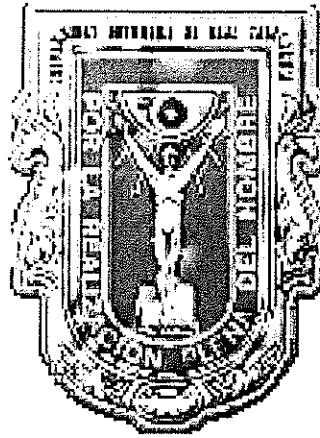


**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA**

**FACULTAD DE CIENCIAS**



**ESTIMACION DEL TAMAÑO DE PARTICULAS ESFERICAS  
UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA POR CORRELACION DE  
FOTONES**

**TESIS**

Que para obtener el título de

**Físico**

presenta:

**VERONICA PEREZ CHAVEZ**

Ensenada, Baja California. Diciembre del 2002

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS


ESTIMACION DEL TAMAÑO DE PARTICULAS ESFERICAS UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA  
POR CORRELACION DE FOTONES

TESIS PROFESIONAL

QUE PRESENTA

VERONICA PEREZ CHAVEZ

APROBADO POR:



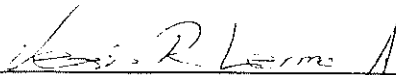
---

DR. PEDRO NEGRETE REGAGNON  
Presidente del Jurado



---

DR. EUGENIO RAFAEL MENDEZ MENDEZ  
SECRETARIO



---

M.C. JESUS RAMON LERMA ARAGON  
1er. VOCAL

**RESUMEN** de la tesis de **Verónica Pérez Chávez**, presentada como requisito parcial para la obtención del **Título de Físico**. Ensenada, Baja California, México. Noviembre del 2002.

**ESTIMACION DEL TAMAÑO DE PARTICULAS ESFERICAS UTILIZANDO  
ESPECTROSCOPIA POR CORRELACION DE FOTONES**

Resumen aprobado por



---

Dr. Pedro Negrete Regagnon  
Director de Tesis

Las propiedades ópticas de sistemas de partículas pequeñas son de gran relevancia en muchas áreas de ciencia e ingeniería. La relevancia que tiene el comportamiento óptico de las partículas pequeñas en nuestra vida diaria va desde el diagnóstico óptico para aerosoles e hidrosoles en campos como la ingeniería de la combustión, hasta la generación de nuevas áreas de investigación científica como el estudio de efectos de esparcimiento múltiple y sus consecuencias.

El objetivo de este trabajo es el determinar los tamaños de partículas micrométricas utilizando la técnica de espectroscopía por correlación de fotones. La técnica de espectroscopía de correlación de fotones se emplea para estimar la distribución de velocidades de partículas en movimiento a partir de las mediciones de fluctuaciones dinámicas en la intensidad luminosa esparcida por una muestra. En el sistema experimental asociado con ésta técnica, las partículas en suspensión en un líquido presentan movimiento Browniano, que a su vez causa variaciones en la concentración local de partículas, produciendo inhomogeneidades locales en el índice de refracción. Estas inhomogeneidades se traducen en fluctuaciones de la luz esparcida. La información necesaria acerca del espectro de la luz esparcida puede obtenerse a partir de la función de autocorrelación de la intensidad luminosa esparcida.

# Dedicatoria

Con amor  
A mi esposo Isaac M. Vallejo

## Agradecimientos

A mi esposo, por su amor y su apoyo para que terminara mi tesis.

A mi familia, que me apoyo para concluir una carrera.

A la familia Madrigal Ojeda, por haber hecho de su casa, un segundo hogar para mi.

Al Dr. Pedro Negrete, por su dirección y su trato cordial al dirigir mi tesis.

Al Dr. Eugenio Méndez, por su ejemplo como profesional y la paciencia que se sirvió otorgarme en la realización de esta tesis.

Al M.C. Jesús Lerma, por su amistad y su ayuda con los trámites que implica el titularse.

A mis maestros: Dr. Roberto Romo, Dr. Ernesto Cota, Dr. Leonel Cota, Dr. Oscar Contreras, Dr. Mario Farías y Dr. Roberto Vázquez, por sus enseñanzas.

Muchas gracias a todos.

Verónica

CONTENIDO	Página
CAPITULO I INTRODUCCION	4
1.1    Objetivo General del Trabajo.	6
1.2    Antecedentes.	6
CAPITULO II CONCEPTOS BASICOS	8
2.1    Teoría de Mie y aproximaciones de Rayleigh y Rayleigh-Debye.	8
2.2    El dipolo oscilante.	10
2.3    Efecto Doppler.	11
2.4    Fotodetección.	12
2.4.1  Detección Heterodina y Detección Homodina.	13
CAPITULO III ESPECTROSCOPIA POR CORRELACION DE FOTONES	15
3.1    Descripción de la Técnica.	15
3.2    El proceso de Correlación Digital.	20
3.3    Dependencia en Tamaño.	22
3.4    Dependencia en Concentración.	22
3.5    Parámetros que se obtienen: tamaño y difusión.	23
CAPITULO IV MONTAJE EXPERIMENTAL	24
4.1    Preparación de las Muestras.	26
4.1.1  Celdas Utilizadas para Contener las Muestras.	28
4.2    El Correlacionador.	28
CAPITULO V RESULTADOS EXPERIMENTALES	30
5.1    Método Alterno de Medición de Tamaños.	35
CAPITULO VI RESUMEN Y CONCLUSIONES	39

BIBLIOGRAFIA	40
APENDICE	41

## Lista de Figuras

- 1.1 Dibujo que ilustra la interacción láser-partícula que se da en espectroscopía.
- 2.1 Sistema de fotodetección heterodina
- 3.1 Geometría utilizada en el planteamiento de las ecuaciones.
- 4.1 Diagrama del montaje experimental.
- 4.2 Imagen de un despliegue en pantalla del correlador.
- 4.3 Celdas de sección cuadrada utilizadas en el laboratorio.
- 5.1 Imagen de las partículas de 155 nm tomada con un microscopio electrónico de barrido.
- 5.2 Imagen de las partículas de 670 nm tomada con un microscopio electrónico de barrido.
- A.1 Imagen de la parte del teclado utilizada para el control de la escala y posición del cursor en pantalla.
- A.2 Circuitería interna del correlador.
- A.3 Conexiones traseras del correlador.

# Capítulo I

## Introducción

La determinación de parámetros como el tamaño de partículas pequeñas (submicras), los coeficientes de difusión y la velocidad de movimiento de partículas en un flujo, todo esto en tiempo real, ha cobrado gran importancia en varias áreas de investigación. Un ejemplo de estas áreas lo hallamos en la investigación y diseño de nuevos materiales, en donde existe un particular interés por desarrollar materiales formados de partículas cada vez más pequeñas, que mejoren las características de dureza y uniformidad que hasta hoy se han manejado. Surge así el problema de medir el tamaño de dichas partículas para un control industrial adecuado.

Este trabajo consiste en una revisión teórica y práctica de una técnica óptica para la medición de dichos parámetros, haciendo énfasis en la parte experimental.

Los métodos ópticos de detección de partículas individuales tienen como limitante el tamaño de las mismas. Esto es debido a que las señales que se obtienen de partículas de menos de una micra de tamaño son demasiado débiles para ser detectadas. Para la medición de tamaños en la región de submicras se creó lo que ahora conocemos como espectroscopía de correlación, la cual, resuelve el problema de tener una señal débil para cada partícula, detectando al mismo tiempo una señal que proviene de entre  $10 \times 10^3$  y  $10 \times 10^6$  partículas. La técnica de espectroscopía de correlación utiliza la naturaleza discreta de los fotones de la luz láser esparcida para llevar a cabo mediciones

de correlación entre éstos. Para esto, se hace incidir un haz de luz láser en una celda de material transparente conteniendo las partículas a medir, suspendidas en algún líquido transparente (comúnmente agua destilada). Las partículas de la muestra se mueven dentro del agua con movimiento browniano, por lo que al esparcir la luz del láser se originan patrones de esparcimiento que varían con el tiempo (ver figura 1). Las partículas más pequeñas se mueven a mayor velocidad que las partículas grandes por la menor resistencia que éstas ofrecen al medio.

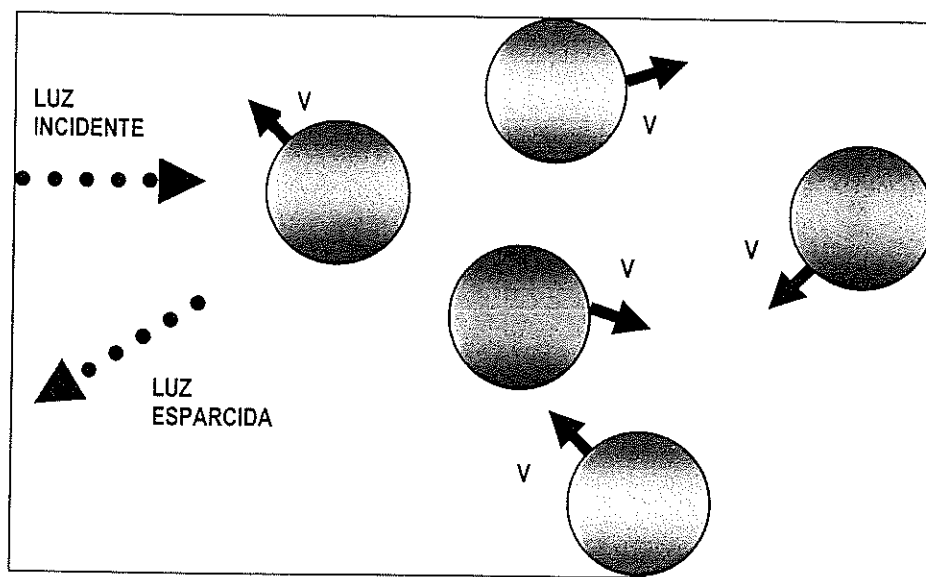


Fig. 1.1 : Dibujo que ilustra la interacción láser-partícula que se da en espectroscopía de correlación de fotones.

En la técnica de correlación de fotones, el patrón de esparcimiento dinámico se capta a través de un fotodetector y se envía a una computadora. El movimiento de las partículas genera un patrón que evoluciona con el tiempo. Si relacionamos matemáticamente dos señales aleatorias, podemos ver el grado

de similitud entre ellas a través de la operación conocida como correlación, que es de donde toma su nombre este método.

Existen diversas razones por las cuales la espectroscopía de correlación representa un método de medición práctico. Entre éstas podemos mencionar el hecho de que no se requieren estándares de calibración, el que la muestra original no es alterada por la medición y, finalmente, la rapidez con la cual se realizan las mediciones, que es prácticamente en tiempo real. Las desventajas de este método radican en su dependencia con el ángulo de esparcimiento, en la necesidad de trabajar con partículas esféricas y en la pobre discriminación de tamaños para muestras polidispersas.

### **1.1 Objetivo General del Trabajo**

El objetivo general que se ha planteado es el de presentar una explicación detallada de la técnica de espectroscopía por correlación de fotones, las áreas en las que se utiliza y los diferentes parámetros que pueden obtenerse con ella. Además, se muestra el funcionamiento del correlador utilizado y los problemas asociados a las mediciones y a la preparación de las muestras.

### **1.2 Estructura del Trabajo**

La estructura de la tesis es la siguiente: en el capítulo 2 se presentan algunos conceptos introductorios, relacionados con el esparcimiento de luz por partículas esféricas. Estos conceptos ayudan a ubicar la técnica de espectroscopía por correlación de fotones. Se menciona la teoría de Mie, que

describe el esparcimiento de luz por una partícula esférica, isotrópica y de un índice de refracción conocido. Se ha agregado una parte concerniente a la fotodetección para explicar el tipo de detección que debe utilizarse para cada parámetro a medir.

En el capítulo 3 se presenta una explicación detallada de la técnica y cuales son los parámetros que se obtienen.

En el capítulo 4 se describe el montaje experimental y los problemas asociados a la forma de las partículas y a la preparación de las muestras.

En el capítulo 5 se presentan los resultados de las mediciones y en el capítulo 6 se dan las conclusiones al trabajo.

Al final de este documento se incluye un apéndice con los detalles del funcionamiento del correlador, tanto en la parte de software como de hardware. En lo referente a el software, se detalla cada comando del programa con el que interactúa directamente el usuario y todas las opciones con que además se cuenta. En lo referente a el hardware se explican las conexiones necesarias entre el correlador y la computadora, las tarjetas de control del primero y el montaje utilizado para realizar las mediciones.

## Capítulo II

### Conceptos Básicos

En el presente capítulo, mencionaremos los conceptos físicos y matemáticos involucrados en la técnica de espectroscopia por correlación de fotones. En lo referente a los conceptos físicos, se describirá el significado físico del movimiento Browniano, el efecto Doppler y el modelo del dipolo oscilante. Además, se hace una breve mención a la teoría de Mie, Rayleigh y Rayleigh-Debye que buscan soluciones para una partícula esférica sobre la cual incide una onda plana monocromática.

Al final del capítulo, en la parte de fotodetección, se hace una comparación entre lo que es la detección homodina y la heterodina para justificar el tipo de detección utilizada en este trabajo.

#### 2.1 Teoría de Mie y aproximaciones de Rayleigh y Rayleigh-Debye

Una de las pocas soluciones analíticas rigurosas que se ha podido obtener para algún problema de esparcimiento, es aquella que se refiere al esparcimiento por una esfera de radio e índice de refracción arbitrarios. En 1908, Gustav Mie publicó una solución a éste problema basado en la teoría electromagnética, suponiendo una partícula esférica y homogénea de cualquier diámetro y composición, situada en un medio también homogéneo e iluminada por una onda plana monocromática (Negrete, 1992).

El método de Mie consiste en buscar soluciones a las ecuaciones de Maxwell para el campo resultante de una onda plana monocromática incidente

sobre una esfera. Para esto, se introduce un sistema de coordenadas esféricas polares y el campo es presentado como la suma de dos sub-campos. Uno de ellos es tal que su vector eléctrico carece de componente radial y el otro posee un vector magnético en esa dirección. En estas coordenadas, al aplicar las condiciones de frontera, se obtiene un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias para el campo esparcido que presenta soluciones en forma de series.

Cuando tenemos esparcimiento por partículas esféricas en las que el radio es pequeño comparado con la longitud de onda de la onda incidente, el problema se simplifica. Las soluciones están dadas por las aproximaciones de Rayleigh y Rayleigh-Debye. El intervalo de aplicabilidad de este tipo de aproximaciones es limitado, pero debido a que nos lleva a expresiones mucho más sencillas que las obtenidas con la teoría de Mie, son más utilizadas. Se han hecho mediciones en una muestra de partículas con un índice de refracción de 1.6 suspendidas en un medio con un índice de 1.33, a un ángulo de esparcimiento de  $90^\circ$  y una longitud de onda incidente de 632.8 nm, encontrando que para partículas con un radio por abajo de los 400 nm, ambas aproximaciones, la de Mie y la de Rayleigh, concuerdan. Sobrepasar este límite resulta en un importante incremento de error para la segunda de estas aproximaciones. Se observó también que la validez de la teoría de Mie se mantiene para partículas absorbentes o reflejantes con índices de refracción variados.

Se han mencionado las soluciones de Mie, de Rayleigh y Rayleigh-Debye con el objeto de describir las soluciones teóricas más importantes al problema

de esparcimiento de luz por partículas esféricas. Este tipo de soluciones son teóricas, pero experimentalmente es posible usar diversos métodos para estimar tamaños de partículas. La técnica más conocida es la de espectroscopía de correlación de fotones. Esta puede ser fácilmente modelada usando la teoría del dipolo oscilante, que se describe a continuación.

## 2.2 El dipolo oscilante

La espectroscopía de correlación es una técnica que nos permite observar las fluctuaciones microscópicas de un medio a través de luz láser, esto es, luz colimada cuasimonocromática y de alta intensidad que interacciona con las partículas del medio. Modelando la luz como una onda electromagnética y suponiendo que la onda viaja en la dirección  $y$  y que el campo oscila en la dirección  $z$ , podemos escribir (Hecht, 1977)

$$E_z = E_z \cos(k_0 y - \omega_0 t) , \quad (2.1)$$

donde  $E_z$  es el campo en el eje  $z$ ,  $k$  es el vector de propagación y  $\omega$  es la frecuencia angular.

Si el campo eléctrico encuentra una partícula y pasa a través de ella, induce a los electrones en ella a oscilar también, lo que resulta en una redistribución de los electrones débilmente ligados, obteniéndose así una fuente de luz esparcida por la emisión dipolar inducida (Purcell, 1992).

### 2.3 Efecto Doppler

Un dipolo oscilante radía y al oscilar resultará en una fuente de luz esparcida. Recordando brevemente el efecto Doppler tenemos que cuando un observador se mueve hacia una fuente en reposo la frecuencia que percibe es superior que cuando se encuentra en reposo (Resnick, 1970). Si el observador se está alejando de la fuente fija, lo que percibe es una frecuencia más baja que cuando se halla en reposo. Algo similar ocurre cuando la fuente se encuentra en movimiento, acercándose o alejándose del observador. En el caso de una fuente en movimiento hacia el observador en reposo, el efecto es una acortamiento de la longitud de onda, porque las crestas quedan más próximas. Por tanto, la frecuencia que percibe el observador aumenta. En nuestro trabajo, la fuente es el dipolo oscilante que se encuentra bajo movimiento Browniano y que genera ondas de campo eléctrico y el observador en reposo sería el detector del correlacionador. El movimiento Browniano, que recibe su nombre del botánico inglés Robert Brown quien lo descubrió en 1827, resulta de los choques producidos por las moléculas de un fluido y las partículas suspendidas en el, que comparten los movimientos térmicos del medio y adquieren la misma energía cinética media. Las partículas suspendidas son continuamente bombardeadas por moléculas del fluido en todas direcciones. Si las partículas son grandes será más difícil desplazarlas, mientras que las partículas más pequeñas presentarán fluctuaciones más importantes.

La fase de la luz esparcida por cada partícula que llega al detector estará relacionada con la posición de la partícula y con la distancia que separa al

detector de la misma. Es por esto que un conjunto de partículas en movimiento dará como resultado un patrón de interferencia aleatorio y dinámico en nuestro detector. Las fluctuaciones en intensidad que se observarán en este último serán más rápidas para partículas pequeñas que tienen un movimiento Browniano relativamente rápido, y lento para las partículas grandes que se mueven más despacio. Debido al movimiento Browniano que presenta el sistema de partículas, el patrón de luz esparcida cambia con el tiempo y la función de autocorrelación que se obtiene es una exponencial que decae y que podemos relacionar con el coeficiente de difusión de las partículas en el medio, tal y como veremos en el siguiente capítulo.

## **2.4 Fotodetección**

Ahora se explica brevemente el proceso de detección usando una aproximación semi-clásica. En este formalismo, el campo electromagnético es tratado en forma clásica hasta que interacciona con el detector. De esta forma evitamos hacer una cuantización del campo; sólo se cuantiza la interacción entre el campo y el detector.

El campo de la luz esparcida que incide en el fotodetector ocasiona que se liberen un electrón de la última capa o capa de valencia de la superficie. El electrón es amplificado por un efecto cascada dentro del fotodetector, resultando en una señal en forma de pulso que es utilizada para calcular la correlación en forma digital.

### 2.4.1 Detección Heterodina y Homodina

En la detección de señales ópticas directas la frecuencia temporal y la fase se pierden. La señal detectada es proporcional al cuadrado del campo. En la detección heterodina, se utiliza una onda de referencia con magnitud y fase conocidas que se agrega a la distribución de luz a detectar (Saleh-Teich, 1991). El término de interferencia es proporcional al campo. Lo que nos permite tener información acerca de la frecuencia y la fase, además de un incremento significativo en el intervalo dinámico de detección. El campo eléctrico total, es decir, el campo que se capta en el detector, será la suma de las contribuciones provenientes de la onda de referencia u oscilador local y de la luz esparcida por la muestra que se analiza.

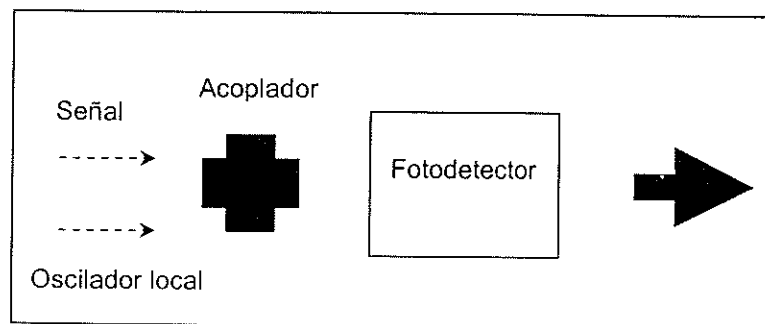


Fig. 2.1: Sistema de fotodetección heterodina.

En el proceso homodino, se hace una detección directa de la señal a captar que es proporcional a la potencia promedio del campo. No se utiliza un oscilador local como en el caso anterior (Saleh-Teich, 1991) y puede verse como el caso más simple de la detección heterodina con el oscilador local igual a la señal.

Existen diversas ventajas de la detección heterodina sobre la homodina o directa, por las cuales en este trabajo se prefirió la primera de ellas. Entre dichas razones podemos mencionar:

- mediante este tipo de detección es posible medir la fase óptica y la frecuencia.
- una señal débil se puede detectar con menos ruido, pues al utilizar un campo de referencia intenso, la señal a detectar está por encima del nivel de ruido del sistema de detección.
- el oscilador local o señal de referencia no se mezcla con otras señales ópticas presentes no deseadas.
- es la más adecuada para intensidades pequeñas dado que la luz esparcida se mezcla con la de una señal conocida de la intensidad que se desee.

# Capítulo III

## Espectroscopía por Correlación de Fotones

En este capítulo se describe más detalladamente la técnica empleada para determinar tamaños de partícula.

### 3.1 Descripción de la Técnica

La técnica de correlación de fotones es una técnica de medición indirecta que se basa en la medición y procesamiento de señales de luz esparcida. De dicho procesamiento se obtiene información sobre las partículas dispersas en un líquido.

El proceso inicia cuando se hace incidir luz sobre las partículas que se encuentran en un medio líquido. El campo de luz incidente induce a los electrones y moléculas de las partículas a oscilar, obligándolas a comportarse como una fuente secundaria de radiación con características que dependen de su tamaño y forma. La luz esparcida contiene información sobre las propiedades y de dinámica del material dispersor. Las fluctuaciones en la intensidad detectadas son debido al movimiento Browniano de las partículas. La dinámica de estas fluctuaciones está relacionada con la velocidad de las partículas y, por tanto, con su tamaño. La técnica de correlación está diseñada especialmente para identificar el ancho espectral de la luz esparcida por este tipo de sistemas. La técnica consiste básicamente en medir intensidades de luz esparcida, en términos de fotoeventos convertidos en una señal de pulsos eléctricos que sale del fotodetector. La señal de salida del fotodetector se procesa en tiempo real en un correlacionador, y el resultado es una función de

correlación en el dominio de tiempo que contiene información de la luz esparcida por las partículas suspendidas.

A continuación describiremos brevemente la teoría involucrada en la técnica de correlación. Consideramos un volumen líquido conteniendo  $N$  partículas puntuales idénticas en posiciones arbitrarias. La muestra se ilumina con una onda plana de frecuencia  $\omega_0$ , y la luz esparcida a un ángulo  $\theta$  es observada en un punto distante  $R_0$  (ver figura 3.1)(Cummins, 1976).

El campo observado debido al esparcimiento por la  $j$ -ésima partícula será

$$E_j = A_j(t)e^{i\phi_j} e^{-i\omega_0 t} \quad (3.1)$$

donde la amplitud  $A_j$  puede depender de la orientación de la partícula.

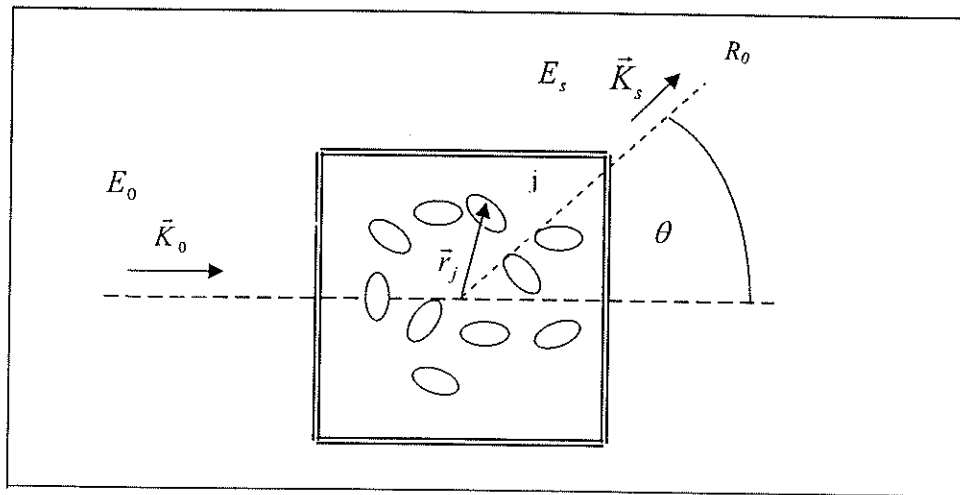


Figura 3.1: Geometría utilizada.

Denotamos la posición de la  $j$ -ésima partícula por  $\vec{r}_j$  y elegimos la fase que llega al detector de una partícula en el origen como  $\phi = 0$ . Entonces la fase de la partícula  $j$  está dada por

$$\phi_j \approx (\vec{K}_0 - \vec{K}_s) \cdot \vec{r}_j = \vec{q} \cdot \vec{r}_j, \quad (3.2)$$

donde  $\vec{K}_0$  y  $\vec{K}_s$  son los vectores de onda de la luz incidente y esparcida respectivamente. Si la partícula se mueve lentamente ( $v \ll c$ ), entonces  $|\vec{K}_0| \approx |\vec{K}_s|$ , por tanto

$$|\vec{q}| \approx 2|\vec{K}_0| \sin \frac{1}{2} \theta = \left( \frac{4\pi n_0}{\lambda_{vac}} \right) \sin \theta, \quad (3.3)$$

donde  $n_0$  es el índice de refracción del líquido y  $\lambda_{vac}$  es la longitud de onda en el vacío. El campo total esparcido en el punto  $R_0$  está dado por

$$E_s = \sum_{j=1}^N E_j = \sum A_j(t) \exp[i\{\vec{q} \cdot \vec{r}_j(t) - \omega_0 t\}]. \quad (3.4)$$

El promedio de la intensidad total esparcida está dado por

$$I_s = \langle |E_s|^2 \rangle, \quad (3.5)$$

donde los paréntesis angulados denotan promedio temporal. Suponemos ahora que las partículas no están correlacionadas, y que las fases son independientes de las amplitudes. Debido a que las partículas se pueden mover en un volumen grande (mucho mayor que la longitud de onda), los términos con  $j \neq m$  promediarán cero, de manera que se tiene

$$I_s = \left\langle \sum_j |A_j|^2 \right\rangle = N \langle |A|^2 \rangle. \quad (3.6)$$

La función de autocorrelación para el campo óptico es

$$C(\tau) = \left\langle \sum_{j=1}^N A_j^*(t) [\exp\{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_j(t)\}] [\exp\{i\omega_0 t\}] \times \sum_{m=1}^N A_m(t+\tau) [\exp\{i\vec{q} \cdot \vec{r}_m(t+\tau)\}] [\exp\{-i\omega_0(t+\tau)\}] \right\rangle \quad (3.7)$$

Haciendo otra vez referencia a la independencia estadística de las partículas para eliminar los términos cruzados ( $j \neq m$ ), a la independencia estadística de los factores de amplitud y fase, y finalmente, al hecho de que las  $N$  partículas son iguales (por lo que tendremos la misma función de autocorrelación), entonces

$$C(\tau) = N \exp(-i\omega_0\tau) \langle A^*(t)A(t+\tau) \rangle \times \langle \exp\{-i\vec{q} \cdot [r(t)r(t+\tau)]\} \rangle \quad (3.8)$$

Es razonable suponer que  $\langle A^*(t)A(t+\tau) \rangle = \langle |A|^2 \rangle$ . Empleando (3.6) escribimos

$$C(\tau) = I_s e^{-i\omega_0\tau} \langle \exp\{-i\vec{q} \cdot \vec{u}\} \rangle, \quad (3.9)$$

donde

$$\vec{u}(r, \tau) = \vec{r}(t) - \vec{r}(t + \tau). \quad (3.10)$$

Podemos reescribir el término entre paréntesis angulados de la ec. (3.9) como

$$\langle \exp\{i\vec{q} \cdot \vec{u}(t, \tau)\} \rangle = \langle \exp\{i|q|u_q(t, \tau)\} \rangle, \quad (3.11)$$

donde  $u_q(t, \tau)$  es la componente de  $\vec{u}$  a lo largo del eje  $q$ . Reescribimos la ec.

(3.10) en términos de la componente  $q$  como

$$u_q(r, \tau) = r_q(t) - r_q(t + \tau) \quad (3.12)$$

Para una variable aleatoria gaussiana  $x$  tenemos que

$$\langle e^{ix} \rangle = \exp\{-\sigma_x^2 / 2\} \quad (3.13)$$

con  $\sigma_x^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$ . Según la teoría de Einstein de movimiento Browniano

(Einstein, 1905, Einstein, 1906)  $u_q$  es gaussiana con promedio cero y

$$\langle u_q^2 \rangle = 2D\tau \quad (3.14)$$

donde  $D$  es la constante de difusión. Reescribiendo el término de la derecha de la ec. (3.11) tenemos

$$\langle \exp\{i[q|u_q]\} \rangle = \langle \exp\{-q^2 \sigma_{uq}^2\} \rangle = \exp\{-q^2 D\tau\} \quad (3.15)$$

entonces

$$C(\tau) = \exp\{-Dq^2|\tau|\}. \quad (3.16)$$

Haciendo la transformada de Fourier de  $C(\tau)$  para encontrar el espectro óptico, tendremos

$$\begin{aligned} I(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} I_s \{ \exp(-i\omega_0\tau) \} \{ \exp(-q^2 D\tau) \} \{ \exp(i\omega\tau) \} d\tau \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} I_s \{ \exp[i(\omega - \omega_0) - q^2 D] \tau \} d\tau \\ &= \frac{I_s}{2\pi} \left[ \frac{1}{-q^2 D + i(\omega - \omega_0)} + \frac{1}{-q^2 D - i(\omega - \omega_0)} \right] \quad (3.17) \\ &= I_s \left[ \frac{D_\tau q^2 / \pi}{(\omega - \omega_0)^2 + (D_\tau q^2)^2} \right] \end{aligned}$$

La cantidad entre paréntesis cuadrados del final representa una curva Lorentziana normalizada, centrada en  $\omega_0$  con un semiancho al valor medio del espectro proporcional al coeficiente de difusión de las partículas

$$\Delta\omega_{\frac{1}{2}} = D_\tau q^2. \quad (3.18)$$

De acuerdo con la ecuación de Stokes-Einstein, el coeficiente de difusión para partículas esféricas dispersas en un medio líquido y con movimiento independiente es

$$D_T = \frac{k_b T}{3\pi\eta d}, \quad (3.19)$$

donde  $k_b$  es la constante de Boltzman y  $T$  la temperatura absoluta. El término  $3\pi\eta d$  representa el coeficiente de fricción donde  $\eta$  es la viscosidad del líquido y  $d$  el radio de la partícula. Esto establece una relación entre el diámetro medio de las partículas y el coeficiente de difusión encontrado.

### 3.2 El Proceso de Correlación Digital

El correlacionador digital muestra resultados en tiempo real de señales que llegan a un fotodetector y que después alimentan al correlacionador como pulsos debidamente estandarizados. En el correlacionador se lleva a cabo el conteo de fotoeventos  $n(t), n(t+T), n(t+2T), \dots$ , ocurridos en un tiempo de muestreo  $T (\equiv \Delta t)$ , calculando el producto entre el número de fotones medido al tiempo  $t_i$ , y el número de fotones medido con un desfaseamiento (tiempo de retardo) hasta el intervalo final  $\tau_L = LT$ , de acuerdo con

$$\begin{aligned} \bar{S}^{(2)}(\tau_1 = T) &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N n(t_i) n(t_{i+1}), \quad N = N_s - 1 \\ \bar{S}^{(2)}(\tau_2 = 2T) &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N n(t_i) n(t_{i+2}), \quad N = N_s - 2 \\ \bar{S}^{(2)}(\tau_3 = 3T) &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N n(t_i) n(t_{i+3}), \quad N = N_s - 3 \end{aligned} \quad (3.20)$$

En el correlacionador, la señal de entrada se divide en dos trayectorias, y así sucesivamente. En una de ellas se introducen desfaseamientos equivalentes a tiempos de retardo con objeto de multiplicar las señales en paralelo.

Las etapas del proceso de correlación son las siguientes:

- Almacenamiento en los cambios de registro de fotones a diferentes tiempos  $n(t_i + T), n(t_i + 2T), \dots, n(t_i + LT)$ , hasta una longitud  $L$ .
- Multiplicación de cada uno de los  $L$  números que se encuentran en los cambios de registro por  $n(t_i)$ , dando como resultado los siguientes productos:
 
$$n(t_i)n(t_i - T), n(t_i)n(t_i - 2T), \dots, n(t_i)n(t_i - LT). \quad (3.21)$$
- Estos productos se almacenan en  $L$  contadores, mismos que se van sumando a los productos del siguiente intervalo.
- En el siguiente intervalo  $t_i + T (\equiv t_{i+1})$ , la longitud de los  $L$  números está dada por  $n(t_i + T), n(t_i + 2T), \dots, n(t_i + (L-1)T)$ , y el resultado de sus productos  $n(t_i)n(t_i + T), n(t_i)n(t_i + 2T), \dots, n(t_i)n(t_i + (L-1)T)$  es sumado al producto almacenado anteriormente.

Después de  $N_s$  muestreos, los contadores almacenan los siguientes productos

$$\sum_{j=1}^{N_s-1} n(t_{i+j})n(t_{i+j-1}), \sum_{j=1}^{N_s-1} n(t_{i+j})n(t_{i+j-2}), \dots, \sum_{j=1}^{N_s-1} n(t_{i+j})n(t_{i+j-L}). \quad (3.22)$$

### **3.3 Dependencia en Tamaño**

Es posible imaginar que con una adecuada medición de la función de autocorrelación puede estimarse la distribución de tamaños de partículas con mucha precisión. Sin embargo, la expresión para ésta no se encuentra en una forma útil para muchas aplicaciones, puesto que se basa en intensidad esparcida. Las partículas grandes esparcen más luz que las pequeñas, por lo que las distribuciones de intensidad medidas por esta técnica enfatizan la presencia de partículas grandes. Si las mediciones de distribución de intensidad fueran muy precisas, el hecho de medir intensidad tendría leves consecuencias. Sin embargo, la espectroscopía por correlación de fotones es un método de baja resolución, lo que implica que la distribución de intensidad sea medida con poca precisión. En la literatura se reporta que para una muestra bimodal se han logrado resultados confiables cuando se detecta al menos el 10% de la intensidad total esparcida. Es por esto que mediciones con menos del 10% pueden ser artificios (T.A. King, 1972).

El uso de mediciones de la intensidad esparcida por una pequeña población de partículas resultará en un alto error en las distribuciones de tamaño derivadas de las distribuciones de intensidad medidas, porque la conversión implica un alto factor de amplificación para compensar sus bajas intensidades esparcidas.

### **3.4 Dependencia en Concentración**

Las estabilidad de la correlación que se mide depende de la concentración de partículas en la muestra. A bajas concentraciones, las partículas tienen una

mayor trayectoria libre dentro del solvente, evitando con ello efectos de esparcimiento múltiple que nos llevan a una señal inestable en el correlacionador. Algunos autores mencionan que es posible manejar altas concentraciones cuando la velocidad de sedimentación de las partículas es lo suficientemente alta como para lograr una señal estable en el correlacionador en el tiempo de muestreo que se utilice (Yamakawa, 1971).

### **3.5 Parámetros que se obtienen: tamaño y difusión**

La técnica de espectroscopía por correlación de fotones es ampliamente usada para encontrar parámetros como tamaño y difusión.

Definimos a la difusión como el mecanismo por el cual los componentes de una mezcla son transportados alrededor de la misma por medio de movimiento aleatorio o Browniano. (Gray, 1974). Típicamente, difusión significa la interdifusión de dos especies y su medición es de gran importancia en áreas químicas como la de fabricación de medicamentos, para controlar la forma en que el compuesto a investigar habrá de diluirse en el organismo.

Las implicaciones prácticas del uso del correlacionador para la medición de partículas pequeñas son muchas. La caracterización del tamaño de materiales granulados es importante en muchos procesos industriales: procesado de minerales, fabricación de cementos y polvos, aerosoles, etc.

En el siguiente capítulo se describe el arreglo experimental implementado.

# Capítulo IV

## Montaje Experimental

En este capítulo se describe el montaje experimental con el que se trabajó.

Block Diagram of BI-90

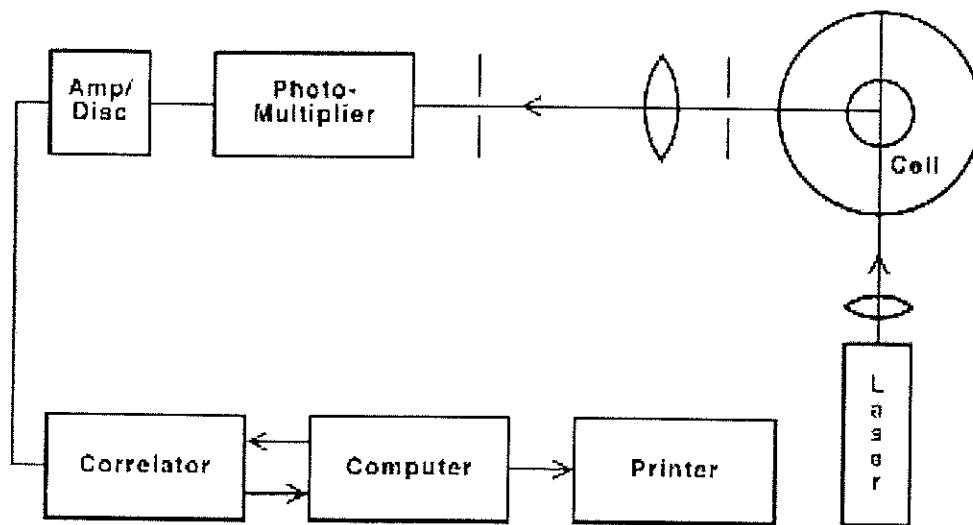


Figure C-2: Block diagram of the BI-90 particle sizer

Fig. 4.1: Diagrama del montaje experimental.

En la figura 4.1 se presenta un diagrama ilustrativo del montaje experimental con el que se hacen las mediciones. Un haz de láser HeNe se enfoca sobre la muestra, la cual debe estar a una temperatura controlada. Esto

para no alterar la viscosidad y el índice de refracción del líquido en el que se mueven las partículas. Las celdas que contienen a las muestras pueden ser plásticas o de vidrio y ser de sección cuadrada o redonda. Las usadas en el laboratorio fueron plásticas y de sección cuadrada.

La luz esparcida angularmente se hace incidir sobre un tubo fotomultiplicador. La luz incidente sobre el fotocátodo produce pulsos eléctricos que son amplificados al viajar a través del fototubo. Otro amplificador, en conjunto con un discriminador, produce pulsos eléctricos uniformes cuya distribución en tiempo contiene la información sobre la luz esparcida. Para analizar las señales que varían en tiempo utilizamos el correlacionador.

El tiempo total sobre el que se hacen las mediciones es dividido en pequeños intervalos de tiempo llamados tiempos de muestreo. La intensidad de luz recibida en cada uno de estos intervalos, representada por el número de pulsos eléctricos registrados durante cada tiempo de muestreo, fluctúa alrededor de un valor medio. La función de correlación se forma por el promedio del producto de intensidades en estos pequeños intervalos de tiempo como una función del tiempo entre intervalos.

Una computadora controla la construcción de la función, incluyendo la elección de tiempo de muestreo y la duración del experimento. Se despliega la información pertinente en el monitor, se analizan los datos y se transfieren los mismos a una impresora de manera opcional.

En la figura 4.2 se observa una imagen del desplegado en pantalla que se presenta al usuario.

```

Auto Correlation                               12-09-1986
136 Channels                                   BI2030AT                               11:22:12
-----
Run #: 38          Sam. Time (usec): 1.5 E 1      Samples= 300000
                  Tau2= 15                      A Total= 482603
                  Tau3= 15                      B Total= 482603
Status: STOP      Tau4= 15                      Overll= 43
                  Duration (usec): 5 E 6

Prescale A: 0          M. Base= 48187.17
Prescale B: 0        Angle (degrees): 15        C. Base= 48517.69
--Data (***)=        Auto-----Base Sub-----Serial-----

```

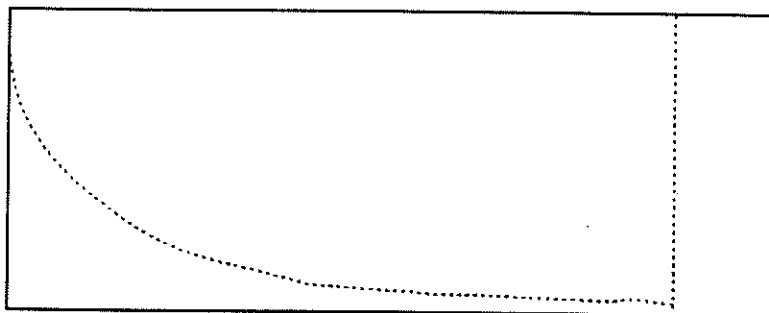


Fig. 4.2 : Imagen de un despliegue en pantalla del correlacionador.

#### 4.1 Preparación de las Muestras

Se tomó una celda cuadrada con capacidad para 10 ml. Se les agregó agua destilada hasta tres cuartos de su capacidad y se les colocaron diferentes concentraciones de partículas esféricas de polímero monodisperso. Las muestras se prepararon en una atmósfera limpia en el laboratorio, a pesar de esto, algunas de las muestras tuvieron que ser descartadas por la presencia de polvo.

Las partículas de material poroso que absorben líquidos, como las de divinilbenceno, aumentan su tamaño al estar en la solución en que se analizan. Es por esto que los parámetros obtenidos con el correlacionador difieren ligeramente de los resultados que se tendrían si las partículas conservaran su tamaño original.

Al trabajar con partículas de un solo tamaño, la función de correlación que obtendremos será una exponencial negativa. Sin embargo, cuando tenemos diferentes tamaños, lo que tendremos será una función de correlación multi-exponencial, con un exponencial para cada tamaño que se analice. El método más sencillo para interpretar tales funciones está basado en el empleo de cumulantes. El resultado es un polinomio en el tiempo de muestreo con cumulantes. Diversos autores han llegado a resultados satisfactorios con este método aplicado a soluciones macromoleculares polidispersas (D.E. Koppel, 1972).

Se trabajó con partículas esféricas porque el trabajar con partículas de forma no esférica implica problemas con la elección de la estadística adecuada para describir el tamaño y la estimación de la relevancia estadística de las mediciones basadas en un número finito de partículas. Sin embargo, este tipo de problemas no son exclusivos de la técnica de espectroscopía. Determinar la velocidad de partículas no esféricas depende en mucho de la forma de las mismas. Las partículas no esféricas interactúan de forma distinta a las que sí lo son con el líquido en el que son medidas.

#### 4.1.1 Celdas Utilizadas para Contener las Muestras.

Las muestras fueron contenidas en celdas de sección cuadrada. Las celdas de sección cuadrada son más baratas que las celdas cilíndricas de la misma calidad. Las celdas cuadradas poseen diversas ventajas: (1) Debido a su precio se pueden obtener celdas de alta calidad que presenten menos imperfecciones en su superficie que nos lleven a efectos ópticos ajenos al experimento. (2) Dependiendo del diseño óptico del sistema, existen menos ángulos de esparcimiento accesibles, reduciendo la cantidad de mediciones experimentales.

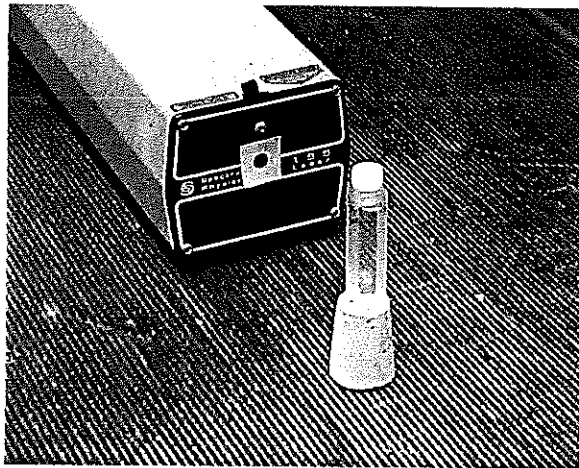


Fig. 4.3: Celdas de sección cuadrada utilizadas en el laboratorio.

#### 4.2 El Correlacionador

El correlacionador utilizado es un modelo BI-2030AT de la compañía Brookhaven, el cual tiene diversas aplicaciones en procesamiento de señales, y

particularmente, en esparcimiento de luz. El correlacionador acepta un alto número de fotones por muestra. Entre los diferentes modos de operación del aparato, se encuentra el de autocorrelación. Este último puede ser utilizado para el conteo de fotones y para la espectroscopía de correlación de fotones. La luz dispersada por soluciones de macromoléculas nos da información acerca de las propiedades dinámicas y estáticas de las mismas. Tales propiedades pueden ser: coeficientes de difusión traslacional y rotacional, tamaño, forma, peso molecular, coeficientes del segundo virial, relajación intramolecular, intervalos de reacción, polidispersidad, etc. Además de la facilidad con que se pueden medir todas las propiedades anteriores, el correlacionador nos permite medir la distribución de tamaños, especialmente cuando tenemos partículas de submicras. Es también posible utilizar correlación o esparcimiento de luz para examinar las fluctuaciones microscópicas en un medio (Brookhaven, 1986). Las aplicaciones del velocímetro doppler láser del correlacionador incluyen mediciones de la velocidad media, la media cuadrada de la turbulencia, distribución de velocidad y frecuencias de turbulencia en gases, líquidos y flujos sólidos. El modo opcional de probabilidad puede usarse para obtener las propiedades estadísticas de luz coherente e incoherente. Los modos de promedio de señales pueden ser usados para recubrir señales repetitivas con ruido. Dado que la razón de muestreo puede alcanzar los 10 MHz, es posible obtener resultados en tiempo real.

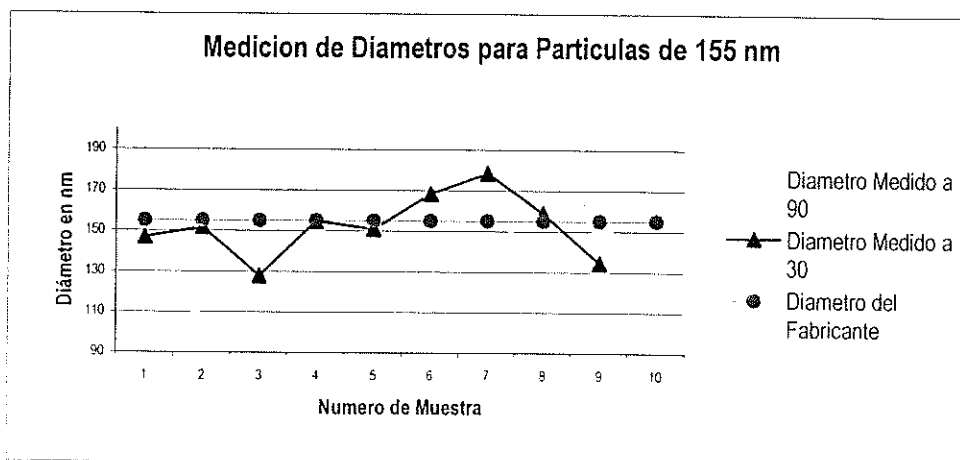
## Capítulo v

### Resultados Experimentales

En el este capítulo se presentan los resultados de las mediciones experimentales realizadas en el laboratorio a diferentes concentraciones y ángulos. En todas las mediciones se utilizaron celdas plásticas de sección cuadrada para contener las muestras. Los resultados corresponden a partículas esféricas. Para partículas no-esféricas no fue posible lograr una señal estable.

En las gráficas 5.1, 5.3, 5.5 y 5.7 lo que se muestra es el diámetro calculado para partículas con diámetros reportados por el fabricante de 155 nm, 220 nm, 500 nm y 670 nm respectivamente. Las variaciones observadas cada caso son relativamente pequeñas.

En las gráficas 5.2, 5.4, 5.6 y 5.8 se presenta el coeficiente de difusión medido. Los resultados están de acuerdo con otros trabajos reportados en la literatura (King, 1973).

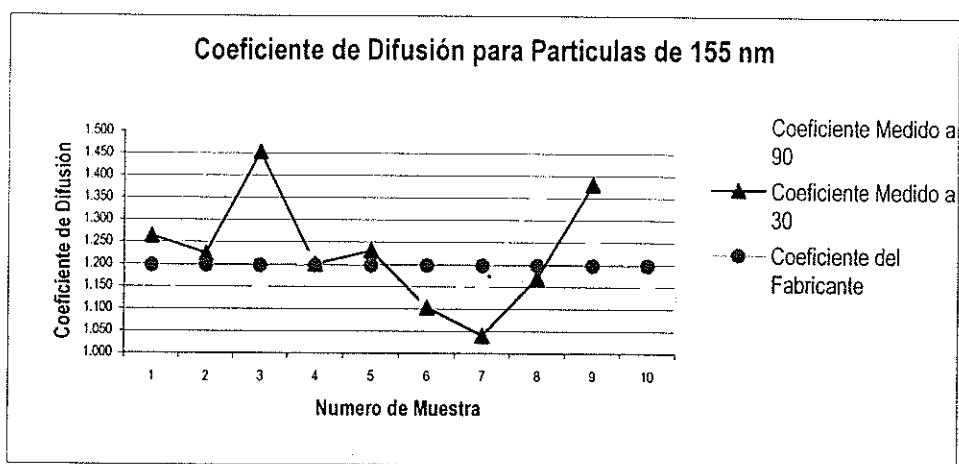


Gráfica 5.1: Resultados experimentales para los diámetros de muestras con un diámetro reportado por el fabricante de 155 nm (Concentración de 0.5:10).

Recordando la ecuación (3.19)

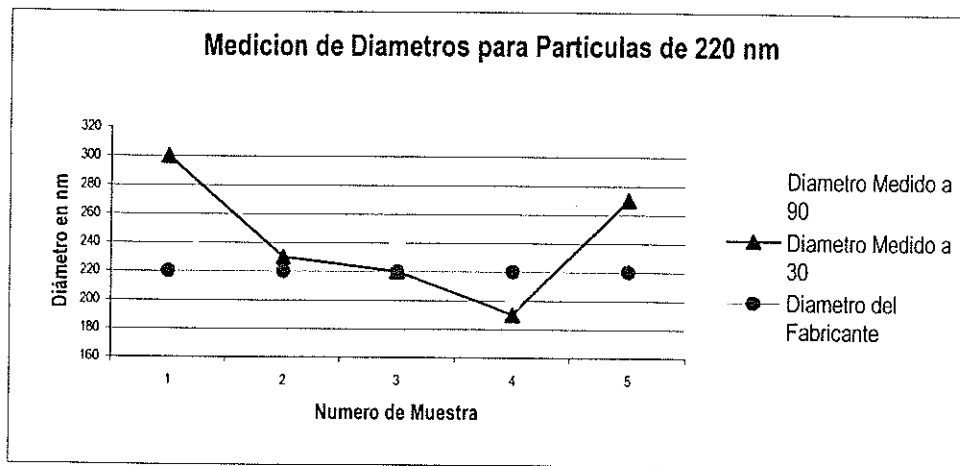
$$D = kT / 3\pi\eta d, \quad (3.9)$$

donde  $k$  es la constante de Boltzmann,  $d$  es el diámetro de la partícula,  $T$  es la temperatura en grados Kelvin y  $\eta$  es la viscosidad del medio. Si consideramos una temperatura de 308.15 °K (35 °C) graficamos el valor del coeficiente de difusión con cada uno de los diámetros de los cuatro tamaños de partículas utilizadas.

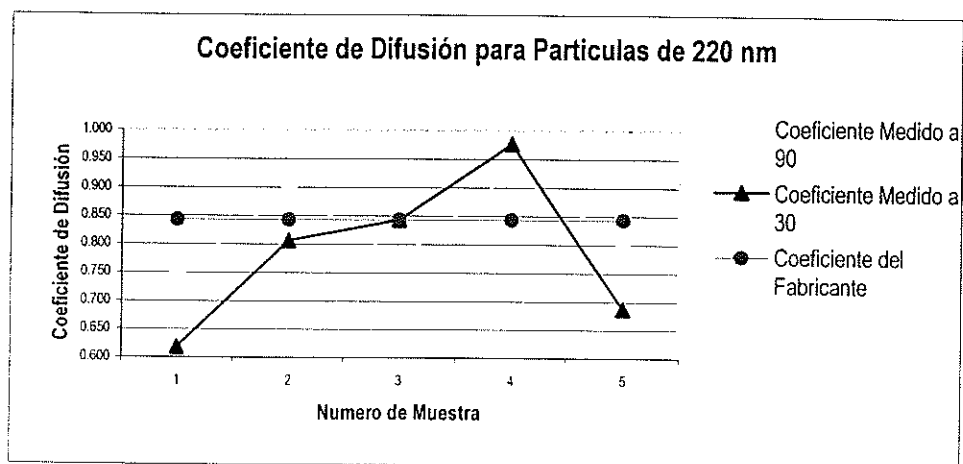


Gráfica 5.2: Coeficientes de difusión en muestras con un diámetro reportado por el fabricante de 155 nm (Concentración de 0.5:10).

En la gráfica 5.2 se observan menores fluctuaciones en las mediciones hechas a 90°. Si tomamos en cuenta que el intervalo de medición es de 1 a 1.5, se tiene que las fluctuaciones son relativamente pequeñas respecto al valor dado por el fabricante.

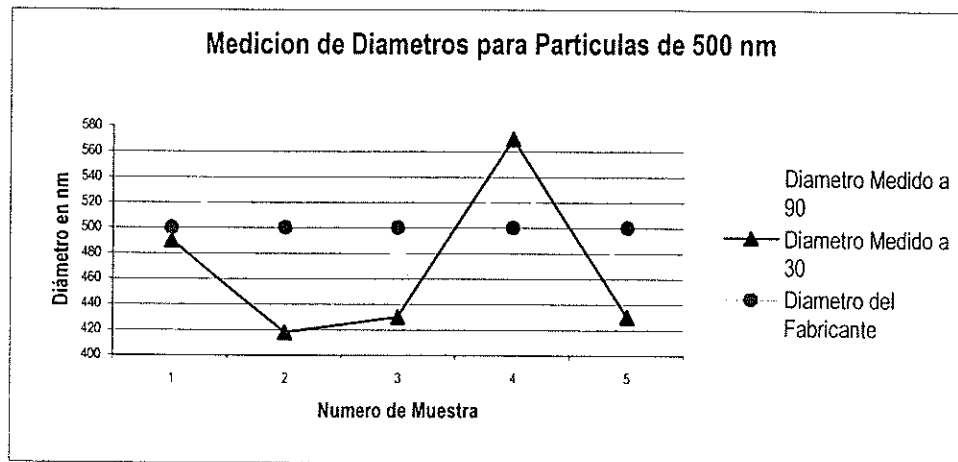


Gráfica 5.3: Resultados experimentales para los diámetros de muestras con un diámetro reportado por el fabricante de 220 nm (Concentración de 0.25:10).

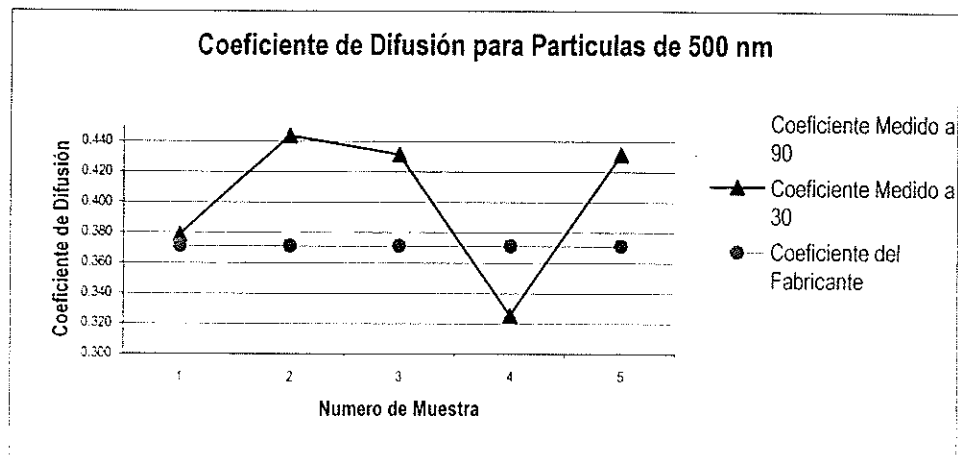


Gráfica 5.4: Coeficientes de difusión en muestras con un diámetro reportado por el fabricante de 220 nm (Concentración de 0.25:10).

En la gráfica 5.4 se observan menores fluctuaciones en las mediciones hechas a 90°. Si tomamos en cuenta que el intervalo de medición es de 0.6 a 1, se tiene que las fluctuaciones son relativamente pequeñas respecto al valor dado por el fabricante. Comparando con los resultados de la gráfica 5.2, observamos una fluctuación menor de los valores medidos respecto a los del fabricante.

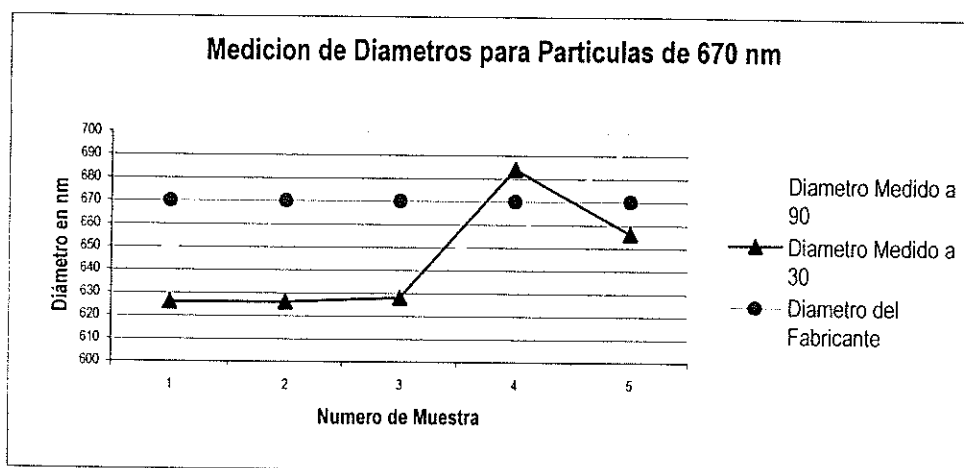


Gráfica 5.5: Resultados experimentales para los diámetros de muestras con un diámetro reportado por el fabricante de 500 nm (Concentración de 0.125:10).

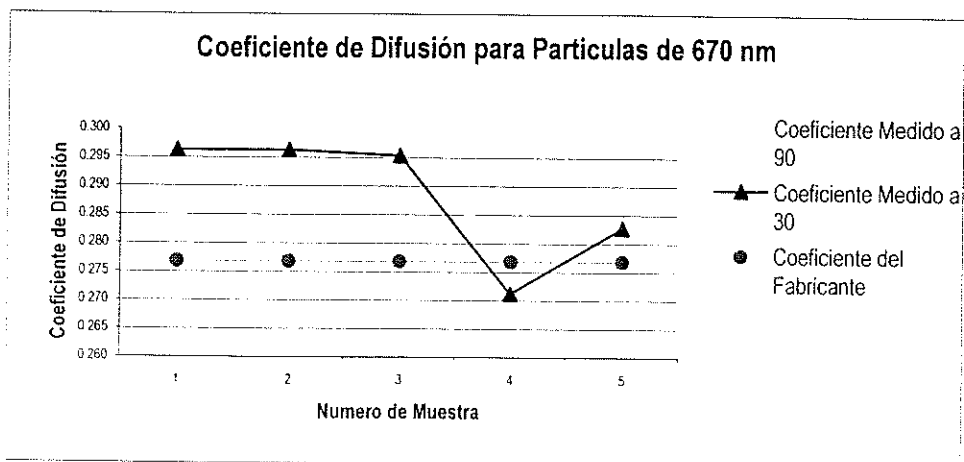


Gráfica 5.6: Coeficientes de difusión en muestras con un diámetro reportado por el fabricante de 500 nm (Concentración de 0.125:10).

En la gráfica 5.6 se observan menores fluctuaciones en las mediciones hechas a  $90^\circ$ . Si tomamos en cuenta que el intervalo de medición es de 0.30 a 0.4, se tiene que las fluctuaciones son relativamente pequeñas respecto al valor dado por el fabricante. Comparando con los resultados de la gráfica 5.4, observamos una fluctuación menor de los valores medidos respecto a los del fabricante.



Gráfica 5.7: Resultados experimentales para los diámetros de muestras con un diámetro reportado por el fabricante de 670 nm (Concentración de 0.1:10).



Gráfica 5.8: Coeficientes de difusión en muestras con un diámetro reportado por el fabricante de 670 nm (Concentración de 0.1:10).

En la gráfica 5.8 se observan menores fluctuaciones en las mediciones hechas a  $90^\circ$ . Si tomamos en cuenta que el intervalo de medición es de 0.26 a 0.3, se tiene que las fluctuaciones son relativamente pequeñas respecto al valor dado por el fabricante. Comparando con los resultados de la gráficas anteriores, observamos una fluctuación menor de los valores medidos respecto a los del fabricante.

Si observamos las gráficas podemos concluir que las mediciones presentan dependencia en el ángulo, logrando mejores resultados para un ángulo de  $90^\circ$ . Este resultado se debe al uso de celdas de sección cuadrada que sólo permiten un número limitado de ángulos a los cuales pueden realizarse las mediciones, siendo el mejor ángulo para medir aquel en el que el fotodetector se encuentra frente a una cara plana de la celda.

Las fluctuaciones relativamente pequeñas en difusión y tamaño medidos respecto al valor teórico en las gráficas, pueden deberse a la presencia de contaminación en las muestras y al factor de error del fabricante en las partículas, que es del 2%.

Las fluctuaciones para partículas más grandes fueron menores.

### **5.1 Método Alternativo de Medición de Tamaño**

Para hacer una estimación aproximada del tamaño de partículas con las que se estaba trabajando y verificar que la forma de éstas fuera esférica, éstas fueron observadas en un microscopio electrónico de barrido. De las imágenes obtenidas (Figuras 5.1 y 5.2), se observó la forma y se estimó el tamaño de las partículas.

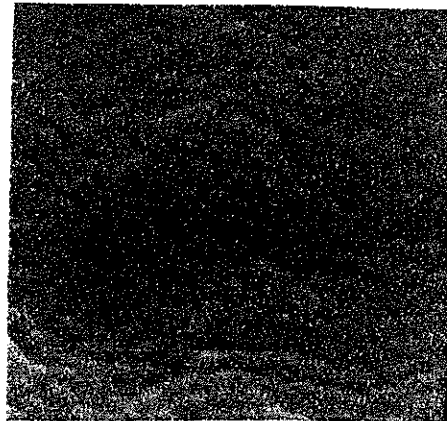


Fig. 5.1 : Imagen de las partículas de 155 nm tomada con un microscopio electrónico de barrido.

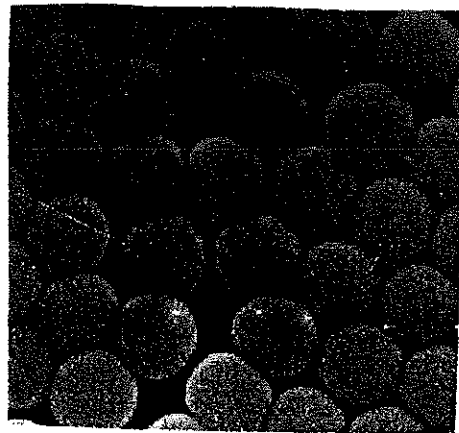


Fig. 5.2 : Imagen de las partículas de 670 nm tomada con un microscopio electrónico de barrido.

Al comparar los resultados de medición de tamaños con ambos métodos, el electrónico y el óptico, observamos que los resultados obtenidos concordaban entre sí y con el tamaño reportado por el fabricante.

El funcionamiento del microscopio electrónico de barrido puede resumirse como sigue:

1. Se tiene una fuente que genera un flujo de electrones monocromáticos.
2. El flujo es concentrado por el primer sistema condensador. Estas lentes se usan tanto para formar un haz de electrones como para controlar la cantidad de corriente en el mismo.
3. El haz pasa a través de una abertura que elimina algunos de los electrones que viajan a ángulos mayores que los del haz deseado.
4. El segundo sistema condensador de lentes forma un haz fino y coherente de electrones.
5. El nuevo rayo de electrones pasa por una segunda abertura para eliminar los electrones que formen los ángulos de mayor abertura respecto al rayo.
6. El rayo barre la muestra que desea analizarse de forma parecida ala que se usa para formar la imagen en un televisor.
7. Las interacciones punto por punto son enviadas a un pixel en la pantalla de una computadora conectada al microscopio.
8. Este proceso se va repitiendo punto por punto hasta terminar con la muestra.

El uso del microscopio electrónico de barrido presenta algunas desventajas que no presenta el uso del correlacionador: destrucción total de las

muestras, necesidad de un mayor tiempo para realizar las mediciones y necesidad de muestras de material conductor.

# Capítulo VI

## Resumen y Conclusiones

Se implementó un arreglo para medir tamaños de partícula basado en técnicas de correlación de fotones. De las mediciones registradas en el capítulo anterior, así como de las observaciones hechas en el laboratorio, podemos concluir lo siguiente:

- Las mediciones presentan dependencia en el ángulo, logrando mejores resultados para un ángulo de  $90^\circ$ . Este resultado no es inherente a la técnica de correlación sino al uso de celdas de sección cuadrada. Estas celdas limitan el número de ángulos a los cuales pueden realizarse las mediciones, siendo el mejor ángulo para medir aquel en el que el fotodetector se encuentra frente a una cara plana de la celda.
- Mediciones dependientes de la concentración: a bajas concentraciones, las partículas tienen una mayor trayectoria libre dentro del solvente que nos llevan a una señal estable en el correlacionador.
- Para partículas no-esféricas, se inducen efectos de vorticidad por el movimiento de las mismas dentro del solvente que resultan en una señal inestable en el correlacionador.
- Se observó que para tener una medición confiable es necesario realizar mediciones para varios tiempos de muestreo, realizando un promedio sobre todos los tamaños calculados.
- Se observó una dependencia en el material que compone las partículas. Para partículas de poliestireno disueltas en agua destilada el método funciona sólo si las partículas son de submicras. Esto último es debido a que las partículas más grandes de este material resultan muy pesadas y se sedimentan en el fondo de la celda. Además de que dispersan luz de manera dinámica y tienen a formar agregados. Sin embargo, existen reportes de mediciones de partículas de micras con el correlacionador para diversos polímeros cuyo tiempo de sedimentación en agua destilada es menor.

## Bibliografía

- Chu B. 1991. Laser Light Scattering: Basic Principles & Practice. 2<sup>nd</sup> Ed. Academic Press Inc. San Diego CA 93-137 pp.
- Instruction Manual for Digital Correlator Model BI-2030AT. 1986 Brook Haven Instruments.
- Koppel, D.E. 1972. The Journal of Chemical Physics **57**, 4814-4820.
- Koppel, D.E. 1971. Journal of Applied Physics **42**, 3216.
- King, T.A. 1973. The Journal of Chemical Physics **40**, 1604.
- Brown, J.C. y P.N. Pusey. 1975. The Journal of Chemical Physics **62**, 1136-1144.
- B.E.A. Saleh y M.C. Teich. 1991. Fundamentals of Photonics. John Wiley & Sons. Inc. E.U. 644-695 pp.
- Edward M. Purcell, 1992. Electricidad y Magnetismo. Reverté 310-314 pp.
- D. Halliday y R. Resnick, 1970. Física. CECOSA 798-802 pp.
- Joseph W. Goodman, 1985. Statistical Optics. John Wiley & Sons. Inc. E.U. 465-468 pp.
- H.Z. Cummins y H.L. Swinney, 1976. Light Spectroscopy by Photon Correlation. John Wiley & Sons. Inc. E.U. 154-158 pp.
- Negrete Regagnon P. 1992, Estimación de tamaños de partícula por mediciones de luz esparcida. Tesis de Maestría, CICESE, Ensenada, B.C.
- Eugene Hecht y Alfred Zajac, 1977. Optica. Fondo Educativo Interamericano, S.A. 31-57 pp.

# Apendice I

## Funcionamiento del Correlador

### Programa de Control

Existe un programa mediante el cual, el usuario controla los parámetros físicos de las muestras a analizar. En la figura A.1 se muestran las teclas de comando que se encuentran en el teclado especial de la computadora del correlador, situadas a la izquierda y en la sección de números de la derecha.

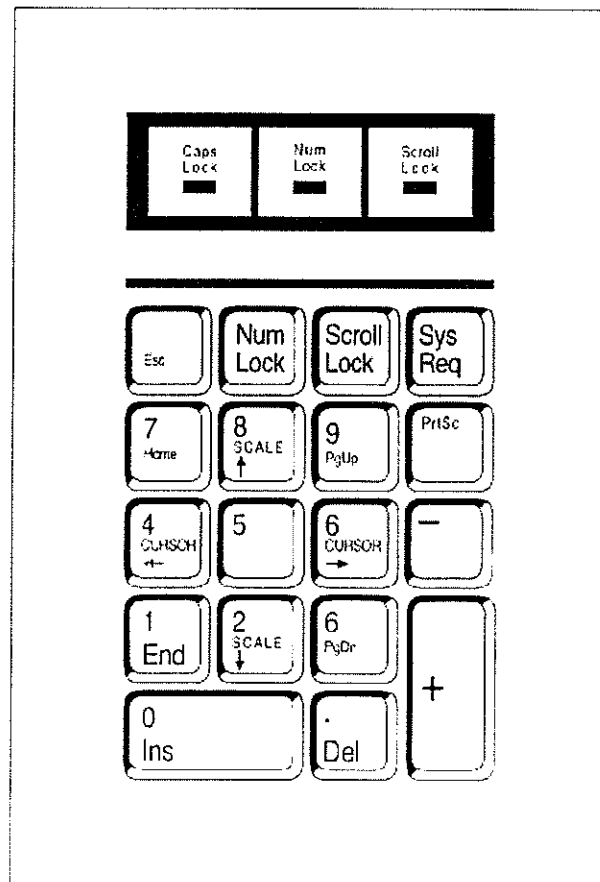


Fig. A.1 : Imagen de la parte del teclado utilizada para el control de la escala y posición del cursor en pantalla.

## **Comandos de Control**

Para controlar el BI-2030AT se utilizan unas teclas especiales que aparecen a la izquierda del teclado y en la parte numérica de éste. A continuación se explica el funcionamiento de cada una de ellas con su nombre en inglés, tal y como aparecen en el teclado.

### **Comandos a la Izquierda del Teclado**

#### **1. START –F9**

Con esta tecla, el usuario puede iniciar la adquisición de datos de manera manual. En la pantalla se indica el estado en el que se encuentra el instrumento.

#### **2. STOP –F10**

Esta tecla detiene de manera manual la adquisición de datos. La acumulación de datos se detiene de manera automática si se han tomado todas las muestras que se indicaron. Cuando se aplasta esta tecla se indica en pantalla el número total de muestras que fueron tomadas.

#### **3. SAVE –ALT/F10**

Una vez que se han obtenido los datos deseados, éstos pueden ser guardados en un archivo usando la tecla SAVE. El programa pedirá un nombre al que la terminación .DAT se le agregará automáticamente. Cada vez que se presione la tecla CALCULATE, se crea además un archivo temporal con los datos obtenidos en esa medición.

#### **4. SAMPLE TIME –F7**

Mediante el uso de esta tecla, se le indica al aparato el tiempo de muestreo, el cual está en microsegundos. Se puede utilizar notación científica o enteros. El máximo valor que puede ser aceptado es de  $9.9E5+ \mu s$ . Si se indica un valor más grande, el programa truncará al valor máximo.

#### 5. MULTIPLE SAMPLE TIME –ALT/F7

Cuando se utiliza la opción de muestreo con diferentes tiempos, se presiona ésta tecla para indicar el tiempo que se manejará en cada uno de los tres últimos grupos de canales que se tienen. El tiempo del primer grupo o tiempo base, se indica con la tecla explicada en el punto cuatro.

#### 6. DURATION TIME –F5

El tiempo total del experimento está dado en microsegundos y se indica al aparato mediante el uso de esta tecla. Aquí también es posible utilizar notación científica o enteros, donde el valor máximo que se maneja es de  $9.9E9+$ .

Internamente, la duración del experimento está dada como el total de muestras.

#### 7. DURATION SAMPLES –ALT/F5

Esta tecla nos da la duración de las muestras. El tiempo total de duración del experimento se toma como el número de muestras por el tiempo de muestreo, por lo que esta tecla sirve para lo mismo que la del punto anterior con la excepción de que aquí las unidades son números de muestras en vez de microsegundos.

#### 8. PRESCALE A/MANUAL –ALT/F3

Cada vez que la razón del pulso de entrada excede a los 15 pulsos por tiempo de muestreo, la luz del botón de overflow se enciende en la parte frontal

del correlador. Además, el número de veces que esta luz se enciende, va apareciendo en la pantalla debido a que es una cantidad necesaria para el cálculo de el tiempo infinito de la línea base. Si este número se vuelve muy grande, la función observada será en realidad una versión distorsionada de la función real. Para evitar el problema anterior es que se usa la tecla ALT/F3 que nos da un pre-escalamiento de la señal de entrada del canal A. Si damos un exponente del 1 al 7, lo que tendremos será una división de la razón del pulso de entrada. Si se da un exponente mayor a 7, lo que el programa hará será un truncamiento a 7, lo cual será indicado en la pantalla. Esta tecla debe ser usada hasta que la luz del botón de overflow sólo se encienda ocasionalmente o ya no lo haga.

#### 9. PRESCALE A/AUTO –F3

Mediante el uso de esta tecla, el tren de pulsos de entrada es pre-escalado automáticamente. Una vez que el usuario presiona esta tecla, la palabra AUTO aparece en la pantalla junto al exponente de pre-escalamiento. La decisión en software sobre el exponente adecuado se hace después de calcular una función de unos cuantos segundos y observar el porcentaje de overflows obtenido. El exponente se ajusta, se aclara la información en memoria y se inicia de nuevo la acumulación de datos de manera automática.

#### 10. CLEAR –F1

Esta tecla se oprime cada vez que el usuario desea borrar todos los datos que se encuentran en la memoria de los canales, así como el valor de la línea base calculada. Sin embargo, aún cuando se aclaran los valores en memoria, la

señal de entrada sigue viajando a través del correlador. Esto previene que la información de las primeras muestras sufra una distorsión.

#### 11. BASELINE –ALT/F4

Esta tecla nos da dos opciones en pantalla, RAW DATA y BASE SUB. RAW DATA despliega la información de los canales de memoria de forma directa y sirve para ver los canales de retraso o para comparar la amplitud de la exponencial sobre la línea de base. BASE SUB es frecuentemente el modo más conveniente cuando la información se encuentra por encima de la línea base. Despliega los datos de todos los canales con excepción de los de retraso.

Es importante recalcar que las funciones de esta tecla alteran información sólo en pantalla.

#### 12. REPEAT MEASUREMENTS –F4

Esta tecla nos permite hacer automáticamente tantas mediciones como queramos. Una vez que se presiona, el programa pregunta la cantidad de mediciones deseada y una vez dada, se presiona la tecla de START y el correlador inicia el ciclo de tomar datos, detenerse y aclarar memoria. Es importante que antes de iniciar se borren los datos que ya estaban en memoria.

#### 13. FUNCTION –ALT/F6

Esta tecla nos permite elegir entre las distintas opciones del correlador: autocorrelación, correlación cruzada, prueba, escalamiento de multicanales y densidad de probabilidad. Debe mantenerse presionada hasta que aparezca el modo deseado.

#### 14. PAGE SELECT –F6

Esta tecla nos permite desplegar una serie de páginas en las que se encuentran los diferentes parámetros a ajustar en cada medición para las diferentes muestras.

##### PAGE 0: Enter Sample ID

En esta página se da el nombre con el que podemos identificar la muestra que se está analizando. Se permiten hasta 30 caracteres alfa-numéricos y el nombre será desplegado cuando se haga un cálculo para tal muestra además de aparecer en cualquier impresión.

##### PAGE 1: Set Parameters

En esta página se da información sobre el ángulo de esparcimiento, temperatura, viscosidad del medio, longitud de onda e índice de refracción. Se utiliza para aplicaciones de medición de tamaños.

##### PAGE 2: Reload Data Files

Mediante el uso de esta página podemos acceder los datos de archivos anteriores.

##### PAGE 3: Select Outputs

Esta página nos permite seleccionar las salidas del aparato.

##### PAGE 4: Set Prescale B, Run Number, Select Analog/Digital Inputs.

Con ésta página podemos pre-escalar el canal opcional B para correlación cruzada, dar el número de corrida y seleccionar el tipo de señal de entrada.

#### PAGE 5: Set Analog Gain

En caso de que en la página anterior se seleccionara una entrada analógica, ésta tecla nos permite dar la ganancia para cada canal de entrada.

#### PAGE 6: Execute Programs

Esta página nos permite usar la ventana de DOS para la ejecución de programas.

#### 15. CALCULATE –F4

Esta tecla inicia la secuencia de cálculo si se eligió la opción en software de análisis por cúmulos.

#### 16. OUTPUT –ALT/F8

Esta tecla inicia la transmisión de datos a un aparato externo.

#### 17. PRINT SCREEN –SHIFT/PrtSc

Presionando esta tecla podemos imprimir la información que se encuentra en pantalla.

### **Comandos del Teclado Numérico**

#### 1. SCALE UP (8), DOWN (2)

Estas teclas nos permiten escalar en pantalla los datos obtenidos y pueden servir para ver si el tiempo de muestreo es el adecuado.

#### 2. CURSOR LEFT (4), RIGHT (6)

Estas teclas nos permiten leer la información en pantalla de cada canal posicionando la línea en el canal adecuado.

## Opciones de Hardware

### Circuitería

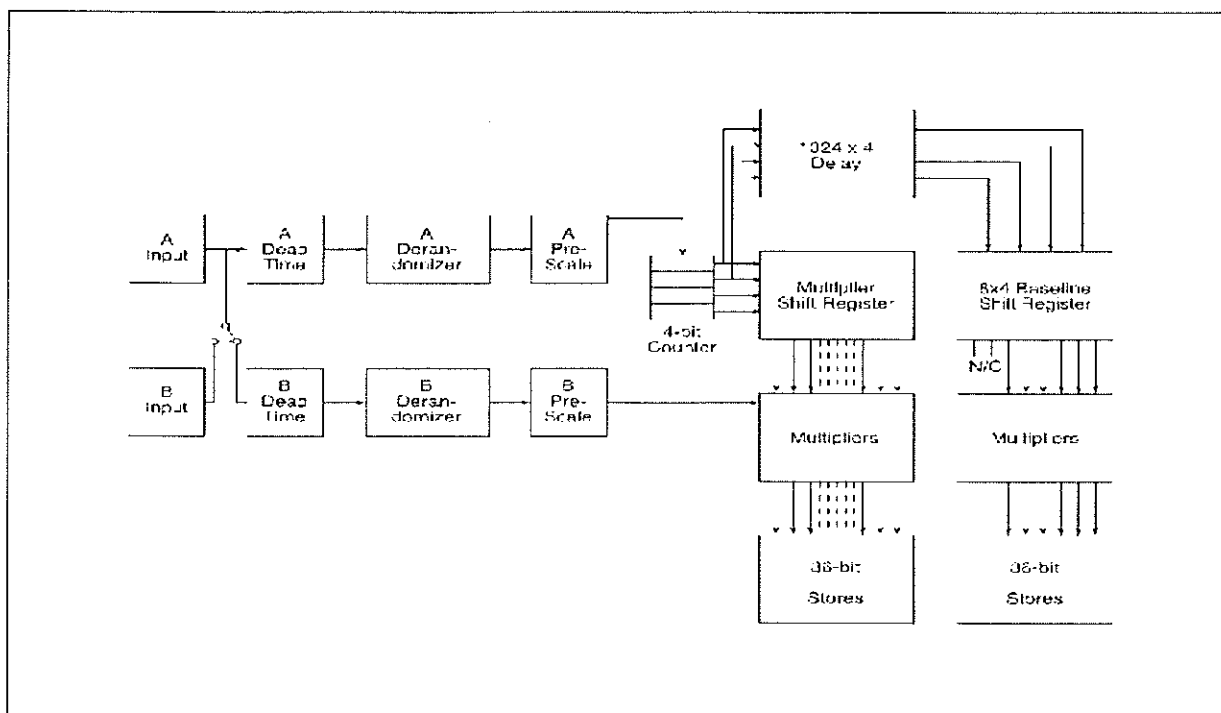


Fig. A.2: Circuitería interna del correlador.

Para tener una idea más específica del funcionamiento del aparato, podemos observar el diagrama simplificado de parte de su circuito en la figura A.2. Cada vez que ocurre un muestreo sucede lo siguiente:

1. Los pulsos son separados y sincronizados con el tiempo del reloj de muestreo. De ser necesario, el número de pulsos se escala. Esto provee de un método para medir toda la función de correlación de fotones. El proceso de escalamiento es de 1-bit. Aproxima uniones aleatorias de manera uniforme y nos da la intensidad en tiempo de la función de correlación.

2. Los pulsos resultantes entran a un contador de 4-bits. Esto no es una limitante dado que en varios casos de interés práctico se ha observado que el número de pulsos por tiempo de muestreo resulta inferior a 15 o bien, pueden reducirse haciendo una preescala o disminuyendo la señal de entrada.
3. El valor registrado en el contador, entra al primer nivel de un registro de inversión de 4-bits. Los valores que ya se encuentran ahí, se suben un nivel.
4. Durante cada periodo de muestreo, el número de pulsos que llegan a la entrada son separados y de ser necesario, preescalados, dejan de ser aleatorios y son además orientados hacia la entrada del circuito B. Si estos pulsos vienen de la entrada A, el resultado final es una autocorrelación. Si provienen de B, el resultado final es una correlación.
5. Durante cada periodo de muestreo, el número de pulsos instantáneo es multiplicado por los valores en cada uno de los registros del multiplicador, correspondiendo cada uno de estos a un canal de hardware de tiempo real.
6. Durante cada periodo de muestreo, el producto de cada uno de los multiplicadores es contado en un canal de datos de tiempo real de 36-bits. Después, esta información se transfiere a la memoria para ser desplegada y para permitir un análisis más a fondo.

Además de los 5 canales de monitor y los 72,136 o 264 canales de datos, existen 8 mas, multiplicadores y registros de 36 bits. Estos registros se accesan una vez que se han tomado 1024 periodos de muestreo con la ayuda de un registro de corrimiento de retardo de  $1024 \times 4$ . Los primeros dos de estos

canales están reservados para aplicaciones especiales. Los últimos seis canales constituyen los llamados canales base o de medición. Pueden ser utilizados para determinar la base de la función.

## **Conecciones Traseras de la Computadora**

### **Monitor**

Un conector con la etiqueta VIDEO, de 9-pines hembra de tipo D en la computadora, se conecta mediante un cable a otro conector de las mismas características en el monitor. Ambos conectores están polarizados con el lado correspondiente del cable.

### **Teclado**

El teclado es conectado a la parte trasera de la computadora mediante un conector de 5-pines hembra de tipo DIN con la etiqueta KBD.

### **Puerto de la Impresora**

Este es un puerto paralelo estándar de IBM designado LPT1.

### **Puerto Serie I/O RS-232C (COM1)**

La computadora cuenta con un conector de 25-pines macho de tipo D para periféricos con especificaciones RS-232C y la etiqueta de la entrada es COM1, bajo las especificaciones de IBM. Este puerto puede utilizarse para control remoto del correlador.

## Conecciones Traseras del Correlador

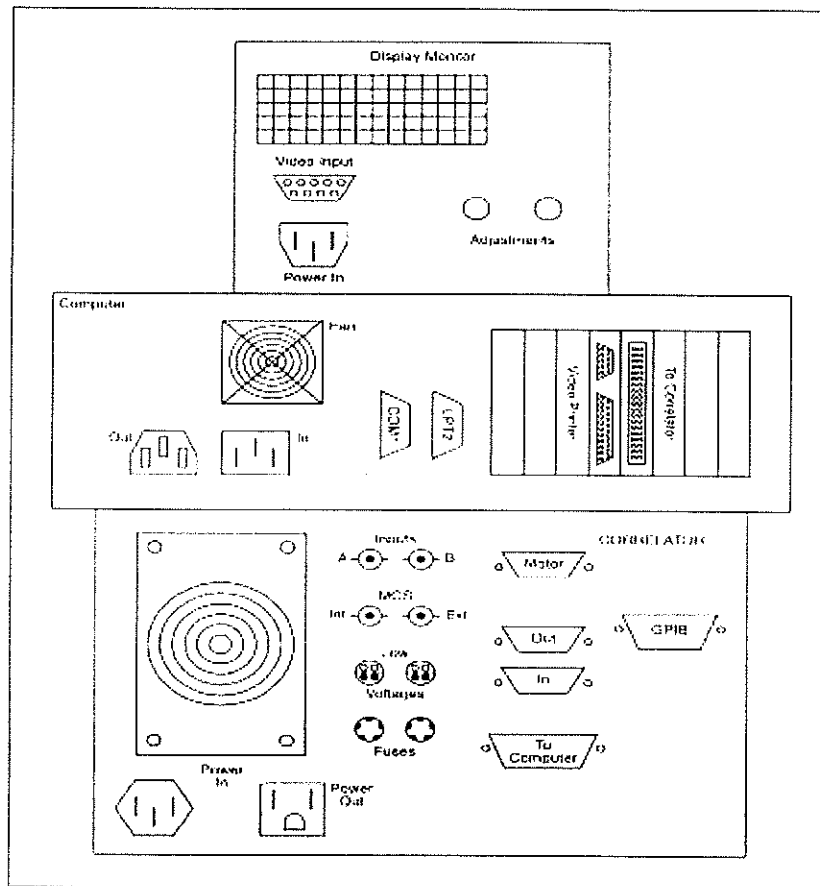


Fig. A.3 : Conexiones traseras del correlador.

En la figura A.3 se observan las conexiones traseras del correlador, de las cuales daremos una descripción más detallada enseguida.

### Señales de Entrada

Existen dos grupos de conectores BNC. En uno de ellos, tenemos los conectores de etiquetas A y B mientras que en el otro, tenemos los conectores de etiquetas MCS Int y MCS Ext. La entrada A se utiliza para autocorrelación, promedio de señales y análisis de probabilidad. Si lo que se desea es una correlación cruzada, ambas entradas del primer grupo son utilizadas.

### **Disparadores MCS**

Una señal sincronizada mediante un TTL de niveles lógicos se encuentra disponible en el conector BNC con etiqueta MCS Int. Lo anterior es útil cuando lo que se quiere es un disparador de eventos externos en sincronía con el disparador interno.

### **Puerto Paralelo I/O IEEE-488**

Este puerto puede utilizarse para realizar un control remoto del correlador. El conector es de 24-pines y para uso periférico utiliza las especificaciones IEEE-488 1975. Este puerto paralelo de 8-bits es un GPIB compatible con HPIB.

### **Convertidor AD**

La conversión analógico-digital de la señal de entrada se realiza en una caja que recibe todas la señales y que se conecta al correlador mediante un conector de 25-pines con la etiqueta de ANALOG IN.

El circuito para cada canal esta formado por un amplificador con ganancia de entrada programable, un comparador de alta velocidad y un flip-flop a una razón de 10 MHz. La salida del circuito son 50 ns TTL pulsos a una razón que se determina por la amplitud instantánea de la señal de entrada. La elección de las entradas se realiza vía software.

## **Salidas DMA**

Cuando se desea hacer una transferencia de datos a alta velocidad se utiliza lo que se llama acceso directo de memoria o DMA, la cual utiliza el conector GPIB que se encuentra en la parte trasera del correlador y hace una transferencia conforme a las especificaciones IEEE-48/1975.

## **Salidas de Bajo Voltaje**

Existen dos conectores LEMO de 4-pines en la parte trasera del correlador que se utilizan con el tubo fotomultiplicador. Estos proveen de un voltaje de +/- 5vdc para la circuitería de amplificación y discriminación que se encuentra dentro del fototubo.

## **Opciones de Software**

Todas las opciones de software son accedidas desde la ventana de DOS una vez que se han dado los parámetros adecuados de la muestra a analizar, simplemente tecleando el nombre del programa. Los programas van presentando instrucciones de uso en la pantalla, así como una opción para imprimir resultados.

## **Coeficientes de Esparcimiento de MIE, BI-MIE**

Este programa calcula los coeficientes de esparcimiento de las partículas que se analizan dado el diámetro de la misma, su índice de refracción y el del medio en que se encuentra así como la longitud de onda utilizada. El programa

se basa en la solución dada por Gustav Mie en 1908 para las ecuaciones de esparcimiento en esferas sólidas.

### **Cumulantes BI-PCS**

Este programa utiliza la técnica de cumulantes para calcular el coeficiente de difusión DIFF, el diámetro de las partículas DIAM y el parámetro de polidispersidad POLY. Este último se refiere a la medida del ancho relativo de la distribución del coeficiente de difusión pesado en intensidad.

El programa realiza dos cálculos, el primero ajusta a un sólo exponencial mientras que el segundo hace una aproximación por cumulantes hasta el segundo momento. Los resultados son desplegados en ese mismo orden.

### **Transformada Inversa de Laplace o BI-MSDILT**

Cuando se desea obtener información sobre la distribución de tamaños en el modo de autocorrelación, podemos utilizar este programa que se basa en una técnica de muestreo exponencial. Su salida incluye una distribución diferencial y cumulativa de tamaños pesada en intensidad de luz esparcida. Una corrección por esparcimiento de Mie para esferas es aplicado a los picos de la distribución con una entrada al programa del índice de refracción de las partículas.

### **Transformada Rápida de Fourier o BI-FFT**

El uso de este programa nos permite transformar la función de autocorrelación en la función de densidad espectral de potencia. Sus aplicaciones incluyen el velocímetro láser doppler, entre otras.

### **Programa Fuente o BI-QBAS**

Este es el programa que contiene todas las funciones del correlador. Se encuentra escrito en Qbasic y se accesa desde el sistema operativo.