

00362 4 25



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias
División de Estudios de Posgrado

ESTUDIO DE PROPIEDADES TERMOFISICAS UTILIZANDO DISPERSION DE LUZ

T E S I S

Que para obtener el grado de:
MAESTRA EN CIENCIAS
(FISICA)

P r e s e n t a :

Margarita Rivera Hernández

DIRECTOR DE TESIS: Dr. Rolando Crisóstomo Castillo Caballero

1993

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE GENERAL

CAPITULO I

Introducción.	1
---------------	---

CAPITULO II

Dispersión de Luz.

1) Funciones de Correlación.	5
2) Teoría Clásica de Dispersión de luz.	8
4) Espectro de Potencia.	16
a) Técnica homodina	19
b) Técnica heterodina	22
4) Aplicaciones	
a) Caso Heterodino	27
b) Caso Homodino	29

CAPITULO III

Instrumentación y Técnica Experimental.

1) Experimento Clásico de Dispersión de Luz	31
2) Equipo Asociado	32
a) Laser	32
b) Sistema de detección	34
i) Fotomultiplicador	34
ii) Amplificador/Discriminador	36
c) Correlador	37
3) Desarrollo de la Técnica	40
a) Área de coherencia	40
b) Método de cumulantes	47

CAPITULO IV

Desarrollo Experimental y Estudio del Sistema Ternario H₂O/2BE/HEE

1) Introducción	50
2) Desarrollo experimental	52
a) Preparación de la muestra	52
b) Control de Temperatura	52
c) Limpieza General	53
d) Alineación	54
e) Área de Coherencia	55
f) Experimento	55
3) Resultados y Discusión	57
a) Comprobación Experimental	57
b) Sistema Ternario H ₂ O/2BE/HEE	60
c) Discusión	66

CAPITULO V

Conclusiones	68
--------------	----

Apendice	70
----------	----

Bibliografía	71
--------------	----

CAPITULO I

INTRODUCCION

Desde siempre, la luz ha sido parte fundamental en el estudio de muchos procesos que ocurren en la naturaleza.

En un típico proceso de dispersión luminosa, se incide un haz de luz sobre un sistema físico de tal forma que como resultado de la interacción entre ellos se tiene luz que sale en todas direcciones. A este proceso se le conoce como dispersión (fig.1.1).

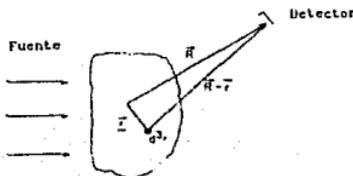


FIG. 1.1 Proceso típico de dispersión de luz

En los experimentos de dispersión de luz, una vez que la luz ha interactuado con el sistema, ésta se colecta (generalmente utilizando medios ópticos) y finalmente se analiza.

El tipo de información que se obtiene de estos experimentos corresponde al espectro de frecuencias del sistema que, como se verá más adelante, permite conocer algunas propiedades físicas del medio dispersor.

En los últimos años, el estudio de diversas propiedades físicas por medio de la técnica de dispersión de luz, ha aumentado considerablemente gracias al desarrollo tecnológico de gran parte de la instrumentación electrónica asociada al problema [1].

El sistema dispersor, en el caso particular de éste trabajo, es

un conjunto de partículas suspendidas en un líquido. Se va a considerar que el sistema es diluido, de tal forma que no hay interacción entre las partículas que constituyen el sistema y además, que está en equilibrio térmico. Bajo estas condiciones, si suponemos que las únicas variaciones en el sistema se deben a fluctuaciones en la densidad, el espectro de frecuencias de la luz dispersada corresponde a un conjunto de picos de diferentes alturas y anchos.

Los picos más importantes son tres. El principal, por ser el de mayor tamaño, se denomina pico de Rayleigh y es el resultado de una dispersión cuasi-elástica, reflejo de las fluctuaciones de la constante dieléctrica del medio. Los dos picos restantes, corresponden al doblete de Brillouin; éstos se encuentran desplazados simétricamente del pico de Rayleigh y son el resultado de dispersiones inelásticas entre colisiones tipo fotón-fonón [2].

Existen otros dos picos predichos por la teoría que se consideran correcciones no-Lorentzianas. Las dimensiones de estos picos son tan pequeñas, que son difíciles de encontrar experimentalmente [3].

Un diagrama esquemático del espectro de frecuencias debidas a dispersión en líquidos se muestra a continuación.

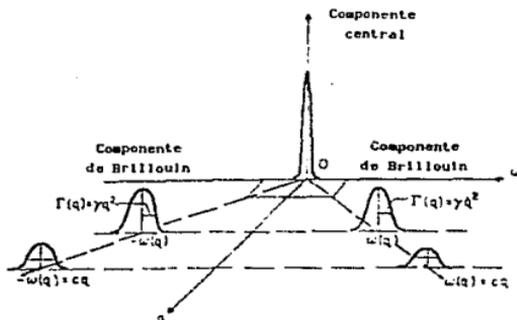


FIG. 1.2 Espectro de Frecuencias de la luz dispersada por un líquido

Las técnicas de detección que se emplean dependen del pico que se quiere analizar. En general, para determinar los picos de Brillouin se utilizan técnicas interferométricas y para el pico de Rayleigh, se utilizan técnicas de espectroscopía de mezclado óptico, también llamadas técnicas de espectroscopía por correlación de fotones (PCS) ya que se utiliza un proceso digital de correlación [4].

El tipo de información que proporcionan estos experimentos, es sobre propiedades de transporte, tales como la conductividad térmica, la capacidad calorífica a volumen constante, la capacidad calorífica a presión constante, la compresibilidad isotérmica, velocidad del sonido, viscosidades y la razón de Rayleigh, entre otras. En el caso de mezclas binarias, se obtiene el coeficiente de difusión mutua del sistema [2].

En particular, ésta tesis constituye el primer paso que se da en el IFUNAM para desarrollar técnicas experimentales de dispersión de luz, con las cuales se puede obtener información termofísica como la que se mencionó en el parrafo anterior.

La estructura que sigue la tesis es la siguiente.

En el capítulo I se revisa la teoría asociada a un proceso de dispersión de luz en líquidos. El capítulo II presenta algunas consideraciones técnicas fundamentales para realizar un óptimo experimento de dispersión. En el capítulo III se presentan las características más importantes de los dispositivos que se emplean y se hace una breve discusión sobre algunos aspectos relevantes de la técnica. En el capítulo IV, se describe el experimento de dispersión, primero aplicado a un sistema conocido para determinar la confiabilidad de la instrumentación y de la técnica asociada y después, a un sistema más complejo. En este mismo capítulo, se dan los resultados e interpretaciones a los experimentos. Finalmente, en el capítulo V se dan las conclusiones finales de éste trabajo.

En forma particular se aplica al estudio de agregados en el sistema ternario $H_2O/2BE/HEE$

(agua/2-butoxietanol/hexoxietoxietanol). La motivación para estudiar este sistema en particular, se debió a que presentaba cierta opalescencia que se creía el producto de la formación de algún tipo de estructuras ó arreglos conocidos como micelas. Por lo tanto, la finalidad es determinar la existencia de estas formaciones y posteriormente, caracterizar su tamaño y forma.

CAPITULO II.

DISPERSIÓN DE LUZ

En este capítulo, se revisa el marco teórico que describe el fenómeno de dispersión de luz aplicado a líquidos. Se inicia con una breve introducción a funciones de correlación; enseguida se describe el proceso de dispersión de luz en función de la fluctuación de la constante dieléctrica del medio; después, se establece la relación entre ambas a través del espectro de potencia del campo dispersado. Finalmente, se aplican los resultados encontrados al caso de partículas suspendidas en un fluido para dos técnicas experimentales diferentes.

1.- Funciones de Correlación.

En experimentos típicos de dispersión de luz, la intensidad de la luz que ilumina la muestra es pequeña, de tal forma que es válido suponer que el sistema responde en forma lineal al estímulo a través de cambios en el corrimiento de frecuencia y variaciones de la intensidad, entre otros. Estos cambios pueden ser descritos de manera general por medio de funciones de correlación aplicadas a las variables dinámicas del problema.

Una función de correlación temporal es aquella que describe que tanto se parecen dos propiedades dinámicas de un sistema, al evolucionar en el tiempo.

Sea A una propiedad dinámica cualquiera que depende de la posición y el momento de todas las partículas que integran un sistema. Si esta propiedad varía en el tiempo alrededor de un valor promedio, éste último se puede escribir como [3]

$$\langle A \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt A(t) \quad (2.1)$$

donde T es el período total de muestreo.

Por ejemplo, sea τ un intervalo de tiempo cualquiera. Si τ es muy pequeño respecto a los tiempos que describen la variación de A , los valores para $A(t+\tau)$ y $A(t)$ son muy parecidos. De manera análoga, cuanto más grande sea τ la relación entre ambos valores va a diferir en mayor cantidad.

Una medida de la relación entre ambos estados, la proporciona la función de autocorrelación de la propiedad A , que se define como [3]

$$\langle A(0) \cdot A(\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt A(t) A(t+\tau) \quad (2.2)$$

Los correladores actuales, como se verá más adelante, realizan las operaciones de correlación en forma discreta, por lo que es conveniente trabajar las operaciones anteriores en forma de sumas como se muestra a continuación,

$$\langle A \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N A_j \quad (2.3)$$

$$\langle A(0) A(\tau) \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N A_j A_{j+n} \quad (2.3)$$

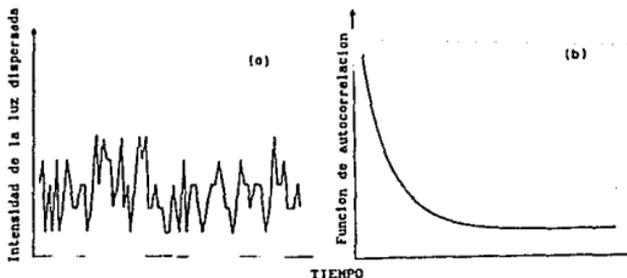


FIG. 2.1 Señal asociada a una variable A y su respectiva función de correlación.

Experimentalmente, el término $P_E(\omega)$ puede determinarse con un analizador de espectro y las funciones de correlación tipo $\langle E^*(0)E(t) \rangle$ se determinan con un correlador. La forma en que se realiza esta última operación, por ser la técnica que se utiliza en nuestro experimento, se mostrará en la parte del correlador (3.2.c)

2.- Teoría Clásica de Dispersión de luz.

Clásicamente, el fenómeno de dispersión de luz es el resultado de la interacción de una onda electromagnética (luz) con un medio no homogéneo, entendiéndose por no homogéneo aquél que presenta variaciones espaciales o temporales de algunas de sus propiedades, como la constante dieléctrica [6].

Para el caso en que el medio dispersor es un sistema compuesto por partículas, al incidir el frente de luz sobre la muestra éstas se polarizan como pequeños dipolos eléctricos que son forzados a oscilar a la frecuencia del campo incidente, y por tanto radian [14].

A nivel semimacroscópico ó descriptivo, si un medio homogéneo presenta pequeñas regiones que no son ópticamente iguales, es decir, que tiene ligeras variaciones en su índice de refracción es posible demostrar que la luz dispersada es el resultado de fluctuaciones locales de la constante dieléctrica del medio. Esta idea fué introducida originalmente por Einstein en 1910 y permite explicar la luz dispersada como resultado de las fluctuaciones en el sistema [3].

En este trabajo, la muestra que vamos a estudiar la podemos considerar como un sistema diluido de partículas que se encuentra en equilibrio térmico. Se puede demostrar que la longitud de onda térmica de De Broglie asociada al sistema es varios órdenes de magnitud menor a la longitud de onda de la luz que interacciona con la muestra. De aquí que los efectos cuántico son muy pequeños y los podemos despreciar. Por lo tanto, aunque es posible hacer una

Experimentalmente, el término $P_E(\omega)$ puede determinarse con un analizador de espectro y las funciones de correlación tipo $\langle E^*(0)E(t) \rangle$ se determinan con un correlador. La forma en que se realiza esta última operación, por ser la técnica que se utiliza en nuestro experimento, se mostrará en la parte del correlador (3.2.c)

2.- Teoría Clásica de Dispersión de luz.

Clásicamente, el fenómeno de dispersión de luz es el resultado de la interacción de una onda electromagnética (luz) con un medio no homogéneo, entendiéndose por no homogéneo aquél que presenta variaciones espaciales o temporales de algunas de sus propiedades, como la constante dieléctrica [6].

Para el caso en que el medio dispersor es un sistema compuesto por partículas, al incidir el frente de luz sobre la muestra éstas se polarizan como pequeños dipolos eléctricos que son forzados a oscilar a la frecuencia del campo incidente, y por tanto radian [14].

A nivel semimacroscópico ó descriptivo, si un medio homogéneo presenta pequeñas regiones que no son ópticamente iguales, es decir, que tiene ligeras variaciones en su índice de refracción es posible demostrar que la luz dispersada es el resultado de fluctuaciones locales de la constante dieléctrica del medio. Esta idea fué introducida originalmente por Einstein en 1910 y permite explicar la luz dispersada como resultado de las fluctuaciones en el sistema [3].

En este trabajo, la muestra que vamos a estudiar la podemos considerar como un sistema diluido de partículas que se encuentra en equilibrio térmico. Se puede demostrar que la longitud de onda térmica de De Broglie asociada al sistema es varios órdenes de magnitud menor a la longitud de onda de la luz que interacciona con la muestra. De aquí que los efectos cuántico son muy pequeños y los podemos despreciar. Por lo tanto, aunque es posible hacer una

descripción cuántica del proceso, nos limitaremos al estudio clásico ya que para los propósitos de este trabajo proporciona la misma información [7,8].

Para entrar en materia, se va a considerar el caso en que el medio es isotrópico, homogéneo, no magnético, no conductor y no absorbente. Si se considera además que presenta pequeñas fluctuaciones en su constante dieléctrica, el tratamiento a seguir es mediante métodos perturbativos como se muestra a continuación.

Con base en la teoría clásica del electromagnetismo, se parte de las ecuaciones de Maxwell en ausencia de fuentes (sistema de unidades MKS) [6]. (En este trabajo, las letras en negritas corresponden a vectores y las variables con un símbolo de doble vector sobre ellas, son tensores).

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0, & \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \\ \nabla \cdot \mathbf{D} &= 0, & \nabla \times \mathbf{H} &= \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \end{aligned} \quad (2.8)$$

donde c es la velocidad de la luz en el vacío.

Se va a suponer que, tanto los campos incidentes como los campos totales en el medio

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_i + \mathbf{E}_s, \quad (2.9)$$

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}_i + \mathbf{D}_s, \quad (2.10)$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_i + \mathbf{H}_s, \quad (2.11)$$

satisfacen las ecuaciones de Maxwell (el subíndice i corresponde al campo incidente y el s al campo dispersado). Se puede demostrar que el campo dispersado bajo estas condiciones también satisface las ecs. 2.8. Esto es

$$\nabla \times \mathbf{E}_s = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}_s}{\partial t}, \quad (2.12)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}_s = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}_s}{\partial t}, \quad (2.13)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{H} = 0 \quad , \quad (2.14)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0 \quad . \quad (2.15)$$

Para encontrar el campo dispersado, se escribe la ecuación de onda asociada a D. Para ello, se aplica el rotacional a la ecuación (2.12) y se sustituye la ecuación (2.13) obteniéndose

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2} \quad . \quad (2.16)$$

Como se sabe, los vectores D y H están relacionados con los campos E y B respectivamente, a través de las ecuaciones constitutivas [6]

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= \overset{\circ}{\epsilon} \cdot \mathbf{E} \quad , \\ \mathbf{B} &= \overset{\circ}{\mu} \cdot \mathbf{H} \quad , \end{aligned} \quad (2.17)$$

donde $\overset{\circ}{\epsilon}$ y $\overset{\circ}{\mu}$ son los tensores de la constante dieléctrica y la permeabilidad magnética del medio, respectivamente. En nuestro caso, ya que el medio es isotrópico $\overset{\circ}{\mu} = \mu \overset{\circ}{\mathbb{I}}$.

Se va a considerar que la constante dieléctrica del medio presenta una ligera perturbación $\delta \overset{\circ}{\epsilon}$ alrededor de su valor de equilibrio, es decir,

$$\overset{\circ}{\epsilon} = \epsilon_0 \overset{\circ}{\mathbb{I}} + \delta \overset{\circ}{\epsilon} \quad , \quad (2.18)$$

donde $\overset{\circ}{\mathbb{I}}$ es el tensor unitario y ϵ_0 una constante. Sustituyendo esta expresión en la ecuación constitutiva para D,

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= (\epsilon_0 \overset{\circ}{\mathbb{I}} + \delta \overset{\circ}{\epsilon}) \cdot (\mathbf{E}_i + \mathbf{E}_s) \\ &= \epsilon_0 \mathbf{E}_i + (\delta \overset{\circ}{\epsilon}) \cdot \mathbf{E}_i + \epsilon_0 \mathbf{E}_s + (\delta \overset{\circ}{\epsilon}) \cdot \mathbf{E}_s \quad . \end{aligned} \quad (2.19)$$

Utilizando la definición de los campos totales [ecs. (2.13) a (2.15)], y considerando que $\mathbf{D}_i = \epsilon_0 \mathbf{E}_i$, la ecuación anterior se puede escribir a primer orden en la perturbación, como

$$D_{\perp} = \epsilon_0 E_{\perp} + (\delta \vec{E}) \cdot E_1 \quad (2.20)$$

Ahora, para encontrar la ecuación para D_{\perp} , se resuelve la ec. anterior para E_{\perp} y se sustituye junto con la ec. (2.20) en la ec. (2.16) para obtener

$$\nabla^2 D_{\perp} - \left(\frac{\epsilon_0}{c^2} \right) \frac{\partial^2 D_{\perp}}{\partial t^2} = - \nabla \times \nabla \times (\delta \vec{E} \cdot E_1) \quad (2.21)$$

Para simplificar esta ecuación y poder resolverla, se va a definir un nuevo vector Π , llamado vector de Hertz [9], tal que

$$D_{\perp} = \nabla \times \nabla \times \Pi \quad ; \quad (2.22)$$

sustituyendo ésta ecuación en la ec. (2.21), se observa que el vector Π satisface una ecuación de onda con el término perturbativo como fuente

$$\nabla^2 \Pi - \left(\frac{\epsilon_0}{c^2} \right) \frac{\partial^2 \Pi}{\partial t^2} = - (\delta \vec{E}) \cdot (E_1) \quad (2.23)$$

De lo anterior, se puede ver que la fluctuación es la que produce la dispersión del campo. La solución formal de la ecuación anterior es [6]

$$\Pi(\mathbf{R}, t) = \frac{1}{4\pi} \int d^3r \frac{\delta \vec{E}(\mathbf{r}, t')}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} \cdot E_1(\mathbf{r}, t') \quad , \quad (2.24)$$

donde el tiempo t' que aparece en la ecuación anterior es el tiempo retardado definido como

$$t' = t - \frac{\sqrt{\epsilon_0}}{c} |\mathbf{R} - \mathbf{r}| \quad , \quad (2.25)$$

y los vectores de posición están relacionados con la siguiente geometría de dispersión.

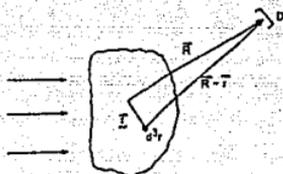


FIG 2.2 Geometría de dispersión

Si se sustituye el resultado obtenido para Π en la ec. (2.22), considerando que la onda incidente es una onda plana de la forma

$$E_i(r, t) = n_1 E_0 \exp i(k_1 \cdot r - \omega_1 t) \quad , \quad (2.26)$$

se obtiene una solución para D_s . Si se considera que el medio externo junto con el detector están inmersos en un medio de constante dieléctrica ϵ_0 , tal que $D_s = \epsilon_0 E_s$, se obtiene una ecuación para E_s :

$$E_s(R, t) = \nabla \times \nabla \times \left[\frac{E_0}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r \frac{1}{|R - r|} [\delta E(r, t') \cdot n_1]^* \right. \\ \left. * \exp i(k_1 \cdot r - \omega_1 t') \right] \quad . \quad (2.27)$$

Una vez que se tiene la solución para el campo dispersado, para aplicarlo al caso experimental se va a hacer la aproximación a campo lejano, es decir, que la región de detección está lejos del volumen

de dispersión. Para ello, la expresión $|R - r|$ se desarrolla en serie de Taylor para r pequeña ($R \gg r$), con lo cual se escribe

$$|R - r| \approx R - r \cdot \hat{k}_r + \dots \quad , \quad (2.28)$$

donde \hat{k}_r es el vector unitario en la dirección de R . Con esta aproximación, la ecuación para el tiempo retardado también se ve modificada, quedando

$$t' \approx t - \frac{\sqrt{\epsilon_0}}{c} (R - r \cdot \hat{k}_r) \quad . \quad (2.29)$$

Como se ha mencionado, la constante dieléctrica presenta variaciones espaciales y temporales. Si se considera únicamente la variación temporal para un punto fijo en el espacio, se pueden encontrar diferentes frecuencias de oscilación de la señal. Estas frecuencias pueden determinarse a través de un desarrollo en serie de Fourier de múltiplos enteros de la frecuencia fundamental de la muestra. A este tipo de análisis se le denomina descomposición espectral de la señal y para este caso, se escribe de la forma

$$\delta \vec{E}(r, t') = \sum_p \delta \vec{E}_p(r) \exp i\omega_p t' \quad , \quad (2.30)$$

donde $\omega_p = (2\pi/T)p$, siendo $2\pi/T$ la frecuencia fundamental de oscilación del sistema, T el período del campo dispersado y p un número entero [10].

En un proceso de dispersión, se cumplen la siguientes condiciones [3]

$$\begin{aligned} \omega_r &= \omega_i - \omega_p \quad , \\ k_p &= \frac{\sqrt{\epsilon_0}}{c} \omega_r \hat{k}_r \quad , \\ q_p &= k_i - k_p \quad , \end{aligned} \quad (2.31)$$

de tal forma, que el campo dispersado se puede escribir como

$$E_s(R, t) = \frac{E_0}{4\pi\epsilon_0 R} \sum_p \exp \left(i[k_p R - \omega_1 t] k_p \right) \times \left[k_p \times \int_v d^3r \exp \left(i(k_1 - k_p) \cdot r \right) \delta \vec{E}_p(r) (\exp i\omega_p t) \cdot n_1 \right] \quad (2.32)$$

Generalmente, las frecuencias naturales ω_p tienen magnitudes muy pequeñas incluso comparadas con la frecuencia de la luz incidente ($\omega_1 \gg \omega_p$). Entonces, en esta aproximación se puede suponer

$$k_p \approx \frac{\sqrt{\epsilon_0}}{c} \omega_1 = k_1 \approx k_r, \quad (2.33)$$

donde $\omega_1 = ck_1/n$. Si se utiliza además que

$$\begin{aligned} k_r &= k_1 \hat{k}_r, \\ q &= k_1 - k_r, \end{aligned} \quad (2.34)$$

la expresión para el campo se reescribe como

$$E_s(R, t) = \frac{E_0}{4\pi\epsilon_0 R} \exp i[k_r R - \omega_1 t] k_r \times \left[k_r \times \int_v d^3r (\exp i q \cdot r) \cdot (\delta \vec{E}(r, t) \cdot n_1) \right] \quad (2.35)$$

Las aproximaciones anteriores consideran una dispersión cuasi-elástica, de ahí que también se conozca como dispersión de luz cuasi-elástica (QLS).

En este caso, la magnitud del vector q es

$$\begin{aligned} |q|^2 &= |k_r - k_1|^2 = 2k_1^2 + 2k_1^2 \cos \theta = 4k_1^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \\ \rightarrow q &= \frac{4\pi n}{\lambda_1} \sin \frac{\theta}{2} \end{aligned} \quad (2.36)$$

donde n es el índice de refracción del medio, λ_1 la longitud de onda de la fuente en el vacío y θ el ángulo entre la dirección de la onda incidente y la dispersada (fig 2.2).

Finalmente, se considera que la onda dispersada tiene una dirección n_r ; así, el campo dispersado queda descrito por la expresión

$$E_r(R, t) = \frac{E_0}{4\pi\epsilon_0 R} \exp i[k_r R - \omega_1 t] \int_v d^3r (\exp iq \cdot r) n_r \cdot [k_r \times k_r \times [\delta\epsilon(r, t) \cdot n_1]] \quad (2.37)$$

El factor $\exp[i(k_r R - \omega_1 t)]/R$, representa la onda dispersada desde el origen, mientras que $\exp[iq \cdot r]$ es el factor de fase que determina el grado de interferencia entre dos ondas emitidas por elementos de volumen diferentes.

Si se reescribe el campo dispersado, en términos de la transformada espacial de Fourier de la fluctuación de la constante dieléctrica

$$\delta\epsilon^*(q, t) = \int_v d^3r (\exp iq \cdot r) \delta\epsilon(r, t) \quad (2.38)$$

se obtiene que

$$E_r(R, t) = \frac{E_0}{4\pi\epsilon_0 R} \exp i[k_r R - \omega_1 t] (n_r \cdot [k_r \times k_r \times (\delta\epsilon^*(q, t) \cdot n_1)]) \quad (2.39)$$

Desarrollando los productos cruz de la ecuación anterior,

$$E_r(R, t) = - \frac{k_r^2 E_0}{4\pi\epsilon_0 R} \exp i[k_r R - \omega_1 t] \delta\epsilon_{1r}(q, t) \quad (2.40)$$

donde

$$\delta \epsilon_{1r}(q, t) = n_r \cdot \delta \tilde{\epsilon}(q, t) \cdot n_{1r} \quad , \quad (2.41)$$

corresponde a la componente en la dirección inicial y final ($1r$) del tensor de la fluctuación de la constante dieléctrica.

La ec. (2.40), representa el campo final dispersado por la muestra debido a fluctuaciones de la constante dieléctrica del medio.

3.- Espectro de Potencia.

El tipo de experimento que se hace para determinar el espectro de potencia del campo dispersado, depende de los tiempos de relajación propios del sistema.

En particular, cuando el intervalo de tiempo de relajación de la señal están entre 1 y 10^{-6} segundos se utiliza la técnica de correlación de fotones (PCS). Esta técnica permite identificar la llegada de dos fotones independientes al detector, cuando existe una diferencia de tiempo entre ambos que cae dentro del intervalo antes mencionado.

En este tipo de técnicas, la señal proveniente de la muestra incide directamente sobre la región sensible del detector y finalmente, a través de un proceso de análisis de señal, se tiene una respuesta en corriente proporcional a la correlación de la intensidad del campo dispersado.

Para establecer la relación entre el espectro de fotocorriente, que es la respuesta que dan los detectores y las funciones de correlación, recordemos que en la sección 1 se definió el espectro de fotocorriente $P_1(\omega)$ como la transformada de Fourier de la función de correlación $C_1(\omega)$.

La importancia de estas dos definiciones es evidente, ya que el espectro de fotocorriente es la respuesta que dá el detector al estímulo debido a la luz que incide sobre su superficie; por otra

parte, la función de correlación establece la relación para el campo dispersado a diferentes tiempos.

A continuación, se presenta el desarrollo de las funciones de correlación aplicadas no al campo dispersado, sino a la probabilidad de que un fotón incida sobre el detector y se emita un electrón. Lo anterior tiene la finalidad de tomar en cuenta la eficiencia cuántica del detector (característica intrínseca del dispositivo) ya que difiere para cada uno de éstos.

Sea $W^{(1)}$ la probabilidad por unidad de tiempo y por unidad de área de que ocurra una fotoemisión en el detector al tiempo t [11]

$$W^{(1)}(t, t+\tau) = \sigma E^*(t) E(t+\tau) , \quad (2.42)$$

donde τ es el tiempo de muestreo que corresponde a la variable de la función de correlación, y σ la eficiencia cuántica del detector. Si se considera $\tau=0$, la expresión $E^*(t) E(t)$ representa la intensidad instantánea.

Por otra parte, la probabilidad de que ocurra una fotoemisión al tiempo t y otra al tiempo $(t+\tau)$ se define como [11]

$$W^{(2)}(t, t+\tau) = \sigma^2 E^*(t) E(t) E^*(t+\tau) E(t+\tau) . \quad (2.43)$$

Sea $i(t)$ la fotocorriente definida como

$$i(t) = e W^{(1)}(t, t) = e \sigma E^*(t) E(t) , \quad (2.44)$$

donde e es la carga electrónica. Si el sistema está en equilibrio, el promedio temporal de la corriente es

$$\langle i(t) \rangle = \langle e W^{(1)}(t, t) \rangle = e \sigma \langle I(t) \rangle . \quad (2.45)$$

De la misma forma, el promedio de la fotoemisión para dos tiempos diferentes de acuerdo a la relación 2.43 es

$$\langle W^{(2)}(t, t+\tau) \rangle = \sigma^2 \langle E^*(t) E(t) E^*(t+\tau) E(t+\tau) \rangle . \quad (2.46)$$

Sea $g^{(2)}(\tau)$ la función de correlación normalizada [12]

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle E^*(t) E(t) E^*(t+\tau) E(t+\tau) \rangle}{\langle E^*(t) E(t) \rangle^2} \quad (2.47)$$

de donde, la ecuación (2.46) se pueda reescribir como

$$\langle W^{(2)}(t, t+\tau) \rangle = \sigma^2 \langle I(t) \rangle g^{(2)}(\tau) \quad (2.48)$$

La correlación de probabilidades por unidad de tiempo t y por unidad de área de que ocurran dos fotoemisiones independientes a tiempos diferentes, es equivalente a la expresión anterior, es decir

$$\langle W^{(1)}(t) W^{(1)}(t+\tau) \rangle = \sigma^2 \langle I(t) \rangle g^{(2)}(\tau) \quad (2.49)$$

donde se ha utilizado la definición de la función de correlación normalizada (ec.2.47).

Si se considera el inicio del experimento cuando $\tau=0$, experimentalmente se observa una señal intrínseca de los detectores que se conoce como "sobretiro"; este valor queda expresado por la siguiente relación [12]

$$\langle W^{(1)}(t) W^{(1)}(t) \rangle = \sigma^2 \langle I(t) \rangle \delta(\tau) \quad (2.50)$$

De esta forma, la función de correlación total de la fotocorriente para toda τ se escribe como

$$\begin{aligned} C_I(\tau) &= \langle i(t) i(t+\tau) \rangle = \langle e W^{(1)}(t) e W^{(1)}(t+\tau) \rangle \quad (2.51) \\ &= e^2 \sigma^2 \langle I(t) \rangle \delta(\tau) + e^2 \sigma^2 \langle I(t) \rangle g^{(2)}(\tau) \end{aligned}$$

Si ahora se busca la función de correlación para el campo E ,

$$C_E(\tau) = \langle E^*(t) E(t+\tau) \rangle \quad (2.52)$$

se define la función de correlación normalizada a primer orden $g^{(1)}(t)$ como [11]

$$g^{(1)}(t) = \frac{\langle E^*(t)E(t+\tau) \rangle}{\langle E^*(t)E(t) \rangle^2} \quad (2.53)$$

de donde

$$C_E(\tau) = \langle I(t) \rangle g^{(1)}(\tau) \quad (2.54)$$

Es importante señalar que aunque se busca experimentalmente $g^{(1)}(\tau)$ que es la correlación de campos, lo que se obtiene es $g^{(2)}(\tau)$ que es la correlación de intensidades. Por ello, es importante conocer ambas expresiones y establecer la relación entre ellas.

Para el desarrollo del experimento y análisis de la señal, se tienen dos técnicas importantes llamadas método homodino y método heterodino que definen individualmente las dos funciones de correlación del campo dispersado. Las características de cada uno de los métodos se muestran a continuación.

a) Técnica Homodina.

La técnica homodina considera el espectro de fotocorriente del detector cuando es iluminado únicamente por la luz dispersada por la muestra.

Si se considera que el volumen dispersor se puede dividir en pequeñas regiones, uno puede suponer que dentro del volumen iluminado existen una gran cantidad de elementos dispersores, todos ellos estadísticamente independientes. Por teoría de grandes números y aplicando el teorema de límite central, se puede asociar la distribución del campo a una distribución gaussiana, que permite escribir [11]

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + |g^{(1)}(\tau)|^2 \quad (2.55)$$

que se conoce como la ecuación de Siegert. Utilizando esta relación, la ec. (2.51) se reescribe

$$C_1(\tau) = e \langle i(t) \rangle \delta\tau + \langle i(t) \rangle^2 (1 + |g^{(1)}(\tau)|^2) \quad , \quad (2.56)$$

donde se utilizó que $\langle i(t) \rangle = e \sigma \langle I(t) \rangle$.

En el caso de partículas suspendidas en un medio continuo bajo la influencia de un movimiento browniano, la función de correlación a primer orden se puede escribir como [8]

$$g^{(1)}(\tau) = \exp(-i\omega_0\tau) \exp(-\Gamma|\tau|) \quad . \quad (2.57)$$

Introduciendo esta relación en 2.54 y ésta a su vez en 2.7, el espectro del campo queda como

$$P_E(\omega) = \frac{1}{2\pi} \langle I(t) \rangle \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\omega-\omega_0)\tau} e^{-\Gamma|\tau|} d\tau \quad . \quad (2.58)$$

Aplicando la transformada inversa de Fourier a la ecuación anterior, se obtiene el espectro óptico del campo

$$P_E(\tau) = \langle I(t) \rangle \frac{\Gamma / \pi}{(\omega-\omega_0)^2 + \Gamma^2} \quad , \quad (2.59)$$

que corresponde a una lorentziana de anchura Γ centrada en $\omega=\omega_0$. Esta expresión no es útil para interpretar los datos de un experimento ya que como se ha mencionado, el sistema de detección proporciona el espectro óptico de la fotocorriente $P_1(t)$.

Con el fin de encontrar $P_1(t)$, se va a calcular primero $P_1(\omega)$. Siguiendo el mismo procedimiento y utilizando las ecs. 2.7, 2.56 y 2.57, se obtiene

$$P_1(\omega) = \frac{1}{2\pi} e \langle i(t) \rangle + \langle i(t) \rangle^2 \delta\omega + \langle i(t) \rangle^2 \frac{2\Gamma / \pi}{\omega^2 + (\Gamma)^2} \quad . \quad (2.60)$$

Ya que experimentalmente solo se tienen frecuencias positivas, se van a definir los siguientes espectros de potencia

$$P_{1}^{+}(\omega) = \frac{1}{\pi} e \langle i(t) \rangle + \langle i(t) \rangle^2 \delta\omega + 2 \langle i(t) \rangle^2 \frac{2\Gamma / \pi}{\omega^2 + (2\Gamma)^2}$$

$$P_{1}^{-}(\omega) = 0 \quad , \quad (2.61)$$

donde el espectro para frecuencias positivas se ha multiplicado por dos.

El primer término de la expresión es el término de "sobretiro" que se definió en la expresión 2.50 y que está asociado a emisiones espontáneas en el detector. El segundo es un término constante de corriente directa. Finalmente, el tercero es el término del espectro de frecuencia de la corriente, que corresponde a una lorentziana centrada en el origen con un ancho a media altura de 2Γ . La gráfica que representa estos términos se muestra en la figura siguiente.

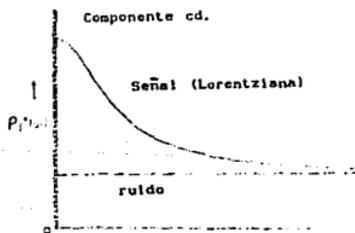


FIG 2.3 Espectro de Fotocorriente

Aplicando la transformada inversa de Fourier a la ec. (2.61), se obtiene la función de autocorrelación de la fotocorriente que tiene la forma de una exponencial decreciente con una constante de

decaimiento 2Γ , como se aprecia en la figura siguiente.

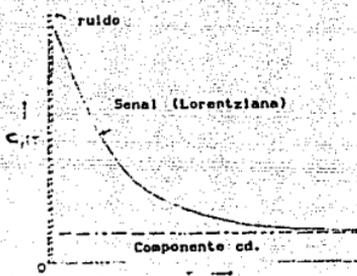


FIG. 2.4 Función de autocorrelación de la fotocorriente

b) Técnica Heterodina

En esta técnica, el detector se ilumina con una mezcla de dos señales; una es la luz dispersada por la muestra y la otra, la mayoría de las veces, es una parte de la luz laser que incide a la muestra que actúa como un oscilador local [5].

La señal del oscilador local $E_{o_1}(t)$ como parte de la luz laser que incide en la muestra, se expresa como [13]

$$E_{o_1}(t) = E_{o_1} \exp(-i\omega_0 t) \quad . \quad (2.62)$$

De esta forma, el campo total dispersado $E(t)$ se representa de la siguiente manera

$$E(t) = E_p(t) + E_{o_1} \exp(-i\omega_0 t) \quad . \quad (2.63)$$

Para conocer el espectro de potencia y después la función de autocorrelación de la fotocorriente se va a seguir el mismo procedimiento que en el caso homodino.

Para encontrar la función de correlación de la fotocorriente, se sustituye la ec 2.63 en la ec 2.51 y se obtiene una expresión

complicada de 16 términos que se simplifica tomando la condición de que la amplitud del oscilador local sea mayor que la del campo dispersado $|E_{o1}| \gg |E_s|$ y que

$$\begin{aligned} I(t) &= |E_{o1}(t) + E_s(t)|^2, \\ I(t+\tau) &= |E_{o1}(t+\tau) + E_s(t+\tau)|^2, \end{aligned} \quad (2.64)$$

de donde,

$$\begin{aligned} C_1(\tau) &= e^{2\sigma} \langle I_{o1}(t) \rangle \delta\tau + e^{2\sigma^2} \langle I_{o1}(t) \rangle^2 \langle I_s \rangle \times \\ &\times [\exp(i\omega_s t) g^{(1)}(\tau) + e^{2\sigma^2} \exp(-i\omega_s t) g^{(1)*}(\tau)], \end{aligned} \quad (2.65)$$

Para obtener el espectro de potencia de la fotocorriente, se sustituye la ec. (2.57) en la ec. anterior (2.65) y ésta a su vez en (2.7) de donde se obtiene,

$$\begin{aligned} P_1(\omega) &= \frac{1}{2\pi} e^{(i_{o1}) + (i_s)} \delta\omega + \\ &+ \frac{\langle i_{o1} \rangle \langle i_s \rangle}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[i\tau(\omega - |\omega_s - \omega_0|)] \exp(-\Gamma|\tau|) d\tau. \end{aligned} \quad (2.66)$$

Aplicando la transformada de Fourier, el espectro que se obtiene para las frecuencias positivas y negativas, igual que en el caso homodino es

$$\begin{aligned} P_1^+(\omega) &= \frac{1}{\pi} e^{\langle i_{o1} \rangle + \langle i_s \rangle} \delta\omega + 2\langle i_{o1} \rangle \langle i_s \rangle \frac{\Gamma / \pi}{\Gamma^2 + (\omega - |\omega_s - \omega_0|)^2} \\ P_1^-(\omega) &= 0 \end{aligned} \quad (2.67)$$

Nuevamente, en esta última expresión se tienen tres términos; el primero corresponde a la señal de "sobretiro" de los detectores. El segundo es una componente de corriente directa constante; y el tercero es el espectro de señal heterodina que como se ve, es una

lorentziana con un ancho a media altura de Γ y corrida $|\omega_s - \omega_0|$ del origen. El espectro óptico va a ser una exponencial decreciente con una constante de decaimiento Γ , en contraste con 2Γ del caso homodino.

La ventaja más importante que presenta el método heterodino sobre el homodino, es que el espectro que se encuentra en el primer caso no depende de la estadística del campo; es decir, que no es necesario suponer que el campo dispersado sigue una estadística gaussiana para encontrar el espectro de fotocorriente.

4.- Aplicaciones.

Una vez establecidas las bases que nos permiten conocer la forma del campo y del espectro dispersado con una cierta técnica, es conveniente aplicarlas a modelos sencillos para los cuales toda la información quede perfectamente determinada.

Ya que se quiere estudiar la presencia de estructuras en una mezcla, es necesario establecer la relación entre las fluctuaciones de la constante dieléctrica con la presencia de partículas en el sistema. Para ello, se utiliza que un medio dieléctrico se puede entender como un gas de átomos en una cavidad, los cuales están caracterizados por la susceptibilidad eléctrica χ . La relación entre ambos modelos se expresa a través de la expresión [8]

$$\vec{\epsilon} = \vec{I} + \vec{\chi} \quad , \quad (2.68)$$

donde $\delta\vec{\epsilon} = \delta\vec{\chi}$.

Cuando se aplica un campo eléctrico a un medio material, se induce un momento dipolar sobre sus moléculas de tal forma que se establece un momento dipolar por unidad de volumen de acuerdo a la relación [8]

$$p = \vec{\chi} \cdot E \quad , \quad (2.69)$$

donde p es el momento dipolar por unidad de volumen, $\vec{\chi}$ el tensor de

la susceptibilidad y E el campo aplicado. De esta forma, se establece una relación entre la constante dieléctrica y la susceptibilidad del medio.

Es conveniente mencionar que en el campo de la dispersión de luz, se ha cambiado el nombre de susceptibilidad χ por el de polarizabilidad α , siendo el significado físico el mismo. Por lo tanto, ya que en la literatura se maneja esta última definición, a partir de aquí se va a trabajar con la polarizabilidad α .

Las componentes del tensor de polarizabilidad están dadas por

$$\alpha_{ir} = n_i \cdot \alpha \cdot n_r = (n_i)_\alpha \alpha_{\alpha\beta} (n_r)_\beta \quad (2.70)$$

Hasta el momento, el modelo más simple que se tiene para un medio dispersor es el de una solución diluida de macromoléculas geoméricamente esféricas. En este caso, el momento inducido es siempre paralelo al campo aplicado y el tensor de polarizabilidad se reduce a tener elementos solo en la diagonal $\alpha_{\alpha\beta} = \alpha \delta_{\alpha\beta}$ (con $\delta_{\alpha\beta}$ la delta de Kronecker) de donde la ec. (2.70) se reescribe como

$$\alpha_{ir} = (n_i \cdot n_r) \alpha \quad (2.71)$$

Si se considera además que las moléculas son independientes, la polarización total del campo dispersado es proporcional a la superposición de la contribución de cada una de las moléculas en el volumen iluminado V'

$$\delta\alpha_{ir}(q,t) = (n_i \cdot n_r) \alpha \sum_j \exp iq \cdot r_j(t) \quad (2.72)$$

donde Σ' corresponde a la suma de las moléculas que se encuentran en el volumen iluminado.

De esta forma, el campo total dispersado de la ec. (2.40) se reescribe en función de la polarizabilidad de la forma

$$E_s(R, t) = - \frac{k_r^2 E_0}{4\pi \epsilon_0 R} \exp i[k_r R - \omega_1 t] \delta \alpha_{1,r}(q, t) \\ = - \frac{k_r^2 E_0}{4\pi \epsilon_0 R} \exp(i[k_r R - \omega_1 t]) \sum_j \alpha_j' \exp(iq \cdot r_j(t)) . \quad (2.73)$$

De lo anterior, el espectro de potencia de la corriente de acuerdo con la relación (2.7) se escribe como

$$P_1(\omega) \propto \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \delta \alpha_{1,r}^*(q, 0) \delta \alpha_{1,r}(q, t) \rangle \quad (2.74) \\ \propto \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \sum_j \exp^*(iq \cdot r_j(0)) \sum_j' \exp iq \cdot r_j(t) \rangle .$$

Ya que el problema se centra en conocer la función de correlación de las exponenciales, las cuales representan el corrimiento de fase debido a la diferencia de caminos ópticos entre la fuente y el detector, se define [4]

$$\psi(q, t) = \sum_j \exp iq \cdot r_j(t) . \quad (2.75)$$

Para eliminar la restricción (en la ecuación anterior) de que solo se realiza la suma sobre las partículas en el volumen iluminado V' , se introduce

$$b_j(t) = \begin{cases} 1 & j \in V' \\ 0 & j \notin V' \end{cases} , \quad (2.76)$$

de tal forma que $N = \sum_{j=1}^n b_j(t)$ es el número total de partículas iluminadas. Reescribiendo la ec. (2.75) utilizando la ecuación (2.76) se obtiene la suma sobre todo el sistema,

$$\psi(q, t) = \sum_j b_j(t) \exp iq \cdot r_j(t) . \quad (2.77)$$

Por otra parte, sean [3]

$$F_1(q, t) = \langle \psi^*(q, 0) \psi(q, t) \rangle, \quad (2.78)$$

$$F_2(q, t) = \langle |\psi^*(q, 0)|^2 |\psi(q, t)|^2 \rangle. \quad (2.79)$$

Si se considera un sistema diluido, las posiciones de las moléculas están tan alejadas unas de otras que la interacción entre ellas se puede despreciar y por tanto, se pueden suponer estadísticamente independientes.

A continuación, se presenta el desarrollo que se sigue para encontrar las funciones de correlación y el espectro de potencia para los casos heterodino y homodino.

a) Caso Heterodino

Se considera la ec. (2.77) para dos tiempos diferentes tal que la relación (2.78) se reescribe como

$$F_1(q, t) = \langle \sum_j b_j(t) b_j(0) \exp i q \cdot [r_j(t) - r_j(0)] \rangle. \quad (2.80)$$

Para que $b_j(t)$ contribuya a la expresión, la distancia máxima que se debe mover la molécula es L (distancia característica del volumen de dispersión) y el tiempo que le toma hacerlo es $t = L^2 / D$, donde D es el coeficiente de difusión promedio de las partículas en el medio.

Por otra parte, para que la exponencial contribuya a la expresión, la distancia que debe recorrer la molécula debe ser comparable al inverso del vector de onda, donde el tiempo asociado es $t_q = (qL)^2$.

En experimentos típicos de dispersión de luz, los tiempos t y t_q involucrados son diferentes en varios ordenes de magnitud y por tanto, se pueden considerar independientes de modo que

$$F_1(q, t) = \langle \sum_j b_j(t) b_j(0) \rangle \langle \exp i q \cdot [r_j(t) - r_j(0)] \rangle. \quad (2.81)$$

En un sistema diluido, el proceso de difusión es muy lento de tal forma que se puede tomar $b_j(t)b_j(0) = b_j(0)b_j(0) = (b_j(0))^2$. Considerando que $b_j(0)$ solo toma valores de 0 ó 1, sin pérdida de generalidad se puede escribir únicamente $b_j(0)$ cuya suma sabemos es N. Así, redefinimos la expresión anterior (ec 2.81) como

$$F_i(q,t) = \langle N \rangle F_{\bullet} \quad , \quad (2.82)$$

donde $F_{\bullet} = \langle \exp iq \cdot [r_j(t) - r_j(0)] \rangle$ es la función de dispersión auto-intermedia. Esta función, está relacionada con la función de distribución característica del sistema, llamada también función de correlación espacio-temporal de Van-Hove $G_{\bullet}(R,t)$, a través de la transformada de Fourier [3]

$$F_{\bullet}(q,t) = \int d^3R \exp(iq \cdot R) G_{\bullet}(R,t) \quad , \quad (2.83)$$

de donde

$$G_{\bullet}(q,t) = \langle \delta(R - [r_j(t) - r_j(0)]) \rangle \quad . \quad (2.84)$$

Esta función nos dice que si una molécula se desplaza más allá de una distancia $[r_j(t) - r_j(0)]$, se sale del volumen de dispersión y su contribución a la señal es cero.

Aplicando la transformada inversa de Fourier a la ec. (2.83), se obtiene

$$G_{\bullet}(R,t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3q \exp(-iq \cdot R) F_{\bullet}(q,t) \quad . \quad (2.85)$$

La función $G_{\bullet}(q,t)$ corresponde a la probabilidad de encontrar a una partícula en una vecindad de radio R del origen al tiempo t. Este cambio en la posición de la partícula, se puede entender como que tanto se difunde en el volumen permitido. Matemáticamente, la expresión que describe esta evolución se conoce como ecuación de difusión [3]

$$\frac{\partial}{\partial t} G_{\mathbf{r}}(R, t) = D \nabla^2 G_{\mathbf{r}}(R, t) \quad , \quad (2.86)$$

con D es el coeficiente de auto-difusión. Sustituyendo el valor de $G_{\mathbf{r}}(R, t)$ se obtiene

$$\frac{\partial}{\partial t} F_{\mathbf{r}}(q, t) = -q^2 D F_{\mathbf{r}}(q, t) \quad , \quad (2.87)$$

cuya solución, tomando la condición de frontera $F_{\mathbf{r}}(q, 0) = 1$ es

$$F_{\mathbf{r}}(q, t) = \exp(-q^2 D t) = \exp(-t/t_q) \quad . \quad (2.88)$$

En la expresión anterior, t_q es el tiempo de relajación del sistema definido como $t_q = 1/(q^2 D)$.

Sustituyendo la ec. (2.88) en la ec. (2.82) se obtiene

$$F_1(q, t) = \langle N \rangle \exp(-q^2 D |t|) \quad . \quad (2.89)$$

Al aplicar la transformada inversa a la ecuación anterior, se encuentra que

$$F_1(q, \omega) = \frac{\langle N \rangle}{\pi} \left[\frac{q^2 D}{\omega^2 + [q^2 D]^2} \right] \quad . \quad (2.90)$$

Finalmente, sustituyendo esta última expresión en la ecuación (2.74), se obtiene el espectro de potencia de la corriente.

b) Caso Homodino

Siguiendo el mismo procedimiento y considerando un campo estadísticamente gaussiano, la función de correlación y el espectro de potencia en la técnica homodina se escriben como

$$F_2(q, t) = \langle N \rangle^2 + \langle N \rangle^2 \exp(-2q^2 D t) \quad , \quad (2.91)$$

$$F_2(q, \omega) = \langle N \rangle^2 \delta(\omega) + \frac{\langle N \rangle^2}{\pi} \left[\frac{2q^2 D}{\omega^2 + [2q^2 D]^2} \right] \quad . \quad (2.92)$$

Finalmente, para obtener en forma completa el espectro de

potencia de la corriente, solo resta sustituir estas expresiones en la ec. (2.74) como en el caso anterior.

A continuación se presentan dos relaciones importantes asociadas al proceso de dispersión de luz y a su aplicación.

Para comparar directamente la intensidad de la luz dispersada con respecto a la intensidad de la luz incidente, se define la razón de Rayleigh R como,

$$R = \frac{I_s}{I_o} \frac{R^2}{2V \text{sen}^2 \theta} \quad , \quad (2.93)$$

donde I_s e I_o son las intensidades dispersada e incidente respectivamente, R es la distancia entre la muestra y el detector, V es el volumen iluminado y θ es el ángulo de dispersión. En general, en un experimento la distancia, el volumen y el ángulo son parámetros que se mantienen constantes, de tal forma que la dependencia con la razón de intensidades es lineal [12].

La otra relación importante que se menciona es la ecuación de difusión. En ésta, el coeficiente de difusión y el coeficiente de fricción están relacionados a través de la ecuación de Einstein [11]

$$D = \frac{k_B T}{f} \quad , \quad (2.94)$$

donde T es la temperatura, k_B es la constante de Boltzmann y f el coeficiente de fricción. Para una esfera de radio a , se puede demostrar que el coeficiente de fricción es $f = 6\pi\eta a$, donde η es la viscosidad dinámica del solvente. En forma más general, $f = 6\pi\eta R_h$ donde R_h es el radio hidrodinámico de la molécula [14]

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h} \quad . \quad (2.95)$$

CAPITULO III

INSTRUMENTACION Y TECNICA EXPERIMENTAL

En este capítulo, se presenta una descripción muy general de un experimento de dispersión de luz para identificar los dispositivos experimentales más importantes. A continuación, se describen brevemente algunos de estos dispositivos y finalmente, se detallan algunos aspectos importantes del desarrollo de la técnica.

1.- Experimento Clásico de Dispersión de luz.

En un experimento clásico de dispersión de luz como el que se realiza en este trabajo (fig 1.1), la muestra a estudiar se coloca en una celda transparente de vidrio o de cuarzo de alta calidad (con lo cuál se asegura que no haya imperfecciones que puedan alterar la dispersión) y se le hace pasar una luz laser.

La luz que dispersa la muestra se dirige hacia el detector por medio de un arreglo de aberturas que se encuentran a un cierto ángulo θ respecto a la dirección de incidencia.

La dispersión que llega al detector se procesa por el fotomultiplicador y el amplificador-discriminador de señal. De ahí, en forma de pequeños pulsos de voltaje, la señal pasa al correlador que se encarga de generar su función de correlación.

El diagrama a bloques que describe este proceso es el siguiente.

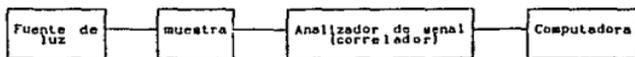


FIG. 3.1 Diagrama a bloques del equipo asociado a un experimento típico de dispersión de luz.

2.- Equipo asociado.

a).- Laser.

En experimentos de mezclado óptico, lo que se hace principalmente es determinar el grado de coherencia de la señal dispersada por la muestra. Por ello, es de vital importancia que la luz que ilumine la muestra tenga una intensidad constante y sea lo más monocromática posible, con lo cuál se asegura que las variaciones detectadas pertenecen a la muestra unicamente.

Con el desarrollo del laser, se han logrado fuentes altamente monocromáticas que permiten determinar pequeños cambios de longitud de onda (o frecuencia), así como cambios en la intensidad de la señal al atravesar un medio dispersor.

Fisicamente, un laser típico (como los que se utilizan en este trabajo) consiste de un gas localizado en una cavidad óptica, la cuál tiene dos espejos colocados en sus extremos enfrente uno de otro como se aprecia en la fig 3.2. [15]

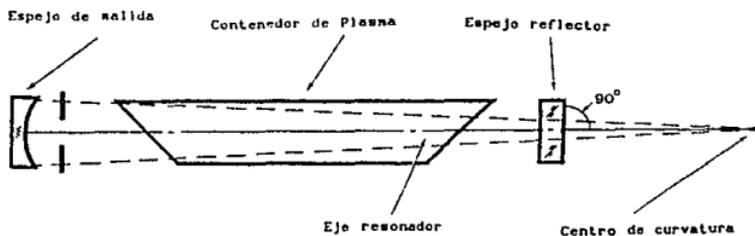


FIG. 3.2 Representación esquemática de un resonador ideal

Al iniciarse el proceso de emisión, si el medio es homogéneo y el sistema (cavidad y espejos) se encuentra alineado, las emisiones

chocan con los espejos estableciendo múltiples reflexiones en la cavidad, con lo que se inicia un proceso de estimulación a través del fenómeno de inversión de poblaciones [13].

En particular, el laser con el que trabajamos es de argón y presenta un esquema de transición de cuatro niveles de energía (fig 3.3). El proceso de inversión de poblaciones se inicia cuando un átomo neutro es excitado e ionizado por colisiones con electrones, a través de una corriente de descarga establecida por la fuente de alimentación.

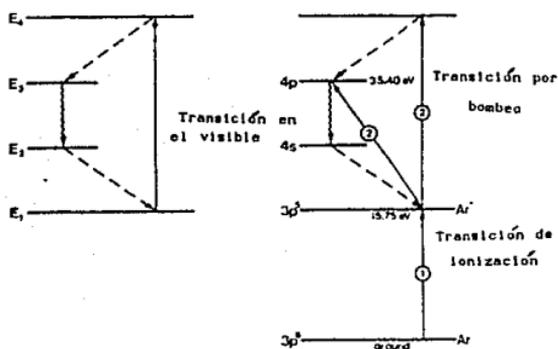


FIG 3.3 Esquema de transición de un laser de cuatro niveles de energía

El proceso de excitación (de acuerdo al esquema mostrado), lleva al átomo de E_1 a E_4 . Si la transición de E_4 a E_3 es mayor que de E_4 a E_1 , el átomo decae inmediatamente a E_3 . Si el tiempo de vida del átomo en el nivel E_3 es largo, la población en este estado aumentará hasta que eventualmente se produzca el decaimiento a E_2 . Finalmente, si E_2 es inestable la energía del átomo llegará rápidamente a su estado base inicial. Al aumento de población del nivel E_3 respecto a E_2 se le conoce como inversión de población [15].

Un laser de argón emite longitudes de onda entre 400 y 600 nm

en la región del visible, siendo sus líneas principales las de 514 y 488 nm (verde y azul).

Además de su alta monocromaticidad, la luz laser es coherente ya que la fase de las ondas que emite permanece constante durante un período largo de tiempo; lo anterior se conoce como la coherencia temporal y espacial del haz. Otra característica importante es que es direccional, ya que a lo largo de la cavidad óptica se establece un campo magnético que fuerza el viaje de los electrones a lo largo del tubo de resonancia [15].

b).- Sistema de detección.

El sistema de detección del experimento, consiste de un tubo fotomultiplicador y un amplificador-discriminador de señal. Sus características principales se muestran a continuación.

1) Fotomultiplicador.

El fotomultiplicador es un detector extremadamente sensible a la luz que presenta una salida de corriente proporcional a la intensidad de la luz que recibe [16]; por ello, su aplicación inmediata es en experimentos en los que la intensidad de la luz es baja.

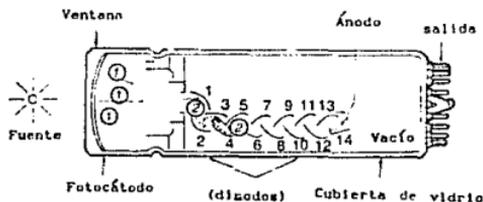


FIG. 3.4 Características generales de un fotomultiplicador

El principio de operación del tubo fotomultiplicador se resume

de la siguiente manera:

El fotomultiplicador detecta la luz en el fotocátodo (K), el cual, es una región sensible hecha de uno o más metales alcalinos que emiten electrones al absorber luz en forma de fotones (efecto fotoeléctrico). Estos electrones son acelerados por medio de campos eléctricos hasta que colisionan con una pequeña placa de metal (dinodo d_1) que funciona como un multiplicador de electrones. En el impacto, cada electrón libera un número secundario de electrones que a su vez son acelerados hasta colisionar con una segunda placa (d_2) y así sucesivamente. Después de pasar un número entre 9 y 14 dinodos, la ganancia que se logra está entre 10^5 y 10^7 electrones aproximadamente [16]. A este efecto, se le conoce como proceso de cascada y se representa en la figura siguiente.

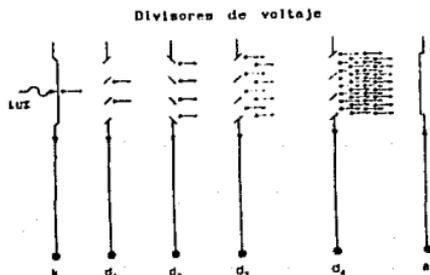


FIG. 3.5 Efecto de cascada en un tubo fotomultiplicador

Los tiempos de respuesta de estos sistemas son del orden de nanosegundos y la salida que se obtiene de ellos, son pequeños pulsos de corriente (Fig. 3.5).

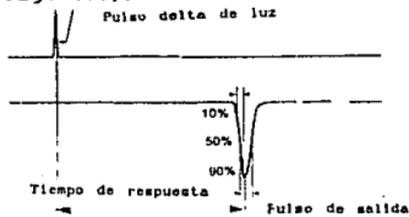


FIG. 3.6 Características de la señal de entrada y salida de un tubo fotomultiplicador

Los voltajes que se utilizan para acelerar el proceso de cascada, van desde los 1500 hasta los 2500 volts y la forma en que se distribuyen a los dinodos es a través de un conjunto de resistencias que son alimentadas por la fuente principal.

ii) Amplificador-Discriminador de señal.

La aplicación de este dispositivo al sistema de detección, se debe a que el fotomultiplicador da como salida una señal analógica de magnitud pequeña y lo que se requiere es una señal digital que pueda ser procesada a través de cualquier sistema electrónico-digital (correlador, microprocesador, etc) mediante niveles de voltaje tipo TTL¹ (Transistor Transistor Logic).

Las características principales que debe tener este sistema son: alta sensibilidad, bajo nivel de ruido, alta resolución de pulsos y salidas tipo TTL entre otros [1].

Cabe señalar que la eficiencia de este dispositivo se basa en su capacidad de resolución para diferenciar pulsos diferentes; en particular, el amplificador que se utiliza en el equipo (modelo ALV-PM-PD) presenta una resolución en tiempo de 20 ns y una sensibilidad de 0.3mV. Los niveles TTL que proporciona, corresponden a 2 y 4 volts [17].

La forma en que se realiza el proceso de selección y amplificación de pulsos, consiste en tomar la señal de corriente del fotomultiplicador y convertirla a voltaje a través de un conjunto de resistencias. Una vez convertida la señal, se compara con un cierto nivel preseleccionado de voltaje. Si la señal del experimento es mayor que este nivel, se tiene como resultado un "1" lógico y si es menor le corresponde un "0" lógico. Con ello, la salida final es un tren de pulsos del voltaje (todos de igual tamaño) que pueden ser "contados" por la etapa siguiente.

¹ En electrónica digital tipo TTL, los estados del sistema se denominan 0's y 1's lógicos y corresponden a niveles de voltaje analógico que varían entre 0 y 2.5 volts para el primer caso y entre 3 y 5 volts en el segundo.

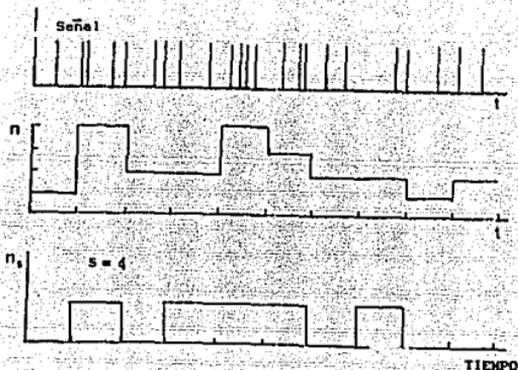


FIG. 3.7 Procesamiento de señal del amplificador-discriminador

c) Correlador.

El correlador se puede definir como un dispositivo capaz de obtener la función de correlación de una señal eléctrica, utilizando la técnica de espectroscopía por correlación de fotones (PCS). En particular, proporciona la función de correlación de la intensidad de la luz dispersada [4]

$$G_2(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T I(t)I(t+\tau)dt \quad , \quad (3.1)$$

donde T es el tiempo total de duración del experimento.

En la actualidad, muchos correladores calculan la función de correlación con el método de "conteo de fotones". De esta forma, el correlador recibe los pulsos provenientes del amplificador-discriminador de señal y los cuenta a través de la etapa de corrimiento y registro de conteo. Para ello, utiliza el generador de intervalos temporales que toma el tiempo total del

experimento T y lo divide en i pequeños intervalos Δt , tales que

$$T = \sum_{i=1}^n i \Delta t.$$

En este proceso, también se define el tiempo de retraso τ que corresponde al tiempo que ha transcurrido desde el inicio del experimento ($\tau = i \Delta t$) que como se observa de la ec. 3.1, es la variable de la función de correlación $G_2(\tau)$.

De esta forma, a cada intervalo se le asocia un cierto número de detecciones como se aprecia en la figura siguiente [1].



FIG. 3.8 Tren de pulsos asociados a los diferentes intervalos de muestreo

Por otra parte, el correlador proporciona la información al usuario a través de gráficas, las cuales están divididas en el eje de las abscisas en "canales de salida". La selección automática del intervalo de tiempo, la hace tomando en cuenta tanto el tiempo total de muestreo como la cantidad de canales accesibles.

Cabe señalar que el intervalo de tiempo Δt , debe ser grande comparado con el tiempo de muestreo de la señal para garantizar un número mínimo de cuentas por canal. Los tiempos de muestreo de los correladores actuales son del orden de 200 nanosegundos [18].

La función de correlación en este caso, se escribe en función del número de cuentas asociado a cada canal de la siguiente forma [1]

$$G_2(T, \tau) = \langle n(0, T) n(\tau, T) \rangle = \sum_{i=0}^{n-1} n_i \bar{n}_{i+k} \quad (3.2)$$

donde k corresponde al k -ésimo canal, n_k es el número de cuentas en el intervalo $\tau = i\Delta t$ y $\bar{n}_{1,k}$ es el número de cuentas almacenadas en el k -ésimo canal.

Para ejemplificar este proceso, veamos como se genera la función G_2 en el primer canal del correlador ($k=1$; variaciones de un intervalo de tiempo Δt). De acuerdo a la figura anterior se tiene $n_0 n_1 = 1$, que se guarda en el registro de almacenamiento del canal 1; luego $n_1 n_2 = 3$, que se suma al registro; enseguida $n_2 n_3 = 0$, que se suma también hasta completar el tiempo total de muestreo. Esto es:

$$G_2(\Delta t) = n_0 n_1 + n_1 n_2 + n_2 n_3 + \dots \quad (3.3)$$

$$= \sum_{i=0}^{n-1} n_i \bar{n}_{1,i}$$

Análogamente para el canal 2, se toman ahora intervalos de tiempo $2\Delta t$ y se construye la señal como en el caso anterior:

$$G_2(2\Delta t) = n_0 n_2 + n_1 n_3 + n_2 n_4 + \dots \quad (3.4)$$

$$= \sum_{i=0}^{n-1} n_i \bar{n}_{1,2}$$

y así sucesivamente con todos los canales.

En general, lo que presenta el correlador es la función G_2 normalizada $g^{(2)}(\tau)$, que se obtiene al hacer:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{G_2^k(\tau)}{\bar{n}^2} \quad , \quad (3.5)$$

donde \bar{n} es el promedio de detecciones para cada intervalo de muestreo [19].

Finalmente, la señal que se obtiene después de este proceso se muestra en la figura 3.9.

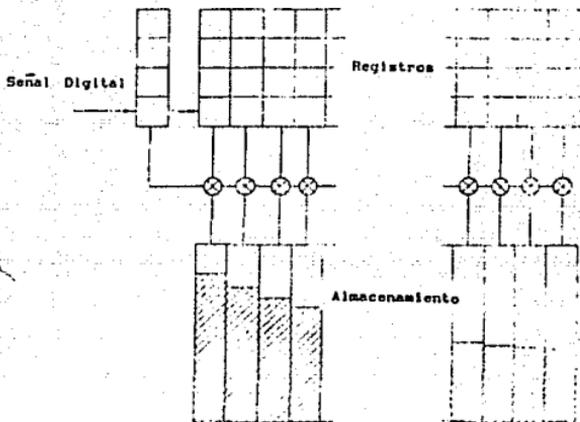


FIG. 3.9 Señal generada por un correlador

Recientemente, se han desarrollado correladores logarítmicos en los cuales los canales se espacian geoméricamente, con lo que se pueden abarcar tiempos de muestreo desde segundos hasta días [18].

3.- Desarrollo de la Técnica.

a).- Área de Coherencia.

Cuando se desarrolla la teoría de dispersión de luz, comunmente se realizan varias aproximaciones que no siempre son válidas cuando se trabaja la contraparte experimental. Una de ellas, y quizá la de más importancia para el análisis de los datos obtenidos en experimentos de mezclado óptico, es el *area de coherencia*.

El concepto de coherencia entre varias fuentes se puede entender como la capacidad que tienen estas para interferir [20]. Obviamente, esta capacidad para interferir será mayor cuanto más relacionadas y sincronizadas estén entre sí las fases de las ondas de cada fuente.

La aplicación inmediata en experimentos de mezclado óptico, surge al considerar que tanto los detectores como la región iluminada de la muestra, tienen dimensiones finitas.

Para caracterizar las propiedades de coherencia de la luz dispersada, vamos a considerar el siguiente esquema [3]:

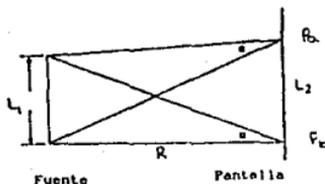


FIG. 3.10 Geometría asociada a un experimento de coherencia

Dada una región iluminada de longitud l_1 , la luz dispersada se observa en una pantalla situada a una distancia R de ésta, para dos diferentes puntos P_a y P_b a su vez separados una distancia l_2 .

El campo eléctrico en cada uno de los puntos P_a y P_b , será la superposición de los campos provenientes de cada punto de la región iluminada. Se puede demostrar [14], que la condición para que exista un patrón de interferencia en la pantalla, es

$$(K_1 - K_2) \cdot l_2 \leq 2\pi \quad , \quad (3.6)$$

donde K_1 y K_2 son los vectores de propagación de dos ondas que se emiten de la fuente.

Por otra parte, es posible encontrar geoméricamente las condiciones necesarias para establecer un patrón de interferencia, que relacione las dimensiones del sistema y la longitud de onda del campo incidente. Esta relación es [3,14]

$$\frac{l_1 l_2}{R\lambda} \leq 1 \quad , \quad (3.7)$$

Geométricamente, se obtiene que la relación l_1/R corresponde al ángulo sólido (Ω) que subtende la muestra al detector, de tal forma que podemos reescribir la ecuación anterior como

$$l_2 \leq \frac{\lambda}{\Omega} \quad (3.8)$$

De la ec. 3.6, se aprecia que dada una distancia l_2 en la pantalla (o detector), la interferencia máxima debe ser menor a un desfase de 2π . Con ello, se restringe a que en el área de coherencia no haya un conjunto de máximos y mínimos que al promediarse disminuyan la señal coherente.

Por otra parte, la ecuación 3.7 permite estimar las dimensiones tanto del detector como de la fuente; es decir, sugiere una relación proporcional entre ambos tamaños.

Una vez establecidas las condiciones de coherencia para un experimento dado, es importante saber cómo afecta este parámetro los resultados del mismo.

De acuerdo al teorema de Van Cittert-Zernike [21], un experimento real (fuente tridimensional) se puede aproximar a un experimento bidimensional a través de un plano (ξ, η) que va a corresponder a la proyección del volumen de dispersión sobre un plano de tamaño A_r perpendicular a la dirección de observación. Con esta misma aproximación, al detector se le asocia un área A . En este caso, ambas áreas son finitas y se encuentran separadas una distancia R (fig. 3.11).

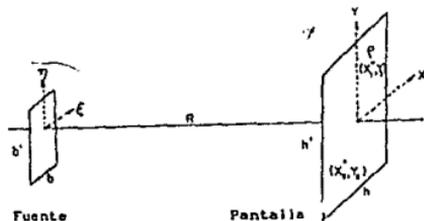


FIG. 3.11 Coherencia espacial asociada al teorema de Van Cittert-Zernike

Dada el área del detector A, vamos a dividirla en pequeños elementos de dimensión ΔA cada uno de los cuales va a proporcionar una componente de corriente $\Delta i_j(\omega)$ para una frecuencia dada ω . En este caso, el espectro de fotocorriente será:

$$P(\omega) = \sum_j \sum_{j'} \langle \Delta i_j(\omega) \Delta i_{j'}(\omega) \rangle \quad , \quad (3.9)$$

donde j y j' corresponden a dos elementos de corriente independientes.

Al considerar cada segmento independiente, la componente de corriente también lo será. Con esta aproximación, si consideramos que existe una gran cantidad de componentes de corriente, estadísticamente independientes, por teoría de grandes números se puede considerar que el espectro presenta una estadística gaussian [12], de tal forma que el espectro de fotocorriente queda como

$$\langle \Delta i_j(\omega) \Delta i_{j'}(\omega) \rangle = \langle \Delta i_j(\omega) \rangle \langle \Delta i_{j'}(\omega) \rangle |g^{(1)}(r_j, r_{j'})|^2 \quad , \quad (3.10)$$

donde la función $g^{(1)}(r_j, r_{j'})$, es la función de coherencia espacial normalizada, dada por el teorema de Van Cittert-Zernike [21]

$$g^{(1)}(r_j, r_{j'}) = \frac{e^{i\psi} \iint e^{-ik(p\xi + q\eta)} d\xi d\eta}{\iint d\xi d\eta} \quad , \quad (3.11)$$

donde las variables de la ecuación anterior, están dadas por la geometría del problema (fig. 3.11).

Físicamente, lo que dice este teorema es que si las dimensiones tanto de la fuente como del detector son pequeñas comparadas con la distancia entre ellas, el grado de coherencia asociado a esta geometría es igual al valor absoluto de la transformada de Fourier de la fuente [21].

Sustituyendo la ecuación 3.10 y considerando que existe una corriente promedio $\langle \delta_i(\omega) \rangle$ por unidad de área (constante) sobre todo

el detector tal que $\Delta i_1(\omega) = \langle \delta i(\omega) \rangle dA_1$, el espectro de fotocorriente se reescribe como

$$P_1(\omega) = \langle \delta_1(\omega) \rangle^2 \iint |g^{(1)}(r_1, r_2)|^2 dA_1 dA_2 \quad (3.12)$$

Vamos a definir los siguientes parámetros (para ubicar las distancias entre dos puntos cualesquiera $p(x_1, y_1)$ y $q(x_2, y_2)$ sobre el detector con respecto a la fuente)

$$p = (X_1 - X_2)/R, \quad q = (Y_1 - Y_2)/R \quad (3.13)$$

$$\psi = k[(X_1^2 + Y_1^2) - (X_2^2 + Y_2^2)]/2R$$

donde k es el número de onda definido como $k=2\pi/\lambda$.

Si se considera que la fuente tiene dimensiones rectangulares bb' , la expresión para $g^{(1)}(r_1, r_2)$ se puede evaluar, obteniendo

$$g^{(1)}(r_1, r_2) = \left(\frac{\text{sen } \frac{1}{2} kpb}{\frac{1}{2} kpb} \right) \left(\frac{\text{sen } \frac{1}{2} kqb'}{\frac{1}{2} kqb'} \right) \quad (3.14)$$

Si se sustituye la ec. 3.14 y se definen $\alpha = kp/2R$ y $\beta = kq/2R$, la ec. 3.12 queda como:

$$P_1(\omega) = \langle \delta_1(\omega) \rangle^2 \iint \left(\frac{\text{sen}^2[\alpha(X_1 - X_2)]}{\alpha(X_1 - X_2)} \right) \left(\frac{\text{sen}^2[\beta(Y_1 - Y_2)]}{\beta(Y_1 - Y_2)} \right) dA_1 dA_2 \quad (3.15)$$

Si $\alpha(X_1 - X_2) \ll 1$ y $\beta(Y_1 - Y_2) \ll 1$, esto es, que tanto las dimensiones de la fuente como las del detector sean muy pequeñas, cada uno de los paréntesis son del orden de uno, de tal forma que solo se realizan las integrales sobre toda la superficie del detector, obteniendo

$$P_1(\omega) = \langle \delta_1(\omega) \rangle^2 A^2 \quad (3.16)$$

que es el resultado que se obtiene para una coherencia espacial total sobre el detector.

Por otra parte, si ahora se considera el área del detector grande, es decir que $\alpha(X_1 - X_2) \gg 1$ y $\beta(Y_1 - Y_2) \gg 1$, los límites de integración de la ec. 3.15, se pueden considerar ∞ , convirtiéndose en una integral definida que tiene por soluciones π/α y π/β , así

$$P_1(w) = \langle \delta_1(w) \rangle^2 A \left[\frac{\pi}{\alpha} \times \frac{\pi}{\beta} \right] \quad (3.17)$$

Sustituyendo los valores de α y β y multiplicando por uno (A/A) se obtiene

$$P_1(w) = [A \langle \delta_1(w) \rangle]^2 \left[\frac{\lambda^2}{A(bb'/R^2)} \right] \quad (3.18)$$

donde bb'/R^2 es el ángulo sólido Ω que la fuente subtende al detector; de aquí que en el límite de detectores grandes, el espectro de fotocorriente se ve modificado (respecto a la aproximación anterior) por un factor de N que se conoce como el número de áreas de coherencia y que está definido como [11]

$$N = A/A_{\text{coh}} = \begin{cases} 1 & A \ll \lambda^2/\Omega \\ A/(\lambda^2/\Omega) & A \gg \lambda^2/\Omega \end{cases} \quad (3.19)$$

De esta forma, el espectro de fotocorriente toma la forma:

$$P_i(w) = P_i(w)_{\text{coh}} / N \quad (3.20)$$

Relacionada con el área de coherencia se encuentra la razón de señal a ruido del experimento. Esta razón, nos dice qué tan bien definida está la señal que se obtiene de la muestra, con respecto al posible "ruido" proveniente de los detectores. Esta razón está definida como [4]

$$\frac{s}{n} = \frac{i_0}{N e} \quad (3.21)$$

donde i_0 es la corriente promedio que proporciona el detector, N el número de áreas de coherencia y e la carga fundamental.

De lo anterior se tiene que para un número de áreas de coherencia grande, la razón de señal a ruido disminuye. Análogamente, cuando el área del detector es menor que el área de coherencia, N es igual a uno y la razón es máxima que es lo que se esperaba del planteamiento anterior.

Determinar experimentalmente el área de coherencia no es fácil, ya que requiere de mucha precisión para poder dirigir la señal dispersada hasta la región sensible del detector.

Con la ayuda de dispositivos y arreglos ópticos, es posible establecer las condiciones necesarias para un arreglo óptimo del experimento.

Para lograr dimensiones pequeñas del volumen iluminado (fuente), fué necesario que el tamaño del haz que pasara por la muestra se hiciera lo más pequeño posible. La forma de lograrlo, fué enfocando la luz por medio de una lente biconvexa con lo cuál, se redujo considerablemente el diámetro del haz.

Por otra parte, la luz se dirigió hacia el detector a través de pequeñas aberturas siguiendo un arreglo doble como se muestra en la figura 3.12.

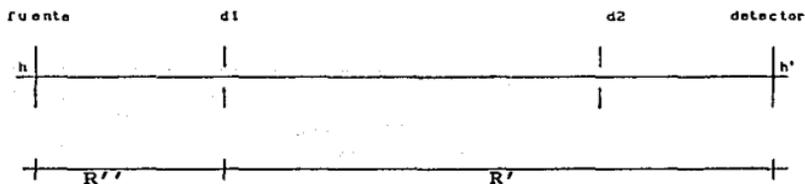


FIG. 3.12 Arreglo geométrico del sistema de detección

Geoméricamente, se tiene que la primera abertura d_1 determina el ángulo de dispersión, así como el volumen máximo que se observa de la muestra. La segunda abertura d_2 , define el ángulo sólido de coherencia. Mediante cálculos trigonométricos se encuentra que el

radio máximo h que observa el detector es:

$$h = \frac{R d_1}{2 R'} \quad , \quad (3.22)$$

donde R es la distancia total entre la fuente y el detector. Así, el ángulo sólido asociado queda determinado por:

$$\Omega = \frac{\pi d_1^2}{4 R'^2} \quad . \quad (3.23)$$

Ya que el arreglo doble es simétrico, el área del detector que queda expuesta a la señal es la misma que presenta la muestra. De acuerdo a la figura 3.12 se tiene que $h = h'$.

b).- Cumulantes.

Una vez obtenidos los datos de un experimento, el paso que sigue es cómo interpretarlos.

Cuando se trabaja con sistemas monodispersos, de acuerdo a los resultados del capítulo anterior, el espectro del campo dispersado depende del tiempo a través de una exponencial. En forma general, cuando se trabaja con soluciones que tienen diferentes tamaños de partículas (también llamadas polidispersas), el espectro del campo dispersado representa el conjunto de los tiempos de relajación asociados a cada tamaño. De aquí, que la dependencia de $g^{(1)}(t)$ con el tiempo se puede escribir como la superposición de las exponenciales asociadas a cada tiempo de relajación.

La forma explícita de la función de correlación asociada a un sistema polidisperso es [22]

$$| g^{(1)}(\tau) | = \sum_i G(\Gamma_i) \exp(-\Gamma_i \tau) \quad , \quad (3.24)$$

donde $G(\Gamma)$ es la función de distribución de la razón de decaimientos (con Γ la constante de decaimiento), que cumple la relación de

normalización

$$\sum_i G(\Gamma_i) = 1 \quad , \quad (3.25)$$

donde el subíndice i corresponde a la i -ésima caída exponencial.

De esta forma, para conocer $g^{(1)}(\tau)$ basta caracterizar $G(\Gamma_i)$. Una de las maneras de calcular $G(\Gamma)$ es proponer una solución y encontrar los parámetros que mejor ajusten a los datos experimentales [14]. Este procedimiento no es siempre aplicable ya que sugiere conocer de antemano el tipo de respuesta del sistema para proponer una función razonable.

Otro de los métodos conocidos para el cálculo de $g^{(1)}(\tau)$ es a través del cálculo de los momentos de la distribución, por medio de un formalismo estadístico que consiste en desarrollar la exponencial de la ecuación 3.24 alrededor de la razón de decaimiento promedio del sistema [22], tal que

$$\bar{\Gamma} = \sum_i \Gamma_i G(\Gamma_i) \quad . \quad (3.26)$$

De esta forma

$$\begin{aligned} \exp[-\Gamma_i \tau] &= \exp[-\bar{\Gamma} \tau] \exp[-(\Gamma_i - \bar{\Gamma}) \tau] = \\ &= \exp[-\bar{\Gamma} \tau] \left[1 - (\Gamma_i - \bar{\Gamma}) \tau + \frac{(\Gamma_i - \bar{\Gamma})^2}{2!} \tau^2 - \dots \right] \quad . \quad (3.27) \end{aligned}$$

Sustituyendo la ecuación anterior en la expresión 3.24, se obtiene

$$|g^{(1)}(\tau)| = \sum \exp[-\bar{\Gamma} \tau] G(\Gamma_i) \left[1 - (\Gamma_i - \bar{\Gamma}) \tau + \frac{(\Gamma_i - \bar{\Gamma})^2}{2!} \tau^2 - \dots \right] \quad (3.28)$$

que se puede asociar a los momentos de la distribución $G(\Gamma_i)$ a través de la relación

$$\mu_n = \sum_i (\Gamma_i - \bar{\Gamma})^n G(\Gamma_i) \quad . \quad (3.29)$$

Utilizando la definición de los momentos de la distribución, el

logaritmo de la función de correlación a primer orden se reescribe como

$$\ln|g^{(1)}(t)| = (-\bar{\Gamma}t + \frac{1}{2} \frac{\mu_2}{\bar{\Gamma}^2} (\bar{\Gamma}t)^2 - \frac{1}{3!} \frac{\mu_3}{\bar{\Gamma}^3} (\bar{\Gamma}t)^3 + \dots) \quad (3.30)$$

donde μ_2 y μ_3 son el segundo y tercer momento de la distribución, respectivamente.

De manera más rigurosa, se tiene que la función generadora de cumulantes corresponde al logaritmo natural de la función generadora de momentos [23]. La convención de utilizar cumulantes en vez de momentos en experimentos de dispersión de luz, se debe a que los primeros proporcionan directamente las constantes de decaimiento del sistema, además de que los correladores actuales trabajan en esta dirección.

La aplicación del método de cumulantes en este caso se aprecia en el hecho de que es un formalismo estadístico que permite ajustar un polinomio a cualquier experimento que de por resultado una suma o distribución de exponenciales. Además, a través de los momentos de la distribución permite establecer características particulares de la muestra.

Cuando se aplica a partículas suspendidas en soluciones, el primer cumulante es directamente proporcional al coeficiente de difusión promedio de la muestra. El segundo cumulante (normalizado por el cuadrado del primero), muestra el ancho de la distribución con lo que se puede saber que tan monodispersa es la solución. El tercero expresa la asimetría de la partícula y el cuarto da que tan picuda o plana es la distribución. Los demás cumulantes debido a las aproximaciones dejan de ser representativos al resultado [23].

Los intervalos que se han encontrado para la interpretación de los datos, muestran que un experimento con el segundo momento menor a 0.1 ($\mu_2/\bar{\Gamma}^2 < 0.1$) representa una distribución monodispersa. El tercer momento menor a 0.05 ($\mu_3/\bar{\Gamma}^3 < 0.05$) corresponde a una geometría simétrica [24].

Finalmente, este análisis tiene la ventaja de que se calcula a partir de los datos mismos del experimento.

CAPITULO IV

DESARROLLO EXPERIMENTAL Y ESTUDIO DEL SISTEMA TERNARIO

H₂O/2BE/HEE

En este capítulo, se establece la motivación para estudiar el sistema ternario H₂O/2BE/HEE (agua/2-butoxietanol/hexoxietoxietanol) y se dan las características experimentales que se implementaron tanto para comprobar el arreglo adecuado del sistema con la ayuda de esferas pequeñas de latex, como en la aplicación al sistema ternario anterior. Finalmente, se presentan y discuten los resultados obtenidos.

1.- Introducción.

Desde hace tiempo, se han estudiado procesos de formación de agregados en mezclas binarias de pseudotensoactivos con agua, tales como el Fenol+agua, el 2-Butoxietanol (2BE)+agua, hexoxietoxietanol (HEE)+agua, etc. [25,,26,27]

Estos pseudoagregados, son estructuras pequeñas que se forman al agregar al agua compuestos tensoactivos no convencionales (2BE, Fenol, HEE, etc). Cabe señalar, que los compuestos anteriores difieren de los tensoactivos tradicionales en que éstos últimos llegan a formar estructuras bien definidas conocidas como micelas. De aquí, que a éstos agregados se les conozca también como pseudomicelas.

Cuando se establece la formación de agregados, el sistema presenta cambios tanto en sus propiedades de bulto como en sus propiedades de superficie; por ejemplo, decae la tensión superficial, aumenta la espumación de la mezcla y se modifica la compresibilidad adiabática beta, entre otros [28].

Con objeto de continuar el estudio de la organización de estructuras con pseudotensoactivos, M. Costas y colaboradores [28]

estudiaron el sistema ternario H₂O/2BE/HEE y con ello, plantearon estudiar el efecto de una impureza (1% en peso de HEE) en la formación de agregados para el sistema 2BE + Agua.

Los resultados que obtuvieron muestran aumento en la altura de la espuma, disminución en la tensión superficial y variaciones en la velocidad del sonido en la mezcla.

Además, este grupo determinó visualmente una curva de transición de fase bien definida para concentraciones por arriba del 8% de 2BE (región continua de la curva 2BE+AGUA* en la fig.4.1).

Por otra parte, para concentraciones menores al 8% la región de transición no fué muy clara (curva punteada). En primera instancia concluyeron que el sistema presentaba formación de agregados a estas concentraciones en la región de coexistencia, ya que las muestras presentaban una ligera turbidez que aparecía a diferentes temperaturas y además, a que no observaron separación de fases al aumentar la temperatura de las muestras.

De lo anterior, la motivación para estudiar este sistema con dispersión de luz, es la de estudiar las estructuras que se forman y caracterizar los tamaños y formas éstos agregados.

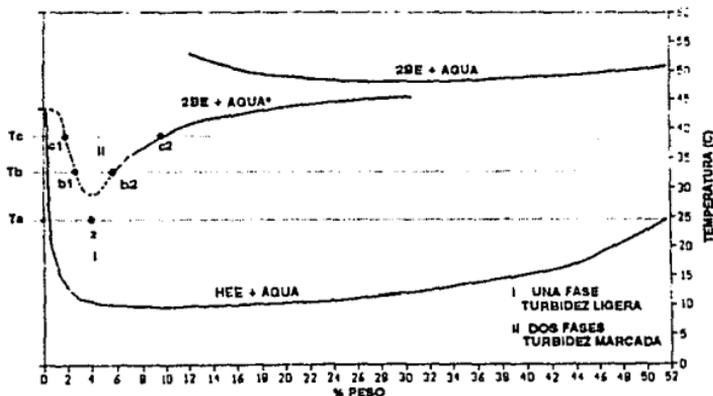


FIG. 4.1 Curva de Coexistencia L-L de X en peso vs. Temp. para diferentes concentraciones de HEE, 2BE y Agua [25].

2.- Desarrollo Experimental.

A continuación, se presenta el desarrollo experimental asociado a cada una de las etapas del experimento.

a) Preparación de la muestra.

En la preparación de las muestras, se utilizó agua bidestilada para hacer soluciones al 1% y al 1.5% en peso de HEE. A estas mezclas binarias (agua*), se les agregó 2-Butoxietanol para tener 12 diferentes concentraciones, a saber 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10 y 12 % en peso de 2BE.

Las concentraciones de las soluciones se determinaron mediante la relación

$$\% W_x = \frac{m_x}{m_o + m_x} \times 100$$

donde % W_x corresponde al por ciento en peso del compuesto x, m_x es la masa del compuesto x y m_o la masa inicial del agua (ó agua* para la mezcla ternaria).

Los compuestos 2BE y HEE fueron marca Aldrich, con una pureza del 99.7% en ambos casos y la masa se determinó con una balanza analítica Mettler AT250.

b) Control de Temperatura.

Uno de los parámetros importantes para el desarrollo de este trabajo es la confiabilidad de la temperatura de la muestra, ya que de ella depende el resultado y la precisión del experimento. Una vez

lista la muestra, se introdujo en una celda de cuarzo (hellma 111-OS, 111-QS) y ésta a su vez en un baño térmico regulado por un controlador de temperatura de precisión (Tronac, Inc PTC-41) de 0.005° de resolución. La temperatura se determinó con un termómetro digital de precisión (Guildline 9540) cuya mínima escala corresponde a 0.001° .

Con la ayuda de un agitador magnético (Hanna Instruments H1 190M) se logró uniformidad en la temperatura del baño.

Después de seleccionada la temperatura, había un tiempo de espera de aproximadamente 15 minutos para asegurar una buena estabilidad del baño y por tanto, de la muestra. Las mediciones se realizaron en intervalos de 0.5° .

Cabe señalar que aunque los dispositivos utilizados (controladores y termómetros) son de alta resolución, la incertidumbre asociada a la temperatura en la muestra es de 0.05° , ya que el baño no estaba perfectamente aislado.

c) Limpieza General.

Es importante mencionar que tanto el sistema como la muestra, deben estar lo más limpios posibles de polvos o cualquier otra impureza que pueda alterar el experimento, ya que esto puede causar dispersión de luz indeseable en la medición.

En el caso de la habitación, se utilizó un filtro de aire (Sterile-Aire 800, cloud 9) que filtra partículas hasta de 1 una micra de diámetro.

La mezcla, al colocarse en la celda se filtraba con una micro jeringa (millipore XX30 025 00) que contenía filtros de poro de 0.22 micras de diámetro para eliminar posibles partículas de polvo en la suspensión.

Antes de empezar la sesión de experimentos, el agua del baño de temperatura se limpiaba utilizando una bomba recirculadora de agua (Cole Parmer Instrument 7553-71, 7553-02). En la parte final de la

manguera (antes de sacar el agua hacia el baño), se colocó un filtro microjeringa para evitar que las impurezas regresaran al contenedor, pues causaban dispersión de luz que alteraba la señal que se estaba formando. Cuando sucedía esta dispersión indeseable, se detenía la medición y se empezaba una nueva.

Después de utilizar el equipo (celdas, porta filtros, etc.), éste se lavaba con agua destilada en ultrasonido para desprender cualquier elemento adherido que pudiera contaminar la siguiente solución y después, se secaba al vacío.

d) Alineación.

Para lograr un buen experimento, es de vital importancia que el sistema esté alineado ópticamente. Para ello, se utilizan unas puntas especiales que sirven para establecer la altura y la colocación horizontal de alineación a través de lentes, diafragmas y espejos. Estos elementos, permiten dirigir el haz del laser directamente a través de la celda, en dirección perpendicular a los detectores.

Por otra parte, la alineación en la dirección perpendicular a este haz se realiza con la ayuda de un laser de helio-neón (Oriol 79287), con el cuál se coloca la celda centrada en la dirección del detector.

La alineación del sistema se realizó haciendo incidir, en forma perpendicular, el haz de laser de argón sobre una de las caras del baño (pecera); esto se logró regresando el reflejo del haz por un pequeño diafragma por el que pasaba la luz incidente. Una vez hecho esto, se seguía el mismo procedimiento con la celda que contenía la muestra.

e) Area de Coherencia.

En el capítulo anterior se mencionó la importancia del área de coherencia en este tipo de técnicas. De acuerdo a las relaciones y a la geometría que se presenta (fig. 3.12), se calcularon los valores de las aberturas para este arreglo.

La selección del diámetro de las aberturas se realizó entre tres diferentes valores, a saber: 400, 600 y 1,000 micras de diámetro. Los valores de coherencia encontrados para cada abertura se muestran en la tabla siguiente.

ϕ (μm) Diametros	A_{coh}^2 mm ²	A_{det}^2 mm ²	N (A_{det}/A_{coh})
400	0.2666	1.1826	0.2255
600	0.4000	0.5256	0.7610
1,000	0.6666	0.1892	3.5236

TABLA 4.1 Relaciones de áreas de coherencia para diferentes aberturas

Como se aprecia en la tabla anterior, unicamente para diámetros de 400 y 600 micras el número de áreas de coherencia N es menor que uno, que es lo que se pretende de acuerdo a la teoría. Finalmente, se seleccionó el diámetro de 600 micras ya que éste permitía la llegada de más luz al detector, lo cuál que facilitaba la alineación.

f) Experimento.

En el experimento se siguió la técnica homodina ya que la cantidad de luz dispersada era suficiente para el procesamiento de la señal. El ángulo de dispersión que se seleccionó fué de 90° como se muestra en la figura siguiente.

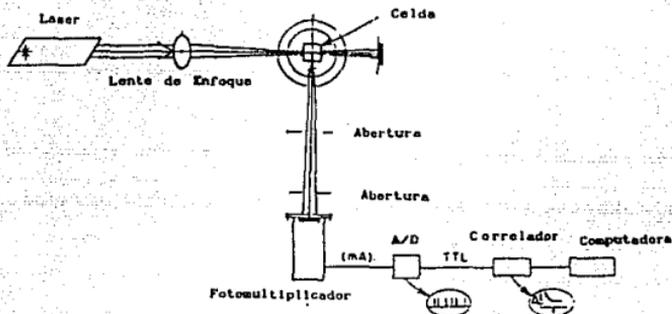


FIG 4.2 Arreglo experimental

En el experimento, la muestra se iluminó con una luz coherente producida por un laser de Argón (Spectra Physics 2060-4S) operando a una longitud de onda de 514.5 nm. La potencia de salida del laser fué de 400 mW y se determinó con un medidor de potencia Spectra Physics mod. 404.

Para mejorar el área de coherencia del experimento se colocó una lente de 25 cms. de longitud focal entre la salida del haz y la muestra; esto permitió reducir el tamaño del haz (y por tanto del volumen iluminado) de 1.25 mm a aproximadamente 0.75 mm de diámetro al entrar a la muestra.

La señal dispersada se dirigió hacia dos detectores colocados perpendicularmente uno de otro, a través de las aberturas. Una vez detectada la señal, se analizó con el correlador multicanal ALV-5000 por medio de una computadora.

Cabe señalar que todo el sistema está colocado sobre una mesa óptica (Oriol) y ésta a su vez, sobre bases neumáticas (Oriol 13811) para reducir posibles vibraciones que induzcan fluctuaciones adicionales a la muestra. El instrumental óptico general (lentes, monturas, etc) es Melles Griot y Oriol.

3.- Resultados y discusión.

La señal de los detectores se analizó en forma independiente, por lo tanto, de cada uno de ellos se obtuvieron dos gráficas; una corresponde a la función de correlación normalizada $g^2(t)$ y la otra al número de pulsos por kilohertz (cantidad de fotones que inciden sobre el detector por kilohertz), que permitía observar las variaciones de la intensidad durante la detección.

El ajuste de la curva a la función de correlación se hizo a través del análisis por cumulantes, aunque el correlador tiene la opción de un ajuste manual de la señal para comprobación.

a) Comprobación experimental.

Primeramente, antes de estudiar la mezcla ternaria se estudió un modelo simple para comprobar que el sistema en conjunto funcionaba adecuadamente. Para ello, se determinó experimentalmente el tamaño de diferentes microesferas de latex (Erneset Fullam, Inc.) cuyo diámetro se conocía (0.509, 1.069 y 2.120 micras).

En la figura 4.2 se presenta el tipo de gráficas que generó el correlador para las muestras de las microesferas de latex.

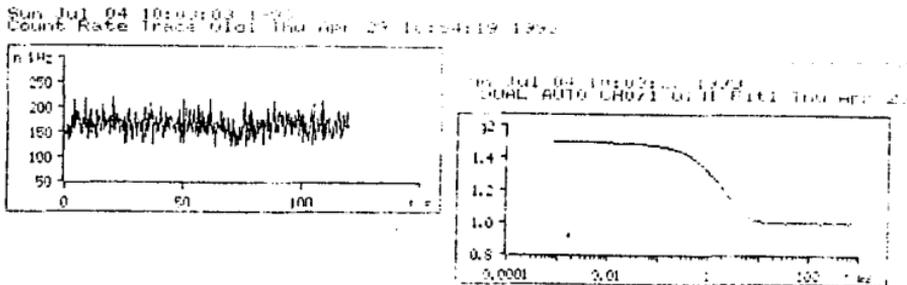


FIG. 4.3 Gráficas de cuentas vs t y g^2 vs t dadas por el correlador para las microesferas de latex

El correlador proporciona tres tipos de ajustes, a saber, a primero, segundo y tercer orden. Los ajustes que se presentan para el segundo y tercer orden corresponden a los cumulantes normalizados, es decir, μ_2/Γ^2 y μ_3/Γ^3 respectivamente (μ y Γ son las variables definidas en el capítulo anterior). Finalmente, para cada tipo de ajuste se tiene un error asociado que se presenta como el logaritmo del error.

El valor de la ordenada al origen aunque debe ser constante, ya que solo depende de la geometría del conjunto, presenta pequeñas variaciones que pueden ser debidas a que la alineación para cada uno de los experimentos no era idéntica.

Para determinar el diámetro de las esferas, se calculó el vector de onda definido por la ec.2.35. En este caso, $\lambda = 514.5$ nm, $\theta = 90^\circ$ y aunque el índice de refracción no se determinó experimentalmente, se utilizó igual a 1.33 ya que la muestra tenía muy alto porcentaje en peso de agua y además, era completamente transparente. Así, $q = 229,923.51$ 1/cm.

Para hacer el cálculo del coeficiente de difusión por la técnica de correlación de fotones, se relacionó la constante de decaimiento de la exponencial de la ecuación 2.91 con el desarrollo por cumulantes mostrado en el capítulo anterior. Realizando un poco de algebra se encontró explícitamente el valor del coeficiente de difusión, a saber (el desarrollo formal se presenta en el Apéndice)

$$D = \text{cum} / q^2 , \quad 4.1$$

donde cum se refiere al término lineal del ajuste por cumulantes hasta 3er. orden dado por el correlador y q es el vector de propagación, ya calculado.

Una vez obtenido el coeficiente de difusión, para determinar el radio de las estructuras asociadas a cada concentración se utilizó la relación de Stokes-Einstein (ec.2.92). En la expresión siguiente se han calculado ya los términos constantes y solo se ha dejado el radio en función de los parámetros del experimento que son la

temperatura ($^{\circ}$ K) y el cumulante (dado por el correlador):

$$d = 7.7406 \times 10^{-10} \frac{T}{\text{Cum}} \quad (\text{mts}) \quad (4.2)$$

Los tiempos de muestreo experimentales para cada toma de datos variaron entre 3 y 5 minutos, dependiendo de qué tan bien definida era la señal a lo largo del experimento.

En la tabla siguiente, se presenta la relación de cumulantes para cada muestra de esferas de latex.

esferas de latex(Diam)	Ordenada	Cum1	Cum2	Cum3	Error log
0.509 μm	0.467	0.409	0.057	0.023	0.0034
1.069 μm	0.498	0.208	0.015	0.01	0.0013
2.020 μm	0.520	0.109	0.042	-0.009	0.0021

TABLA 4.2

En los tres sistemas, el segundo cumulante muestra que todos son monodispersos, que era de esperar ya que las soluciones que se prepararon sólo contenían esferas del mismo tamaño. El tercer cumulante muestra simetría esférica que igual que en caso anterior, se suponía debía ser. Finalmente, el error asociado a los ajustes en los tres casos es menor al 1%.

Los diámetros calculados para las diferentes microesferas, con $T = 291 \text{ }^{\circ}\text{K}$ (temperatura ambiente) de acuerdo a la ecuación 4.2, son

Diam. Teorico (μm)	Diam. Experimental (μm)
0.509	0.550 \pm 0.04
1.069	1.082 \pm 0.03
2.020	2.066 \pm 0.06

TABLA 4.3

Como se observa, la diferencia de diámetros para la muestra de

0.5 μm tiene un error del 7% y para las dos restantes la diferencia es de 3%.

Los resultados anteriores seguieren que tanto la técnica como el arreglo experimental funcionan correctamente, ya que los resultados asociados a la técnica de dispersión de luz tienen errores característicos de aproximadamente 5%. Por lo tanto, una vez comprobada la validez de la técnica, se analizaron los datos de la muestra ternaria a partir de las gráficas de la función de correlación y el número de pulsos por khz.

b) Sistema ternario $\text{H}_2\text{O}/2\text{HE}/\text{HEE}$.

Una vez filtrada y estabilizada la temperatura de la muestra ternaria, al igual que en el caso de las esferas, se hizo pasar la luz laser para posteriormente analizar la luz dispersada.

La gráfica de número de cuentas por kilohertz nos indicaba la cantidad de fotones que incidían al detector por unidad de tiempo; con ello se podía visualizar que tan estable era la dispersión de la muestra y nos servía además, para detectar cuando alguna partícula indeseable, generalmente de polvo, atravesaba por enfrente de la región de dispersión. Esto último se reflejaba en un aumento considerable en el número de cuentas.

En la gráfica de la función de correlación de la muestra, podíamos detectar la presencia de estructuras a través de la forma que tenía la curva de correlación. Cuando esta curva aparecía totalmente en forma horizontal con fluctuaciones a lo largo de ella, lo asociábamos con ruido de fondo ya que por otra parte, el número de cuentas era el más bajo. Conforme la temperatura se aumentaba, y el número de cuentas también, paulatinamente se iba formando una caída exponencial que dejaba de modificarse cuando alcanzaba su mejor definición. En este punto, se determinó (igual que en el caso de las esferas de latex) el tamaño de las estructuras asociadas.

Los tiempos de muestreo para este experimento variaron entre 4 y 10 minutos, dependiendo de las variaciones en la señal.

Se tomaron dos concentraciones diferentes de HEE, a saber 1% y 1.5%, para comparar el comportamiento del sistema con el aumento (ó disminución) de la cantidad de la impureza en la muestra.

En la tabla 4.4 se muestra la relación de cumulantes para la concentración de 1% de HEE, tomadas para cada concentración de 2BE a la temperatura en que la caída exponencial estaba bien definida.

Concentración % 2BE	Temp. °K ± 0,05	Ordenada	Cum1	Cum2	Cum3	Error log
1	321.2	0.331	0.848	-24	-77	0.0075
2	313.5	0.367	0.472	-5.5	-10	0.019
3	309.5	0.353	0.267	-3.3	-3	0.016
4	308.5	0.285	0.397	-36	-95	0.0055
5	306.0	0.353	0.122	-14	-21	0.012
6	308.5	0.297	0.471	-38	-96	0.015
7	310.0	0.311	0.375	-15	-25	0.011
8	310.5	0.285	3.69	1.1	0.96	0.082
9	312.0	0.348	0.194	-14	-23	0.018
10	313.5	0.360	0.216	-27	-44	0.01
12	314.2	0.357	13.6	1.2	0.71	0.052

TABLA 4.4

De la tabla anterior, se observa que en casi todas las concentraciones (excepto 8% y 12%) las soluciones son monodispersas y presentan, en todos los casos, estructuras no uniformes o asimétricas. Los errores asociados a los ajustes muestran intervalos de error entre 1 y 12 % para todas las concentraciones excepto para la concentración de 8% de 2BE que tiene un error asociado de 20%.

De igual manera, la tabla siguiente muestra los ajustes asociados a la concentración de 1.5 % de HEE para las diferentes concentraciones de 2BE.

Concentración x 2BE	Temp. °K ± 0.05	Ordenada	Cum1	Cum2	Cum3	Error log
1	301.0	0.389	0.249	0.13	0.01	0.0210
2	302.0	0.333	0.193	-1.2	-0.98	0.0023
3	299.5	0.427	0.154	-0.78	-0.91	0.0210
4	299.5	0.480	0.418	0.67	0.42	0.13
5	300.0	0.394	0.104	-0.12	0.16	0.0110
6	302.0	0.391	0.106	-0.98	-0.98	0.0098
7	304.0	0.388	0.077	-4.9	-3.4	0.0075
8	306.5	0.393	0.187	-4.5	1.00	0.013
9	308.5	0.440	0.343	-62	-280	0.0096
10	310.5	0.395	0.428	-21	-8.4	0.007
12	312.0	0.498	0.458	-64	-160	0.006

TABLA 4.5

Los resultados que se obtienen muestran soluciones monodispersas excepto para la concentración de 4% y la forma de las estructuras, en todos los casos es asimétrica. Los errores asociados a los ajustes van desde 1% hasta 9%, excepto para la muestra de 4% que tiene un error en el ajuste del 30%.

En la tabla siguiente, se muestra el tamaño de la estructura asociada a las diferentes concentraciones de 2BE para la muestra de 1% de HEE, a las temperaturas de la tabla 4.4.

Concentración x 2BE	Temp. °K ± 0.05	Diámetro μ m ± 0.06
1	321.2	0.75
2	313.5	0.282
3	309.5	0.525
4	308.5	0.157
5	306.0	0.678
6	308.5	0.123
7	310.0	0.639
8	310.5	0.105
9	312.0	0.196
10	313.5	0.301
12	313.2	0.052

TABLA 4.6

Como se aprecia en la tabla anterior, los tamaños no siguen una relación, ya que varían dependiendo de la concentración y la temperatura de la muestra.

Por otra parte, los tamaños asociados a la estructuras de la muestra al 1.5 % de HEE son:

Concentración x 2BE	Temp. °K ± 0.05	Diámetro μ m ± 0.27
1	300.5	0.934
2	299.0	1.199
3	298.5	1.500
4	297.5	0.551
5	299.0	2.225
6	301.5	2.201
7	303.2	3.048
8	305.7	1.265
9	307.5	0.694
10	309.5	0.559
12	311.0	0.525

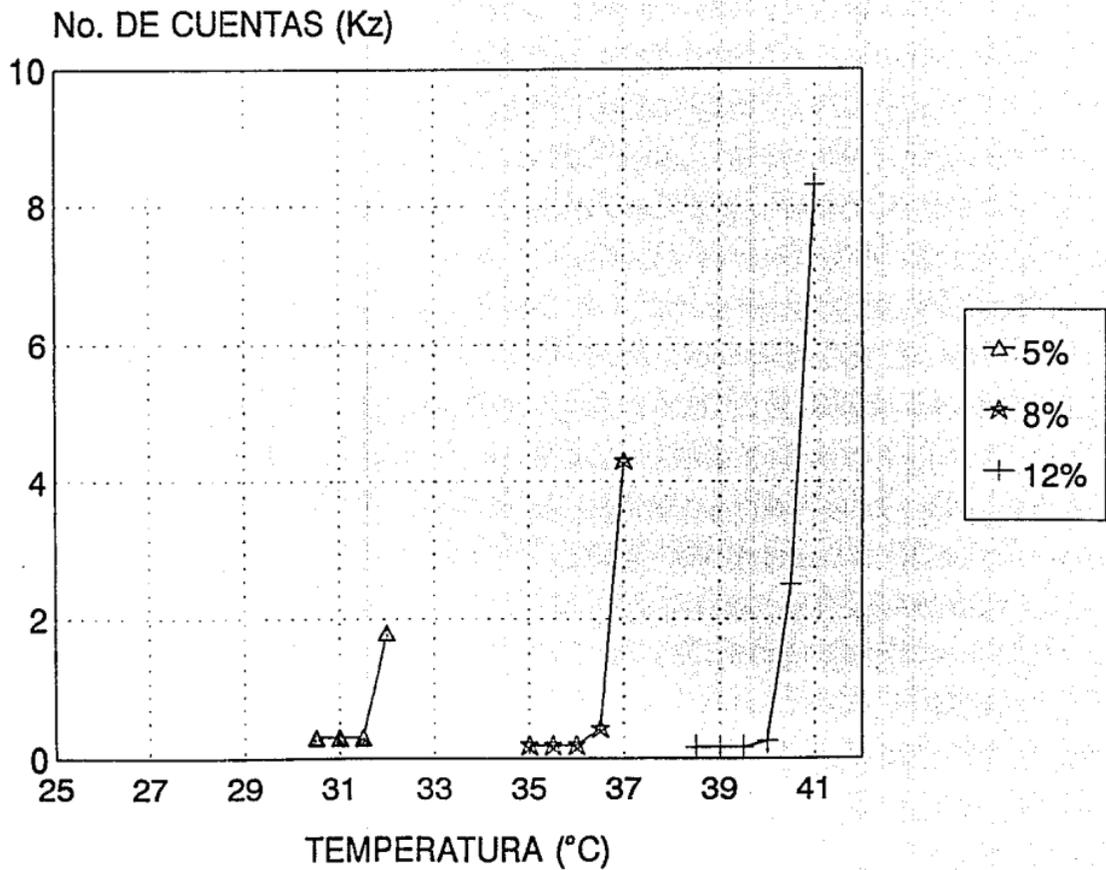
TABLA 4.7

Cabe señalar que, una vez que se definía la curva de correlación para una cierta concentración, el tamaño de estructura que se calculaba para temperaturas posteriores no variaba significativamente. Esto hacía suponer que el tamaño de los agregados se mantenía casi constante y lo que variaba era la cantidad de ellos, ya que la dispersión seguía aumentando.

Para cada una de las concentraciones de 2BE, en ambos casos (1% y 1.5% de HEE), se obtuvo además que conforme la temperatura aumentaba, el número de cuentas también. El aumento en el número de cuentas era un reflejo de que al aumentar la temperatura de la muestra, se iniciaba el proceso de opalescencia.

Como se pretendía determinar el inicio de la opalescencia del sistema, se graficó el número de cuentas contra temperatura para cada concentración y se eligió la temperatura en que el número de cuentas aumentaba por arriba del 100% de su valor inicial (ruido de fondo). El número inicial de cuentas asociadas al ruido del experimento era de 150 a 200 cuentas/Khz, aproximadamente.

En la tabla siguiente se muestran ejemplos del aumento de cuentas en función de la temperatura para las concentraciones de 5, 8 y 12 % de 2BE para 1% de HEE como impureza.



Temperatura (K)	Concentración 5X de 2DE	Concentración 8X de 2DE	Concentración 12X de 2DE
304.5	0.283		
305.0	1.844		
305.5	12.406		
306.0	31.276		
306.5			
307.0			
307.5			
308.0			
308.5			
309.0		0.171	
309.5		0.406	
310.0		4.314	
310.5		5.996	
311.0			
311.5			
312.0			
312.5			0.153
313.0			0.231
313.5			2.519
314.0			8.320

TABLA 4.8

Con este procedimiento se está eligiendo el punto en que la razón de Rayleigh aumenta considerablemente, ya que de acuerdo a la relación 2.93 la razón de Rayleigh está en función de la intensidad incidente y dispersada de la muestra. Ya que la intensidad del haz incidente se mantuvo constante para todas las mediciones, la razón de Rayleigh únicamente dependió de la intensidad dispersada por la muestra (a través del número de cuentas en este caso). Gráficamente, los puntos de la tabla 4.6 se muestran en la gráfica 4.1.

De esta forma, las temperaturas asociadas al aumento de la razón de Rayleigh para cada concentración, son:

1% HEE		1.5% HEE	
Concentración x 2BE	Temperatura (K) \pm 0.05	Concentración x 2BE	Temperatura (K) \pm 0.05
1	310.0	1	300.5
2	307.5	2	299.0
3	305.0	3	298.2
4	303.0	4	297.2
5	304.7	5	299.0
6	306.5	6	301.5
7	308.0	7	303.2
8	309.2	8	305.7
9	310.0	9	307.5
10	311.0	10	309.5
12	314.0	12	311.0

TABLA 4.9

Se hizo un experimento adicional para determinar si la muestras presentaban separación de fases. En éste, se utilizaron muestras de 1% y 1.5% de HEE con diferentes concentraciones de 2BE, a una sola fase todas ellas. Las muestras se colocaron en un baño de temperatura controlada a 42°C (temperatura a la cuál todas las muestras presentaban opalescencia marcada) y se dejaron ahí más de 24 horas. Al día siguiente, se encontró que todas las muestras estaban separadas en dos fases.

c) Discusión.

De los resultados anteriores, se pensó que la hipótesis inicial era cierta, es decir, que la opalescencia se debía a la presencia de agregados ó micelas en el sistema. Pero, por otra parte era extraño que los tamaños que se calcularon para las diferentes concentraciones no muestran una relación entre ellos, además de que eran muy grandes (un orden de magnitud mayor al que se esperaba) comparativamente con el tamaño de los pseudotensoactivos que se utilizaron.

La explicación que se dió para los tamaños anteriores, fué que

los agregados se agrupaban en arreglos conocidos como micelas hinchadas, que son de tamaños mayores a los convencionales (algunos cientos de angstroms).

La suposición anterior se apoyaba además en el hecho de que en trabajos anteriores [28], no se había visto separación de fase para concentraciones abajo de 8% de 2BE en las muestras al 1% de HEE.

Después del último experimento que se menciona en el que se ve la separación de fases, se puede ver con mayor claridad que lo que se veía como opalescencia de las muestras era la transición de fase del sistema y no la presencia de agregados macroscópicos como se suponía.

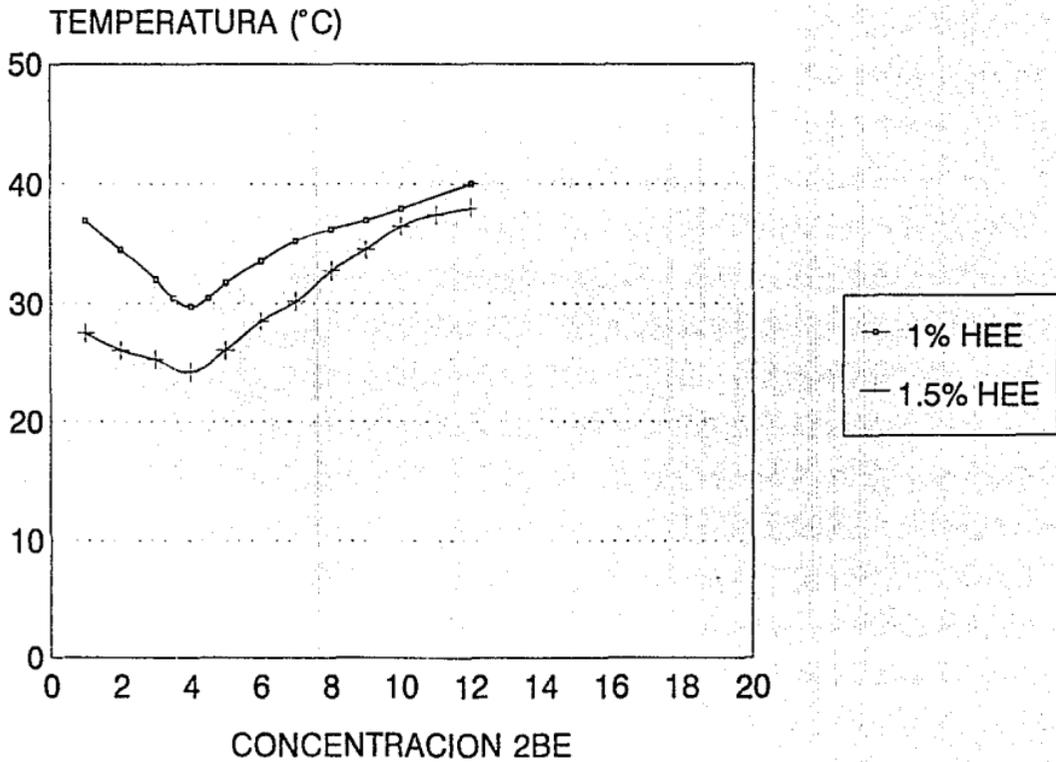
Las estructuras que se presentan en los resultados, son las pequeñas gotas que aparecen en una transición de fase producto de la nucleación del sistema [29,30]. En este caso, el tamaño de estas estructuras es del orden de magnitud del que se espera para un proceso de nucleación típico (décimas de micra), y la diversidad de tamaños se debe a que el sistema no lleva una secuencia de nucleación, sino que la formación de estas pequeñas gotitas es aleatoria [31].

Finalmente, se puede decir que lo que se encontró fué el diagrama de fase del sistema ternario.

De los resultados de la sección anterior y de acuerdo a lo que se ha expuesto en esta discusión, el diagrama de fase del sistema ternario a dos concentraciones diferentes de impureza de HEE y para un conjunto de concentraciones de 2BE se muestra en la gráfica 4.2.

Por otra parte, al aumentar la cantidad de impureza de la mezcla (1.5% HEE), la curva de transición del diagrama bajó en temperatura respecto a la otra (1% HEE). El resultado anterior era de esperarse, ya que a mayor concentración de HEE la mezcla tiende a parecerse a un diagrama binario de H_2O+HEE , que de acuerdo a trabajos previos [25], se encuentra por abajo de las curvas encontradas.

DIAGRAMA DE FASE



CAPITULO V

CONCLUSIONES

En este trabajo se cumplieron varios objetivos, entre ellos se revisó la teoría de un proceso de dispersión de luz utilizando teoría clásica de dispersión de luz y se asoció a un problema de fluctuaciones en un sistema líquido. Esto permitió encontrar el espectro de potencia de la luz dispersada, para un sistema de partículas suspendidas en un medio homogéneo, con el fin de asociar los resultados teóricos a un problema clásico experimental.

Por otra parte, las características del problema experimental nos llevaron a elegir la técnica de correlación de fotones para el análisis del experimento. Para ello, fué necesario conocer y manejar los dispositivos asociados al proceso de dispersión para esta técnica, tales como: láseres, detectores, correlador, reguladores de temperatura e instrumentación óptica en general (lentes, diafragmas, etc.).

El arreglo final experimental involucró además conocer algunos aspectos importantes de la técnica, como por ejemplo el área de coherencia, la cuál nos permite definir la precisión del experimento.

En cuanto a los resultados que se obtuvieron, la determinación del tamaño de las microesferas de latex nos proporcionó el error asociado a nuestro arreglo experimental, que de acuerdo a los valores que se muestran, cae en el 3%. Este dato nos da la confianza de que tanto la técnica como el dispositivo general funcionan adecuadamente, ya que se ha visto que los errores asociados a la técnica de dispersión de luz llegan hasta un 10% en precisión.

Posteriormente, una vez establecido el óptimo arreglo experimental, se procedió a aplicar la técnica de dispersión de luz

a un sistema más complejo, que fué la mezcla ternaria ($H_2O/2BE/HEE$) (Agua/2-Butoxietanol/Hexoxietoxietanol), con el fin de determinar la presencia de agregados en el sistema. Finalmente, lo que se encontró fué que la opalescencia que presentaban las mezclas no estaba relacionada con el inicio de algún proceso de formación micelar, sino que representaba una transición de fase del sistema.

Analizando las variaciones en la intensidad de la luz dispersada por la muestra fué posible, utilizando la razón de Rayleigh, determinar con una precisión del 6% la curva de transición de fase de la mezcla y además, se determinó el tamaño de las pequeñas gotitas producto de la nucleación en la transición.

Finalmente, se puede decir que las perspectivas a futuro para este trabajo siguen en la línea de encontrar formación de estructuras ó pseudomicelas en la región de coexistencia del sistema ternario, ya que los compuestos utilizados generan este tipo de arreglos. Por lo tanto, se plantea continuar la búsqueda de tales estructuras con la misma técnica de dispersión de luz, pero utilizando otra configuración experimental con la cuál se puedan encontrar estructuras del orden de decenas de angstroms.

APENDICE

El correlador proporciona el ajuste al logaritmo de la función de correlación de segundo orden menos 1, pero sabemos que si la distribución es gaussiana, se puede utilizar la ecuación de Siegert, de donde,

$$\ln(g^2(t) - 1) = \ln[C|g^{(1)}(t)|^2] = \ln C + 2\ln|g^{(1)}(t)| \quad 1$$

Sustituyendo el desarrollo de la expansión en cumulantes en el último término,

$$2\ln|g^{(1)}(t)| = 2(-\Gamma t + \frac{1}{2!} \frac{\mu_2}{\Gamma^2} (\Gamma t)^2 - \frac{1}{3!} \frac{\mu_3}{\Gamma^3} (\Gamma t)^3 + \dots) \quad 2$$

donde μ_2 y μ_3 son el segundo y tercer momento de la distribución, respectivamente.

Así,

$$\ln(g^2(t) - 1) = \ln C - 2\Gamma t + \frac{\mu_2}{\Gamma^2} (\Gamma t)^2 - \frac{1}{3} \frac{\mu_3}{\Gamma^3} (\Gamma t)^3 + \dots \quad 3$$

Sabemos que el correlador proporciona directamente la constante de decaimiento del espectro homodino, es decir $\tau_d = 2Dq^2$. Por otra parte, sabemos que el término lineal del desarrollo corresponde a la constante de decaimiento del experimento que está asociada al cumulante Γ .

De donde,

$$2Dq^2 = 2\Gamma \quad 4$$

Por lo tanto, el coeficiente de difusión se expresa finalmente como

$$D = \Gamma / q^2 \quad 5$$

BIBLIOGRAFIA

- 1 .- N.C.Ford Jr., Ligth Scattering Aparatus, Dynamic Light Scattering, Ed. by R. Pecora, Plenum Press, New York, (1985).
- 2 .- B.Chu, J.Chem.Edu., 45, 224, (1968).
- 3 .- B.J.Berne and R.Pecora, Dynamic Light Scattering, John Wiley and Sons, Inc, new York, (1976).
- 4 .- A.Leipertz., Int. J. Thermophysics, 9, 897, (1988).
- 5 .- H.Z.Cummins, F.D.Carlson, T.J.Herbert and G.Goods, Biophysical J., 9, 518, (1969).
- 6 .- J.D.Jackson, Classical Electrodynamics, John Wiley and Sons, Inc., New York, (1965).
- 7 .- D.A.McQuarrie, Statistical Mechanics, Harper and Row, New York, (1976).
- 8 .- R.Loudon, The quantum theory of light, Second Edition, Oxford University Press, (1991).
- 9 .- M.Bredov, V.Rumiantsev and I.Toptiguin, Electrodinamica clasica, Ed. Mir, (1985).
- 10.- L.Landau y E.Lifshitz, Mecánica y Electrodinámica: Curso abreviado de Física Teórica, Ed. Mir, (1979).
- 11.- H.Z.Cummins and H.L.Swinney, Prog. Optics, 8, 133, (1970).
- 12.- B.Chu, Laser Light Scattering, Academic Press, New York, (1974).
- 13.- M. Young, Optics and Laser, Springer series in optical science, Springer-Verlag, New York Heidelberg, Berlin-Tokio, Cap. 7, (1966).
- 14.- M.Corti, The Laser light Scattering Technique and its Application to Micellar Solutions; Physics of Amphiphiles: Micelles, Vesicles and Microemulsions, Ed. by V. Degiorgio and M. Corti, North Holland, Amsterdam, (1985).
- 15.- Model 186 and 168B, OEM and Scientific Ion lasers, Instruction manual; Spectra Physics, 1250 W. Widdlefield Road, Mountain View, CA 94039-7013, (1989).
- 16.- Instruction Manual, Thorn EMI Electron Tubes Limites, Bury Street, Ruislip, Middlesex HA4 7TA, England, (1986).

- 17.- (A/D) Photomultiplier Amplifier/ Discriminator Unit for single photoelectron mode type ALV-PM-PD, Instruction manual, ALV-Laser Vertriebsges.m.b.H., Robert-Bosch-Straße 9, D-63225 Langen/Hessen, Germany, (1992).
- 18.- ALV5000, Multi Tau Digital Correlator Instruction manual, ALV-Laser Vertriebsges.m.b.H., Robert-Bosch-Straße 9, D-63225 Langen/Hessen, Germany, (1992).
- 19.- W.Krahn, G.Schwelger and K.Lucas., J. Phys. Chem, 87, 4515, (1983).
- 20.- E.Hecht and A.Zajac, Óptica, Fondo Eduactivo Interamericano, 2a. Ed., (1986).
- 21.- M.Born and E.Wolf, Principles of Optics, Pergamon Press, New York, Six Ed., (1964).
- 22.- J.C.Brown, P.N.Pusey and R.Dietz., J. Chem. Phys. 62, 1136, (1975).
- 23.- D.E. Koppel, J. Chem. Phys., 57, 4814 (1972).
- 24.- R.R.Brunson and C.H.Byers, J.Chem.Eng., 34, 46, (1989).
- 25.- R.Castillo, H.Domínguez and M.Costas, J.Phys.Chem, 94, 8731 (1990).
- 26.- R.Castillo, C.Garza and J.Orozco, J.Phys.Chem., 96, 1475 (1992).
- 27.- F.Elizalde, J.Gracia and M. Costas, J.Phys.Chem., 92, 3565, (1988).
- 28.- L.M.Martínez, Tesis de Licenciatura "Efecto del HEE sobre la curva de coexistencia y las propiedades de superficie de la mezcla 2BE+agua", Facultad de Química, UNAM, (1992).
- 29.- C.M.Sorensen, Int. J. Thermophysics, 9, 5, (1988).
- 30.- M.C.Knobler, Dynamics of Phase transition, Memorias de la Cuarta Escuela Mexicana de Física Estadística, Coordinación de servicios editoriales, UNAM, (1987).
- 31.- J.S.Langer and A.J.Schwartz, Phys. Rev. A, 21, 948, (1980).