a permitir a identificação da dependência dos resultados de análise em função de suas variações. Desta forma, a capacidade de métodos de análise foi medida em relação a dois principais quesitos: identificação satisfatória de duas espécies em suspensão aquosa e com diâmetros médios próximos um do outro, e aferição adequada de largura de distribuição Gaussiana de tamanho de partícula para apenas 1 espécie constituinte. Os parâmetros variados foram a separação relativa entre diâmetros médios (d) de duas dispersões de partículas e o desvio padrão populacional σ de distribuição Gaussiana de uma única espécie.

Desenvolveu-se neste trabalho um programa computacional capaz de gerar dados simulados de autocorrelação de experimentos de espalhamento dinâmico de luz, de gerenciar filas de processamento de análises e de organizar e extrair resultados de análise obtidos em grande escala pelo programa computacional de análise. Um grande conjunto de dados foi assim gerado e analisado, e seus resultados são apresentados a seguir para cada método de

análise utilizado.

Diversos resultados interessantes puderam ser obtidos. Como foi demonstrado, distribuições com pequenas polidispersidades ($\sigma \leq 10\%$ de d), sejam elas monomodais ou bimodais, podem ser descritas por funções delta com muito boa precisão. Isto ficou evidente no caso da descrição de distribuições Gaussianas bimodais, onde o método de dupla exponencial conseguiu descrever corretamente os dados para distribuições de até $\sigma = 10\%$ de d . Acima deste valor, o método falha na descrição.

A análise de uma distribuição com valor constante de tamanho médio de partícula e com variação da largura de distribuição também indicou que, para pequenas larguras de distribuição (σ), uma exponencial simples consegue obter bons ajustes e fornece valores de diâmetro próximos aos simulados. Para estes casos, os métodos de geração de distribuições (NNLS, CONTIN e EXPSAM) forneceram bons valores para o diâmetro central, mas não para a largura da distribuição. Neste problema, o método de Cumulantes mostrou-se extremamente poderoso, pois forneceu boas aproximações para diâmetro central e polidispersão (σ^2) para valores de largura de distribuição de até $\sigma = 30\%$ em relação ao valor do diâmetro central.

A análise de sistemas bimodais com variadas larguras de distribuição mostrou que, para distribuições relativamente estreitas ($\sigma < 10\%$ de d), o método NNLS fornece os melhores resultados, sendo capaz de identificar corretamente o número de picos e de fornecer uma boa indicação da largura de distribuição. Acima de $\sigma = 10\%$ de d , o método CONTIN fornece melhores resultados, sendo capaz de, na maioria dos casos, indicar a presença de 2 populações com bons resultados das larguras de distribuição. Como regra geral, os resultados indicam que o limiar para separação de duas populações situa-se em torno de $d_2/d_1 \approx 1,8$, mesmo para polidispersões (σ^2) grandes. O método NNLS é mais indicado para distribuições estreitas, pois possui a tendência de, no caso de distribuições largas, gerar distribuições adicionais. Os dados indicam que até $\sigma = 10\%$ de d , este método fornece resultados precisos. Para larguras de $\sigma = 20\%$ de d e acima deste valor, começaram a aparecer sérios artefatos.

O método CONTIN tem dificuldades de fornecer resultados corretos para distribuições estreitas, mas forneceu melhores resultados do que o NNLS para valores acima de $\sigma = 20\%$ de d . Em nenhum dos casos investigados, o método EXPSAM mostrou-se eficiente para a descrição dos resultados. Complementarmente aos resultados apresentados nesta

dissertação, seria interessante um estudo de sistemas multimodais (3 ou mais picos) bem como distribuições assimétricas de tamanho.

Referências Bibliográficas

- Berne B. J., Pecora R., Dynamic Light Scattering With Applications to Chemistry, Biology, and Physics. John Wiley and Sons Inc., 1990
- Degiorgio V., Lastovka J. B., Intensity-Correlation Spectroscopy, Physical Review A, 1971, vol. 4, p. 2033
- Doi Edwards The Theory of Polymer Dynamics. Oxford: Clarendon Press, 1986, 107
- Finsy R., Jaeger N., Particle Sizing by Photon Correlation Spectroscopy, Particle and Particle System Characterization, 1991, vol. 8, p. 187
- Freud P. J., , 2007 Nanoparticle Sizing: Dynamic Light Scattering Analysis in the Frequency Spectrum Mode
- Friskén B. J., Revisiting the Method of Cumulants for the Analysis of Dynamic Light Scattering Data, Applied Optics, 2001, vol. 40
- Gentleman W. M., Least Squares Computations by Givens Transformations Without Square Roots, J. Inst. Math. Appl., 1973, vol. 2, p. 329
- Gentleman W. M., Basic Procedures for Large, Sparse or Weighted Linear Least Square Problems (Algorithm AS 75), Appl. Stat., 1974, vol. 3, p. 448
- Grabowski E. F., Morrison I. D., Measurement of Suspended Particles by Quasielastic Light Scattering. Wiley, 1983, 199
- Hansen S., Translational friction coefficients for cylinders of arbitrary axial ratios estimated by Monte Carlo simulation., J. Chem. Physics, 2004, vol. 121, p. 9111

- Hämarik U., , 2017 Regularization of ill-posed problems <http://math.tut.fi/matemaatiikanpaivat06/presentation/hamarik.pdf>
- Jaeger N., Demeyere H., Finsy R., Sneyers R., Vanderdeelen J., Meeren P., Laethem M., Particle Sizing by Photon Correlation Spectroscopy, Particle and Particle System Characterization, 1991, vol. 8, p. 187
- Koenig S. H., Brownian Motion of an Ellipsoid. A Correction to Perrin's Results., Biopolymers, 1975, vol. 14, p. 2421
- Koppel D. E., Analysis of Macromolecular Polydispersity in Intensity Correlation Spectroscopy: The Method of Cummulants, Jour. of Chemical Physics, 1972, vol. 57, p. 4814
- Lawson C. L., Hanson R. J., Solving Least Squares Problems. Prentice Hall Englewood Cliffs, 1974
- McWhirter J. G., Pike E. R., Numerical Inversion of Laplace Transform and Similar Fredholm Integral-Equations os 1st Kind, Jour. Physics A., 1978, vol. 11, p. 1729
- Microsoft C., , 2016 Windows 7 <https://www.microsoft.com/pt-br/software-download/windows7>
- Pecora R., Dynamic Light Scattering Measurements of Nanometer Particles in Liquids, Jour. of Nanoparticle Reasearch, 2000, vol. 2, p. 123
- Perrin F., Mouvement Brownien d'un ellipsoide (II). Rotation libre et dépollarisation des flourescences. Translation et diffusion de molécules ellipsoidales., J. Phys. Radium, 1936, vol. 7, p. 1
- Provencher S. W., Inverse problems in polymer characterization: Direct analysis of polydispersity with photon correlation spectroscopy, Die Makromolekulare Chemie, 1979, vol. 180, p. 201
- Provencher S. W., A Constrained Regularization Method for Inverting Data Represented by Linear Algebraic or Integral Equations, Comput. Phys. Commun., 1982a, vol. 27, p. 213

- Provencher S. W., Contin: a General Purpose Constrained Regularization Program for Inverting Noisy Linear Algebraic and Integral Equations, *Comput. Phys. Commun.*, 1982b, vol. 27, p. 229
- Provencher S. W., Hendrix J., Maeyer L., Paulussen N., Direct Determination of Molecular Distributions of Polystyrene in Cyclohexane With Photon Correlation Spectroscopy, *Jour. Chem. Phys.*, 1978, vol. 69, p. 4273
- Pusey P. N., *Photon Correlation Spectroscopy and Velocimetry*. Plenum Press, 1977
- Pusey P. N., *Neutron, X-Rays and Light Scattering*. Elsevier Science B. V., 2002
- Rossum G., , 1995 Python tutorial
- Stock R. S., Ray W. H., Interpretation of Photon Correlation Spectroscopy Data: A Comparison of Analysis Methods, *Jour. of Polymer Science: Polymer Physics*, 1985, vol. 23, p. 1393
- Stuart A., Ord J. K., *Kendall's Advanced Theory of Statistics*. New York: Wiley, 1994
- Trirongjitmoah S., Sakurai T., Inaga K., Chiba H., Shimizu K., Fraction estimation of small, dense LDL using autocorrelation function of dynamic light scattering, *Optics Express*, 2010, vol. 18, p. 6315
- Weisstein E. W., , 2016 Erf <http://mathworld.wolfram.com/Erf.html>
- Wolfram Research I., , 2010 Mathematica 8.0 <https://www.wolfram.com>

Apêndice

Apêndice A

Resultados de análise para distribuições centradas em 10nm e 1000nm

A.1 Distribuições Delta Monomodais Simuladas

A.1.1 10nm

EXPONENCIAL

Parâmetros	valor	erro
f	1,00219	$\pm 0,0007$
B	0,99995	$\pm 0,00012$
Γ	4193,2	$\pm 4,9$
$d(nm)$	9,973	$\pm 0,023$

Tabela A.1 - Resultados de ajuste de equação exponencial, com parâmetros definidos de acordo com a Eq. (3.37) de autocorrelação: $G_2(\tau) = B(1 + f.e^{-2\Gamma\tau})$.

CUMULANTES

cumulante	$\Gamma(s^{-1})$	diâm.efetivo (nm)	$\sigma(\%)$	erro RMS
linear	$4,182.10^3$	10,0	-	$7,8563.10^{-6}$
quadrado	$4,182.10^3$	10,0	07,1	$6,1716.10^{-6}$
cubico	$4,182.10^3$	10,0	03,2	$4,6746.10^{-6}$
quadruplo	$4,182.10^3$	10,0	07,1	$5,6403.10^{-6}$

Tabela A.2 - Resultado de análise de Cumulantes.

RESUMO DE RESULTADOS

Método	$d_{medido}(nm)$	$\sigma_{medido}(nm)$
Exponencial	9,973($\pm 0,023$)	-
NNLS	9,99	0,03
CONTIN	10,00	0,03
DBLEXP	-	-
Cumulantes	10,00	-
EXPSAM	8,75	0,88

Tabela A.3 - Resumo de resultados.

A.1.2 1000nm

EXPONENCIAL

Parâmetros	valor	erro
f	0,9999	$\pm 0,0007$
B	1,00000	$\pm 0,00032$
Γ	41,83	$\pm 0,06$
$d_{medido}(nm)$	999,64	$\pm 0,15$

Tabela A.4 - Resultados de ajuste de equação exponencial, com parâmetros definidos de acordo com a Eq. (3.36) de autocorrelação: $G_2(\tau) = B(1 + f.e^{-2\Gamma\tau})$.

NNLS, CONTIN, EXPSAM E DBLEXP

Figura A.1: eixo x relativo (a) NNLS; (b) CONTIN; (c) EXPSAM

CUMULANTES

cumulante	$\Gamma(s^{-1})$	diâm.efetivo (nm)	$\sigma(\%)$	erro RMS
linear	$4,182 \cdot 10^1$	1000,0	-	$7,9134 \cdot 10^{-6}$
quadrado	$4,182 \cdot 10^1$	1000,0	0,071	$6,2073 \cdot 10^{-6}$
cubico	$4,182 \cdot 10^1$	1000,0	0,032	$4,7419 \cdot 10^{-6}$
quadruplo	$4,182 \cdot 10^1$	1000,0	0,071	$3,7010 \cdot 10^{-5}$

Tabela A.5 - Resultados de análise por Cumulantes.

RESUMO DE RESULTADOS

Método	$d_{medido}(nm)$	$\sigma_{medido}(nm)$
Exponencial	999,64($\pm 0,15$)	-
NNLS	1000,00	2,52
CONTIN	1000,00	2,77
DBLEXO	-	-
Cumulantes	1000,00	-
EXPSAM	875,37	87,58

Tabela A.6 - Resumo de resultados.

A.2 Distribuições Gaussianas Monomodais Simuladas

A.2.1 IterSigma 10

Figura A.2: Exemplos de distribuições Gaussianas com desvios padrão $\sigma = 1\%$, $\sigma = 26\%$, $\sigma = 51\%$, $\sigma = 76\%$ e $\sigma = 101\%$ em relação a d , com passos de 5 pontos percentuais. Estas curvas são mostradas com valores não-normalizados (a) e normalizados (b).

NNLS

Figura A.3: (a) χ^2 ; (b) diâmetro; (c) Sigmas medido e esperado em relação ao diâmetro esperado

CONTIN

(a)

(b)

(c)

Figura A.4: (a) χ^2 ; (b) diâmetro; (c) Sigmas medido e esperado em relação ao diâmetro esperado

EXPSAM

Figura A.5: (a) χ^2 ; (b) diâmetro; (c) Sigmas medido e esperado em relação ao diâmetro esperado

DBLEXP

(a)

(b)

Figura A.6: (a) χ^2 ; (b) diâmetro

A.2.2 IterSigma 1000

Figura A.7: Exemplos de distribuições Gaussianas com desvios padrão $\sigma = 1\%$, $\sigma = 26\%$, $\sigma = 51\%$, $\sigma = 76\%$ e $\sigma = 101\%$ em relação a d , com passos de 5 pontos percentuais. Estas curvas são mostradas com valores não-normalizados (a) e normalizados (b).

NNLS

(a)

(b)

(c)

Figura A.8: (a) χ^2 ; (b) diâmetro; (c) Sigmas medido e esperado em relação ao diâmetro esperado

CONTIN

Figura A.9: (a) χ^2 ; (b) diâmetro; (c) Sigmas medido e esperado em relação ao diâmetro esperado

EXPSAM

Figura A.10: (a) χ^2 ; (b) diâmetro; (c) Sigmas medido e esperado em relação ao diâmetro esperado

DBLEXP

Figura A.11: (a) χ^2 ; (b) diâmetro; (c) Sigmas medido e esperado em relação ao diâmetro esperado

A.3 Distribuições Delta Bimodais Simuladas

A.3.1 10nm

DBLEXP

Figura A.12: Resultados de análise: (a) CHI2 ; (b) Diâmetros medidos relativos ao diâmetro 1 esperado.

EXPSAM

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura A.13: Resultados de análise: (a) CHI2 ; (b) Diâmetros medidos relativos ao diâmetro 1 esperado; (c) Sigma medido em relação ao respectivo sigma esperado; (d) Sigma medido em relação ao respectivo diâmetro esperado.

NNLS

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura A.14: Resultados de análise: (a) CHI2 ; (b) Diâmetros medidos relativos ao diâmetro 1 esperado; (c) Sigma medido em relação ao respectivo sigma esperado; (d) Sigma medido em relação ao respectivo diâmetro esperado.

CONTIN

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura A.15: Resultados de análise: (a) CHI2 ; (b) Diâmetros medidos relativos ao diâmetro 1 esperado; (c) Sigma medido em relação ao respectivo sigma esperado; (d) Sigma medido em relação ao respectivo diâmetro esperado.

A.3.2 1000nm

DBLEXP

.

Figura A.16: Resultados de análise: (a) CHI2 ; (b) Diâmetros medidos relativos ao diâmetro 1 esperado.

EXPSAM

Figura A.17: Resultados de análise: (a) CHI2; (b) Diâmetros medidos relativos ao diâmetro 1 esperado; (d) Sigma medido em relação ao respectivo sigma esperado; (f) Sigma medido em relação ao respectivo diâmetro esperado.

NNLS

Figura A.18: Resultados de análise: (a) CHI2 ; (b) Diâmetros medidos relativos ao diâmetro 1 esperado; (c) Sigma medido em relação ao respectivo sigma esperado; (d) Sigma medido em relação ao respectivo diâmetro esperado.

CONTIN

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura A.19: Resultados de análise: (a) CHI2 ; (b) Diâmetros medidos relativos ao diâmetro 1 esperado; (c) Sigma medido em relação ao respectivo sigma esperado; (d) Sigma medido em relação ao respectivo diâmetro esperado.

A.4 Distribuições Gaussianas Bimodais Simuladas

A.4.1 10nm

DBLEXP

.

(a)

(b)

Figura A.20: Resultados de análise: (a) CHI2 ; (b) Diâmetros medidos relativos ao diâmetro 1 esperado.

EXPSAM

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura A.21: Resultados de análise: (a) CHI2 ; (b) Diâmetros medidos relativos ao diâmetro 1 esperado; (d) Sigma medido em relação ao respectivo sigma esperado; (f) Sigma medido em relação ao respectivo diâmetro esperado.

NNLS

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura A.22: Resultados de análise: (a) CHI2 ; (b) Diâmetros medidos relativos ao diâmetro 1 esperado; (c) Sigma medido em relação ao respectivo sigma esperado; (d) Sigma medido em relação ao respectivo diâmetro esperado.

CONTIN

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura A.23: Resultados de análise: (a) CHI2 ; (b) Diâmetros medidos relativos ao diâmetro 1 esperado; (c) Sigma medido em relação ao respectivo sigma esperado; (d) Sigma medido em relação ao respectivo diâmetro esperado

A.4.2 1000nm

DBLEXP

.

Figura A.24: Resultados de análise: (a) CHI2 ; (b) Diâmetros medidos relativos ao diâmetro 1 esperado

EXPSAM

Figura A.25: Resultados de análise: (a) CHI2 ; (b) Diâmetros medidos relativos ao diâmetro 1 esperado; (d) Sigma medido em relação ao respectivo sigma esperado; (f) Sigma medido em relação ao respectivo diâmetro esperado.

NNLS

Figura A.26: Resultados de análise: (a) CHI2 ; (b) Diâmetros medidos relativos ao diâmetro 1 esperado; (c) Sigma medido em relação ao respectivo sigma esperado; (d) Sigma medido em relação ao respectivo diâmetro esperado

CONTIN

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura A.27: Resultados de análise: (a) CHI2 ; (b) Diâmetros medidos relativos ao diâmetro 1 esperado; (c) Sigma medido em relação ao respectivo sigma esperado; (d) Sigma medido em relação ao respectivo diâmetro esperado

Apêndice B

Estrutura do Código de Simulações

- (i) ler arquivo de configuração com definição dos parâmetros necessários para simulação
- (ii) criar diâmetros
- (iii) criar sigmas
- (iv) criar concentrações
- (v) carregar conjunto de tempos de correlação τ a partir de arquivo de texto
- (vi) gerar conjunto de valores de autocorrelação em função de τ
- (vii) gerar valores de diâmetro a partir de cada τ e calcular sua respectiva frequência relativa.
- (viii) criar estrutura de pastas
- (ix) criar arquivos com valores de autocorrelação para cada iteração
- (x) criar arquivos de registro (*log*) para cada iteração
- (xi) criar arquivo com valores de distribuição de tamanho para cada iteração
- (xii) criar gráficos de autocorrelação para cada iteração
- (xiii) criar gráficos de distribuição de tamanhos para cada iteração
- (xiv) criar subgráficos de autocorrelação e distribuição para cada iteração
- (xv) criar arquivo contendo todos os valores de autocorrelação
- (xvi) criar arquivo contendo todos os valores de distribuição de tamanho

- (xvii) criar arquivo de registro (*log*) resumindo as principais características de todos os dados gerados
- (xviii) criar gráfico de diâmetros em função do número da iteração
- (xix) criar gráfico de sigmas em função do número da iteração
- (xx) criar gráfico de concentração em função do número da iteração
- (xxi) criar gráfico de autocorrelação em função de τ contendo dados referentes a todas iterações contidas no intervalo estipulado pelo usuário
- (xxii) criar gráfico de contagem de partículas em função do diâmetro (gráfico de distribuição de tamanhos)
- (xxiii) criar gráfico de autocorrelação relativa em função de τ contendo dados referentes a todas iterações contidas no intervalo estipulado pelo usuário
- (xxiv) criar arquivo oculto com parâmetros de configuração da simulação

Rotina de Automatização de Análise de Dados

Foram utilizados programas computacionais voltados para o ambiente operacional *Windows XP* no processamento em lote orientado a objeto. Pôde-se, dessa maneira, criar uma fila de processamento de amostras dentro do programa *BIC*, viabilizando a análise sequencial de um grande número de dados de autocorrelação. Estes resultados, constituídos por valores de ajuste de curvas de autocorrelação aos dados experimentais, valores de resíduo e por valores de distribuição de tamanho de partícula, foram gravados automaticamente em arquivos de texto com o intuito de serem posteriormente manipulados em grande escala.

O programa para geração de filas de procedimentos no ambiente *Windows* foi o *MouseKeyboardRecorder v.3.2.3* e pode ser obtido no website <http://www.baixaki.com.br>.

Apêndice D

Estrutura do Código de Manipulação de Resultados

- (i) ler arquivo oculto com parâmetros de configuração da simulação
- (ii) criar estrutura de pastas dentro da pasta raiz
- (iii) ler arquivos de ajustes de curvas de autocorrelação aos dados experimentais
- (iv) ler arquivos de resíduo
- (v) calcular CHI2 a partir dos dados de ajuste ou dos dados de resíduo
- (vi) ler arquivos de distribuição de tamanho de partícula
- (vii) identificar automaticamente picos nas distribuições de tamanho de partícula
- (viii) calcular diâmetro médio para cada pico de distribuição de tamanho
- (ix) calcular desvio padrão de distribuição Gaussiana ajustada a cada pico identificado
- (x) calcular valores esperados de diâmetro e de desvio padrão das populações de partícula com distribuição Gaussiana
- (xi) calcular diferença (erro) entre valores esperados e valores medidos
- (xii) criar gráfico de dados e ajuste de autocorrelação para cada método de análise e para cada iteração dentro do intervalo estipulado pelo usuário
- (xiii) criar gráfico de resíduo para cada método de análise e para cada iteração dentro do intervalo estipulado pelo usuário
- (xiv) criar gráfico de CHI2 para cada método de análise em função das iterações simuladas

- (xv) criar gráficos de dispersão de diâmetro ou desvio padrão conforme especificações informadas pelo usuário
- (xvi) criar arquivo contendo os resultados obtidos de diâmetro, desvios padrão e CHI2
- (xvii) criar arquivo com especificações dos picos identificados automaticamente (posição, quantidade, relação de altura ou área, etc)

Detecção de Picos

A detecção automática de picos foi implementada em código *Python* e utiliza os resultados de histograma fornecidos pelos métodos de análise Contin, NNLS e EXPSAM. O *software* lê sequencialmente os valores de frequência relativa associados à escala de diâmetros conforme atualiza os valores calculados de mínimo (f_{min}) e de máximo (f_{max}).

A definição do ponto de máximo (f_{max}) segue o seguinte critério:

caso $f_i > f_{max}$ ou caso $f_i < f_{min}$, então $f_{max} = f_i$.

A definição do ponto de mínimo (f_{min}) segue o seguinte critério:

caso $f_i < f_{min}$ ou caso $f_i > f_{max}$, então $f_{min} = f_i$.

No primeiro momento em que $f_i > f_{min} + \delta$ e $f_i > \beta$, sendo β uma *baseline* pré-estipulada pelo usuário e δ um parâmetro de estabilização também pré-configurado pelo usuário, então o início de uma nova distribuição é reconhecido pelo *software*.

O final de qualquer distribuição é imposto caso seja atendida a condição $f_i < \beta$ ou caso seja detectado o início de uma nova distribuição.