



Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Mat. Luis Manuel Rivera Gutiérrez

Ajuste paramétrico de un modelo de
esparcimiento coherente de luz a la
reflectancia óptica de una superficie plana
con partículas adsorbidas.

T E S I S

Que para obtener el título de:

Licenciado en Ciencias Físico Matemáticas.

P r e s e n t a:

Francisco Alarcón Oseguera

Asesores:

Dr. José Elías Pérez López
Dra. Mary Carmen Peña Gomar

Morelia Michoacán, Noviembre 2006

*A la memoria de mi tía
Sra. Herlinda Oseguera Delgado.*

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mis padres, a Lolita y a Pancho, por su apoyo incondicional, procurar por mi bienestar y sobre todo por su amor y cariño. A mis familiares, herman@s, prim@s, ti@s, etc. por su apoyo brindado.

A Elías y Mary Carmen, por su ayuda y asesoría de la tesis, además sus consejos, siempre muy valiosos.

Tanto el autor como sus asesores agradecemos al proyecto CONACYT No. 49482

Al laboratorio de polímeros del instituto de Física de la UASLP, a Ferdinando, Abi, Menchaca, Gerardo, Trejo, Mildred, Gaby, Javier, muy en especial a Lulú y a Paco por abrirme las puertas de su casa y por su valiosa amistad.

A Anita por su apoyo, por soportarme y comprenderme.

A los Chikwiboy (Ahtziri, Erick, Ivan, Javier, Juan Pablo, Marcos, Oliver, Pancho, Pedro...). A mis compañeros de la Facultad que también me apoyaron en algún momento, a mis amig@s fuera de la escuela (ustedes saben quienes son) particularmente a Anton Canedo por su invaluable amistad. A los profes del basket del CRUNVAQ por esos juegos de a cartón.

A la L.F.M Patricia Manríquez Zavala por su apoyo en mis viajes a SLP, al Dr. Mauricio Ortiz por prestarnos su PC.

Al L.F.M Luis Guillermo Ruiz Velásquez (Memo) por su gran ayuda con el Visual Basic.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por las becas recibidas y por haberme brindado una educación excelente. A la Facultad de Cs. Fisico Matemáticas “Mat. Luis Manuel Rivera Gutiérrez”, a mis profesores que me dieron las herramientas que hicieron posible ésta tesis.

RESUMEN

En este trabajo se presenta un método para describir y validar un modelo de esparcimiento coherente de la luz reflejada desde una monocapa de partículas pequeñas cuya superficie de cubierta es baja. Este modelo teórico es probado, ajustando los datos de un experimento diseñado. La metodología está justificada por el hecho de que toma en cuenta los errores experimentales de los datos, la calidad del ajuste se mide por medio de cantidades estadísticas, finalmente, permite un análisis cuidadoso de los parámetros ajustados y nos permite tener criterios para validar y predecir los límites del modelo teórico.

Esta metodología se aplica para analizar un modelo para la luz reflejada por partículas pequeñas de látex adsorbidas en una superficie plana. El modelo depende de: el índice de refracción del medio, el índice de refracción de las partículas, el tamaño de partícula, y la fracción de cubierta, que son identificados como los parámetros del modelo. Estos parámetros son ajustados buscando los valores estadísticos óptimos. El ajuste es, esencialmente un método de mínimos cuadrados que es resuelto por la técnica de Newton-Raphson, donde la matriz es invertida por descomposición en valores singulares. De este modo, se tiene un análisis cuidadoso de los parámetros ajustados al modelo y, además, es la base de la técnica de inversión para encontrar modelos consistentes.

ÍNDICE

DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTOS	ii
RESUMEN	iii
ÍNDICE	iv

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1

CAPÍTULO 2: MODELO TEÓRICO

4

2.1 Esparcimiento simple y esparcimiento múltiple.	4
2.2 Modelo de esparcimiento coherente de luz (CSM).	6
2.3 Teoría de Rayleigh-Gans (R-G).	15
2.4 Teoría de Mie.	17

CAPÍTULO 3: MODELADO DE DATOS

20

3.1 Ajuste de parámetros.	20
3.2 Distribución χ^2 .	21
3.3 Método de Newton-Raphson.	22
3.4 Descomposición en valores singulares (SVD).	29
3.5 Solución por descomposición en valores singulares.	35

CAPÍTULO 4: SIMULACIÓN

37

4.1 Simulación de la adsorción de partículas.	37
4.2 Simulación del error.	40
4.3 Análisis de datos simulados para el ajuste de parámetros (n_m, Θ).	44
4.4 Análisis de datos simulados para el ajuste de parámetros (a, Θ).	47

CAPÍTULO 5: ANÁLISIS DE DATOS EXPERIMENTALES	56
5.1 Análisis de datos para el ajuste de parámetros (n_m, Θ) .	56
5.2 Análisis de datos para el ajuste de parámetros (a, Θ) .	59
 CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES	 66
 APÉNDICE A: MATRIZ DE AMPLITUD DE ESPARCIMIENTO	 68
 APÉNDICE B: ÁREAS BAJO LA CURVA DE DISTRIBUCIÓN GAUSSIANA	 71
 REFERENCIAS:	 73

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

En las últimas dos décadas, se han publicado artículos relacionados a la reflectancia óptica de partículas esféricas adsorbidas en una interfase plana o diluidas en un medio, con objetivos variados, como el de comparar experimentos con teoría [1,2], evaluar la conveniencia de la reflectometría para estudiar a la partícula [3], encontrar modelos teóricos que describen el fenómeno físico [6] o estudiar alguna aplicación, como medir la reflectancia de capas de antígeno-anticuerpo [4].

El estudio de la adsorción de partículas en superficies es relevante en ciencia y tecnología de coloides y en biofísica. Un coloide, suspensión coloidal o dispersión coloidal es un sistema físico compuesto por dos fases una *continua*, normalmente fluida, y otra *dispersa* en forma de partículas, por lo general sólidas, de tamaño mesoscópico. Así, se trata de partículas que no son apreciables a simple vista, pero mucho más grandes que cualquier molécula. En particular, la comunidad científica define la escala mesoscópica como la situada entre unos 10 nanómetros y 10 micrómetros.

El nombre coloide fue introducido por el físico escocés Thomas Graham en 1861 y proviene de la raíz griega *kolas* que significa *que puede pegarse*. Este nombre hace referencia a una de las principales propiedades de los coloides: su tendencia espontánea a agregar o formar cúmulos. Aunque el coloide por excelencia es aquel en el que la fase continua es un líquido y la fase dispersa se compone de partículas sólidas, pueden encontrarse coloides cuyos componentes

se encuentran en otros estados de agregación como los aerosoles cuya fase continua o matriz es gas y su fase dispersa es sólida o los geles con matriz sólida y fase dispersa líquida.

Actualmente, y debido a sus aplicaciones industriales y biomédicas, el estudio de los coloides ha cobrado una gran importancia dentro de la química física y de la física aplicada. Así, numerosos grupos de investigación de todo el mundo se dedican al estudio de las propiedades ópticas, acústicas, de estabilidad y de su comportamiento frente a campos externos. Por lo general, el estudio de los coloides es experimental, aunque también se realizan grandes esfuerzos en los estudios teóricos, así como en desarrollo de simulaciones computarizadas de su comportamiento.

La adsorción de partículas en interfaces sólido-líquido se refiere a un proceso que conlleva a un incremento en la concentración de partículas en la región adyacente a la interfase sólida. En ausencia de reacciones químicas y de flujos convectivos, la adsorción es llevada a cabo por fuerzas de van der Waals y electrostáticas y es modulada por movimiento Browniano e interacciones hidrodinámicas. La adsorción de partículas depende de la concentración del bulto cerca de la superficie, la forma de las partículas y las fuerzas involucradas en la interacción entre las partículas y la superficie. Actualmente, la adsorción de partículas no puede ser descrita por una teoría general y es de hecho, un problema complejo [12].

En muchos experimentos de reflectometría de partículas adsorbidas en una superficie sólida, es muy difícil determinar ciertos parámetros tales como la fracción de recubrimiento [2] o el tamaño de partícula, a pesar de la reconocida aplicabilidad de la reflectometría como una herramienta sensible para estudiar fenómenos interfaciales; por tal motivo, uno de los objetivos de este trabajo es

determinar los parámetros de índice de refracción, fracción de recubrimiento y radio de la partícula a partir de los valores de intensidad de la reflectancia de estos sistemas. Para este propósito se usará el modelo teórico presentado en la referencia [2] y se compara con experimentos y con datos obtenidos por simulación, otros objetivos son los de observar la sensibilidad con la que se obtienen estos parámetros y encontrar los límites del modelo usando la teoría de Rayleigh-Gans.

El trabajo está organizado como sigue: primeramente se introduce el modelo teórico del esparcimiento coherente de luz (CSM) en la aproximación de Rayleigh-Gans (R-G) y teoría de Mie, se describe el método numérico para el análisis de datos, inicialmente con datos simulados, a fin de mostrar la bondad del método, y luego, se aplica el ajuste a datos experimentales. Finalmente, se presentan las conclusiones y algunas perspectivas del trabajo.

CAPÍTULO 2

MODELO TEÓRICO

En esta sección se explicará el fenómeno de esparcimiento de luz. Se mencionarán los principales modelos teóricos que modelan la interacción de la luz con un material. En particular, introducimos el modelo de esparcimiento coherente de luz con la aproximación de Rayleigh-Gans y se presentará la teoría de Mie de esparcimiento de luz debido a una esfera.

2.1 Esparcimiento simple y esparcimiento múltiple.

El esparcimiento (Scattering) es un proceso físico por medio del cual alguna forma de radiación, como la luz, sonido o partículas en movimiento, es forzada a desviarse de su trayectoria recta, por una o varias irregularidades localizadas en el medio en el cual se está propagando. El esparcimiento de un haz de radiación electromagnética es el proceso en el cual la energía del haz es absorbida y reemitida con un cambio de dirección, fase o longitud de onda. Toda radiación electromagnética está sujeta a esparcimiento por el medio (gas, líquido o sólido) a través del cual se esté propagando. Se denomina esparcimiento al cambio en la distribución espacial de un haz de radiación cuando interacciona con la superficie de un medio no homogéneo. Dicho proceso no cambia la longitud de onda de la radiación y es aquí donde radica la diferencia con el fenómeno de dispersión (Dispersion). La dispersión es un fenómeno que causa la separación de una onda en sus componentes espectrales con diferentes longitudes de onda, la dispersión debida al material es la que ocurre como respuesta del material a la frecuencia de la onda, por ejemplo,

cuando se hace incidir luz blanca a un prisma, ésta se separa en sus diferentes longitudes de onda visibles, obsérvese la Fig. 1(a).

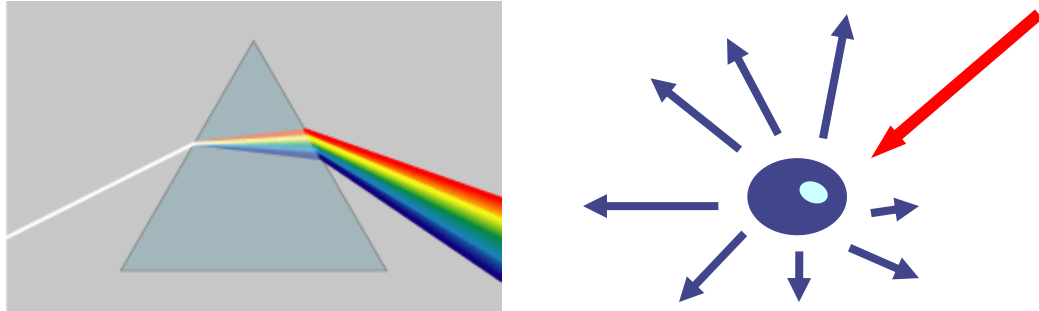


Figura 1. (a) *Dispersión de un haz de luz en un prisma;* (b) *Esparcimiento Simple.*

Los sistemas heterogéneos que pueden causar esparcimiento, son aquellos que contienen elementos que esparcen la luz llamados esparcidores o centros de esparcimiento, los cuales son muy variados, algunos de estos pueden ser: burbujas en un medio líquido, las gotas en superficies o en el ambiente, fluctuaciones de densidad en fluidos compuestos, los defectos en sólidos cristalinos, las aspereza de la superficie de sólidos, células en organismos vistos al microscopio, y fibras tejidas en la ropa. Típicamente, el esparcimiento es acompañado por la absorción de luz, ambas restan energía del haz de luz que atraviesa el medio: el haz es por lo tanto atenuado. Esta atenuación define la extinción como [5]:

$$\text{Extinción} = \text{esparcimiento} + \text{absorción}.$$

Cuando la radiación es esparcida solamente por un centro de esparcimiento localizable, se llama esparcimiento simple como se muestra en la Fig. 1(b), pero es muy común que los centros de esparcimiento se encuentren lo suficientemente juntos para que la luz que interactúa con un esparcidor interactúe con los otros que están a su alrededor, en esos casos la radiación se esparce muchas veces como se muestra en la Fig. 2, a esto se le conoce como esparcimiento múltiple.

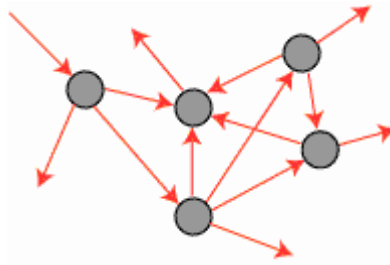


Figura 2. Esparcimiento Múltiple.

El papel de la ciencia por medio del modelo científico es dar una explicación formal a los fenómenos de la naturaleza. El fenómeno de la interacción de la luz con la materia no es un problema trivial y requiere de modelos teóricos formales sustentados experimentalmente. A continuación se mencionan los principales modelos teóricos que explican diferentes casos.

2.2 Modelo de esparcimiento coherente de luz (CSM).

Cuando una suspensión coloidal “se ve” turbia, además de luz coherente que se transmite en el sistema con una dirección preferente, existe luz esparcida en todas direcciones, a la cual se le denomina luz difusa. El esparcimiento coherente de luz toma en cuenta a la luz que es esparcida por centros esparcidores en un material en la dirección de propagación. En la Fig. 3 se muestra un esquema que clarifica la definición.

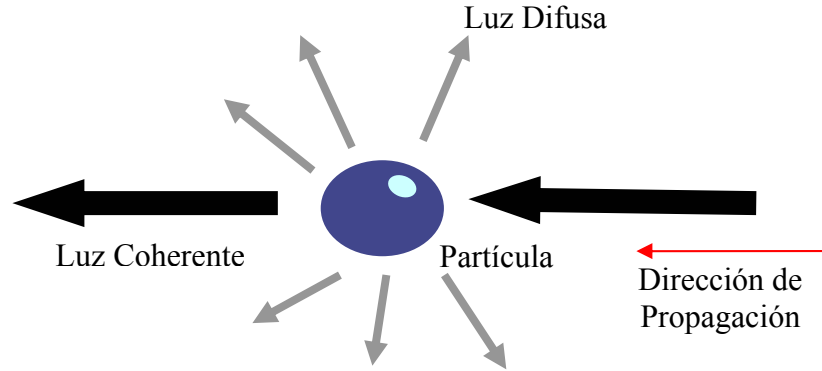


Figura 3. El rayo negro hacia dentro de la partícula representa la luz incidente, los rayos grises representan el esparcimiento incoherente o luz difusa y el rayo negro hacia afuera es el promedio del esparcimiento coherente o luz coherente.

En la Ref. [6] se trató la reflexión y transmisión coherente de luz de una muestra diluida lo suficiente para que existe esparcimiento múltiple, con partículas esféricas idénticas de radio a , cuyos centros son localizados al azar dentro de una película de espesor d . La geometría considerada es mostrada en la fig. 4.

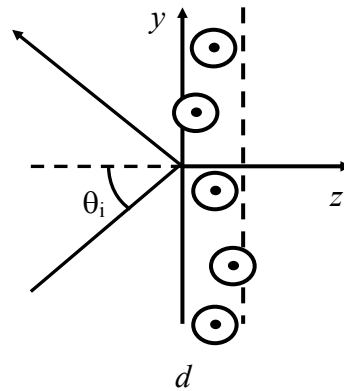


Figura 4. Esquema óptico de la reflexión y transmisión coherente de una onda plana desde una película delgada de un sistema partículas esféricas diluidas localizadas al azar.

Supóngase una onda plana incidente, $E_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \hat{\mathbf{e}}_i$. Las ondas esparcidas coherentemente hacia la derecha y hacia la izquierda de la película son ondas

planas, $E_s^+ \exp(i\mathbf{k}^i \cdot \mathbf{r}) \hat{\mathbf{e}}_i$ y $E_s^- \exp(i\mathbf{k}^r \cdot \mathbf{r}) \hat{\mathbf{e}}_r$ respectivamente. En la aproximación de esparcimiento simple, e ignorando cualquier correlación de la posición de partículas, las amplitudes E_s^+ y E_s^- serían entonces,

$$E_s^+ = -E_0 \frac{\alpha}{\cos \theta_i} S(0) \quad (1)$$

y

$$E_s^- = -E_0 \frac{\alpha}{\cos \theta_i} \frac{\sin(k_z^i d)}{dk_z^i} S_n(\pi - 2\theta_i), \quad (2)$$

donde,

$$\alpha = kd \left(\frac{3f}{2x^3} \right),$$

$$k_z^i = k \cos \theta_i,$$

n es 1 o 2 para la polarización TE o TM, respectivamente, $S_1(\theta)$ y $S_2(\theta)$ son elementos distintos de cero de la matriz de amplitudes de esparcimiento [7], $S_1(\theta = 0) = S_2(\theta = 0) \equiv S(0)$, en el apéndice A se explica a detalle la matriz de amplitudes de esparcimiento para el caso de esferas, f es el fracción de volumen ocupado por las esferas, el θ_i es el ángulo de incidencia, k es el número de onda en el medio donde se encuentran las esferas, el cual tendrá un índice de refracción n_m , y $x = ka$ dónde a es el radio de las partículas.

La Fig. 5 se muestran los esquemas de los dos tipos de polarización TE y TM. La polarización TE es el caso cuando el campo $\mathbf{E}$ es perpendicular al plano de incidencia y TM es el caso cuando $\mathbf{E}$ es paralelo.

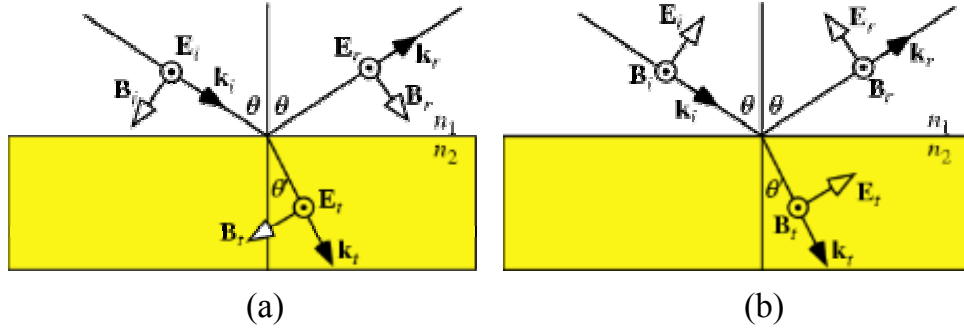


Figura 5. (a) Onda incidente cuya polarización es TE, (b) Onda incidente cuya polarización es TM.

Los coeficientes de reflexión y transmisión coherente de una película de partículas puestas al azar de espesor $d \ll 1/k$ son dadas por las siguientes expresiones:

$$t_s = 1 - \frac{\alpha}{\cos \theta_i} S(0) \quad (3)$$

y

$$r_s = -\frac{\alpha}{\cos \theta_i} S_n(\pi - 2\theta_i). \quad (4)$$

La derivación que lleva a las ecuaciones (3) y (4) parte del hecho de que el centro de las esferas esta contenido dentro de una película entre $z = 0$ y $z = d$. Esto significa que la mitad de una esfera puede estar fuera de la película. Entonces, para obtener los coeficientes de reflexión y de transmisión de la onda coherente de una monocapa de partículas a partir de las expresiones anteriores, se procede de la manera siguiente.

Considere N partículas dentro de una “película” de volumen Ad donde A es el área de la película en el plano x - y y d es el espesor de la película a lo largo del eje z , como se muestra en la Fig. 6, recordando que

$$f = \left(\frac{N}{V} \right) \left(\frac{4}{3} \pi a^3 \right),$$

tenemos que

$$\alpha \equiv \frac{3}{2} \frac{f}{x^3} kd = \frac{2\Theta}{x^2}, \quad (5)$$

donde

$$\Theta = (N/A) \pi a^2,$$

dado que el lado derecho de la Ec. (5) no depende de d , podemos tomar los límites $d \rightarrow 0$ y $N, A \rightarrow \infty$ manteniendo la densidad superficial $N / A \equiv \rho_s$ constante. En éste límite, Θ es la fracción de recubrimiento de la superficie y el plano que pasa a través del centro de todas las partículas contenidas en la (parcialmente cubierta) monocapa es el plano $z = 0$. El cual puede llamarse plano de la monocapa.

Se propone ahora una aproximación que incluye, los efectos de esparcimiento múltiple entre las partículas, considerando que el campo que dirige el proceso de esparcimiento es la onda transmitida en lugar de la onda incidente. Entonces, se tiene que

$$t_s E^i = E^i - \frac{\alpha S(0)}{\cos \theta_i} t_s E^i, \quad (6)$$

$$r_s E^i = - \frac{\alpha S_n(\pi - 2\theta_i)}{\cos \theta_i} t_s E^i. \quad (7)$$

Resolviendo éste par de ecuaciones, se obtienen los coeficientes de la transmisión y de la reflexión para la onda coherente:

$$t_s = \frac{\cos \theta_i}{\cos \theta_i + \alpha S(0)}, \quad (8)$$

$$r_s = -\frac{\alpha S_n(\pi - 2\theta_i)}{\cos \theta_i + \alpha S(0)}, \quad (9)$$

Note que mientras la superficie de recubrimiento de las esferas sea pequeña, esto es, $\theta \ll 1$, uno puede esperar que las fórmulas anteriores proporcionen una buena aproximación en cualquier ángulo de incidencia. Ahora, si asumimos que el plano de la monocapa está en $z = z_0$, entonces el coeficiente de la reflexión es multiplicado por la fase, es decir, $\exp(2ik_z^i z_0)$.

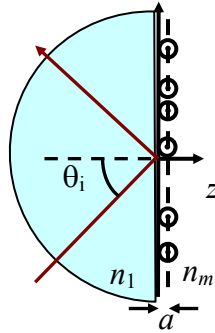


Figura 6. Configuración para medir la reflectancia de una fracción de una monocapa de partículas adsorbida en vidrio con geometría semicilíndrica.

Considerando el caso de interés de éste trabajo, dónde la base de una lente de vidrio de índice de refracción n_l coincide con el plano $z = 0$ y se sumerge en una matriz de índice de refracción n_m . Entonces, supóngase que una monocapa de partículas esféricas de radio a esta adsorbida sobre el vidrio, como se observa en la Fig. 6. El plano de la monocapa, como está definido anteriormente, está

ahora en $z = a$. Si una onda plana incide del lado del vidrio a la interfase en un ángulo θ_i (desde la normal), una onda plana será transmitida fuera del vidrio dentro de la matriz de índice n_m , formando un ángulo θ_m . Ambos ángulos están relacionados a través de la ley de Snell,

$$n_1 \sin \theta_i = n_m \sin \theta_m .$$

La onda transmitida se refleja atrás y adelante entre la monocapa y la base del vidrio; así la onda coherente reflejada de la base del vidrio contiene la superposición de todas las ondas coherentes reflejadas de la monocapa y transmitidas al interior del vidrio. Esto es análogo a las reflexiones múltiples dentro de una película homogénea entre dos medios homogéneos. El coeficiente de reflexión compuesto resultante para la onda coherente es entonces

$$r_{CSM} = \frac{r_{12}(\theta_i) + r_s(\theta_m)}{1 + r_{12}(\theta_i)r_s(\theta_m)}, \quad (10)$$

donde r_{12} es el coeficiente de reflexión de Fresnel entre el prisma y el medio de la matriz sin las partículas. Para polarización TM r_{12} se expresa

$$r_{12} = \frac{n_t \cos \theta_i - n_i \cos \theta_t}{n_t \cos \theta_i + n_i \cos \theta_t}$$

y r_s esta dado por

$$r_s(\theta_m) = -\frac{\alpha S_n(\pi - 2\theta_m)}{\cos \theta_m + \alpha S(0)} \exp(2ik_z^m a), \quad (11)$$

con

$$k_z^m = k_0 n_m \cos \theta_m = k_0 \sqrt{n_m^2 - n_1^2 \sin^2 \theta_m},$$

$S(0)$ y $S_n(\pi - 2\theta_m)$ son evaluados para las partículas rodeadas por el líquido de índice de refracción n_m , y por la ley de Snell

$$\theta_m = \sin^{-1} \left[(n_1/n_m) \sin \theta_i \right].$$

Así, la Ec. (10) es el coeficiente de reflexión de una onda plana para la interfase vidrio-líquido cuando una fracción de una monocapa es adsorbida sobre esta, en la interfase líquida. Cuando el ángulo de incidencia es mayor que el ángulo crítico θ_c de la interfase vidrio-líquido, es decir, $\theta_i > \theta_c$ donde por ley de Snell,

$$\theta_c = \sin^{-1} [n_m/n_1],$$

θ_m se vuelve complejo. Entonces, el campo promedio que excita a las partículas es de hecho, una onda evanescente, pero esto no plantea algún problema en la formulación con los elementos de la matriz de amplitudes de esparcimiento ya que matemáticamente se mantiene válida para un campo con vector de onda complejo.

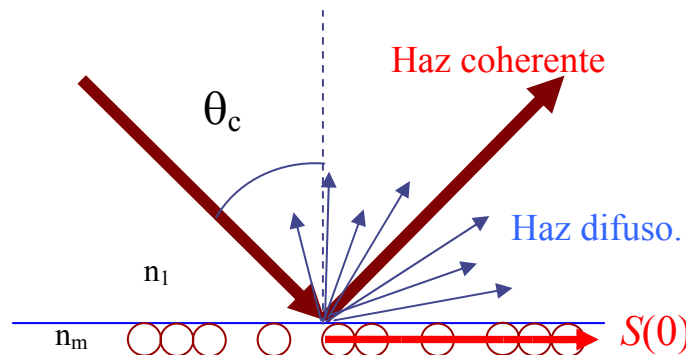


Figura 7. Esquema en el ángulo crítico, la parte coherente de la luz reflejada es el promedio de la parte coherente de cada partícula y $S(0)$ es la amplitud de esparcimiento en $\theta_m = \pi/2$. n_1 es el índice de refracción del vidrio y n_m el del medio donde se encuentran las partículas.

Por otro lado, en el experimento uno no está usando una onda plana. En cambio, se usa un haz gaussiano bien colimado. La reflectancia de un haz Gaussiano puede calcularse a partir del coeficiente de reflexión de una onda plana, r_s , como[8]

$$R(\theta_i) = \frac{\omega_0 k_1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\pi/2} |r_s(\theta)|^2 \exp\left[-\frac{(\omega_0 k_1)^2}{2} (\theta - \theta_i)^2\right] d\theta, \quad (12)$$

donde ω_0 es el radio de la parte transversal del haz, y k_1 es el número de onda de la luz en el medio incidente (en éste caso el vidrio). Para un haz bien colimado, los límites de ésta integral pueden extenderse a $\pm\infty$ con errores despreciables. El efecto de un ω_0 finito es más fuerte donde la derivada de $|r_s(\theta)|^2$ es grande. En general, esto es cerca del ángulo crítico entre el vidrio y el medio externo. Experimentalmente se usó una lente semi-cilíndrica de vidrio. El haz del láser es enfocado en la entrada del vidrio debido a la curvatura de su superficie. Entonces la sección transversal del haz del láser es elíptica realmente. El valor de ω_0 que debe usarse en la Ec. (12) es el semi-eje de la elipse a lo largo del plano de incidencia. De las consideraciones geométricas nosotros podemos aproximar ω_0 dentro del prisma como $\sim \lambda n_1 Y / \pi \omega_0^{out}$ dónde Y es el radio de la lente semi-cilíndrica y ω_0^{out} es el radio del haz fuera de la lente. Experimentalmente ω_0 es más pequeño que ω_0^{out} , lo cual significa que el haz del láser es menos colimado, así que, la Ec. (12) se vuelve esencial para calcular la reflectancia con precisión y el análisis de datos.

2.3 Teoría de Rayleigh-Gans (R-G).

Es frecuente, sobre todo en el laboratorio encontrarse con problemas de esparcimiento, en los cuales las partículas están suspendidas en un medio con propiedades ópticas similares. Si las partículas no son muy grandes, es posible obtener expresiones aproximadas relativamente simples para los elementos de la matriz de esparcimiento. Expresiones que son válidas para partículas de forma arbitraria, dentro de los límites de esta aproximación.

Las condiciones para que la aproximación de R-G sea válida son

$$|m - 1| \ll 1,$$
$$kd|m - 1| \ll 1,$$

donde d es una dimensión lineal característica de la partícula, m es su índice de refracción complejo relativo al medio circundante y k es el número de onda [7].

El trabajo se limitará a considerar partículas pequeñas en donde la aproximación de Rayleigh-Gans es válida para representar el esparcimiento de las partículas.

La teoría de R-G se une con el CSM a través de los elementos de la matriz de amplitud de esparcimiento, ya que para R-G S_1 y S_2 tienen valores específicos

$$S_1 = -\frac{ik^3}{2\pi}(m-1)\nu f(\theta, \phi), \quad (13)$$

$$S_2 = -\frac{ik^3}{2\pi}(m-1)\nu f(\theta, \phi) \cos \theta. \quad (14)$$

En las Ecs. (13) y (14) m es el índice de refracción relativo a la partícula, esto es, m es el cociente n_p/n_m donde, n_p es el índice de la partícula y n_m el índice del medio, ν es el volumen de la partícula y $f(\theta, \phi)$ es el factor de forma dado por

$$f(\theta, \phi) = \frac{1}{\nu} \int_{\nu} e^{i\delta} d\nu, \quad (15)$$

éste factor f tiene que ver con la geometría del esparcidor, de tal manera que, para una partícula de estructura o forma arbitraria puede ser calculado por integración numérica de la Ec. (15). Sin embargo, para ciertas formas geométricas, es posible obtener expresiones analíticas para f [7]. Tal es el caso de las partículas de látex que se pueden aproximar a esferas homogéneas quedando entonces que

$$f(\theta) = \frac{3}{u^3} (\text{sen } u - u \cos u),$$

donde

$$u = 2x \sin \frac{\theta}{2}.$$

2.4 Teoría de Mie.

En contraste con R-G, la aproximación de Mie abarca esferas de tamaño arbitrario, pero se complica con partículas que no son esféricas. Considerando que las matemáticas de la teoría de Mie son de alguna manera voluminosas, a pesar de que son sencillas. La física de la interacción de una onda electromagnética con una esfera es extremadamente complicada [7].

El primer paso para calcular las amplitudes de esparcimiento en la aproximación de Mie es obtener los coeficientes de esparcimiento a_n y b_n .

En términos de las funciones de Riccati-Bessel y tomando en cuenta que la permeabilidad de la partícula y la del medio circundante es la misma, se tiene

$$a_n = \frac{m\psi_n(mx)\psi'_n(x) - \psi_n(x)\psi'_n(mx)}{m\psi_n(mx)\xi'_n(x) - \xi_n(x)\psi'_n(mx)}, \quad (16)$$

$$b_n = \frac{\psi_n(mx)\psi'_n(x) - m\psi_n(x)\psi'_n(mx)}{\psi_n(mx)\xi'_n(x) - m\xi_n(x)\psi'_n(mx)}, \quad (17)$$

donde la prima indica diferenciación con respecto al argumento del paréntesis; el parámetro de tamaño x y el índice de refracción relativo m son

$$x = k_m a = \frac{2\pi n_m a}{\lambda}, \quad m = \frac{k_1}{k_m} = \frac{n_1}{n_m},$$

n_l y n_m son los índices de refracción de la partícula y del medio, respectivamente. Note que a_n y b_n son cero cuando m es cercano a uno; esto es, cuando la partícula desaparece, así que no hay campo esparcido.

El segundo paso es definir las funciones dependientes del ángulo π_n y τ_n

$$\pi_n \equiv \frac{P_n^1}{\sin\theta}, \quad \tau_n \equiv \frac{dP_n^1}{d\theta}, \quad (18)$$

donde

$$P_n^1 = -\frac{dP_n}{d\theta},$$

con P_n el polinomio de Legendre.

Teniendo (16), (17) y (18) se sigue que las amplitudes de esparcimiento para la teoría de Mie son

$$S_1 = \sum_n \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \pi_n + b_n \tau_n), \quad (19)$$

$$S_2 = \sum_n \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \tau_n + b_n \pi_n). \quad (20)$$

Sumario

En este capítulo se presentó la teoría de esparcimiento para esferas adsorbidas en una superficie. El esparcimiento de una esfera está descrito, en

forma general, por la teoría de Mie y en el caso de partículas pequeñas y bajo contraste por la aproximación de Rayleigh-Gans.

CAPÍTULO 3

MODELADO DE DATOS

Este capítulo describe la forma en como se ajustan los parámetros del modelo, se explica de manera detallada la definición de la distribución ji-cuadrada y el proceso para encontrar los parámetros a partir de las derivadas de ésta.

3.1 Ajuste de parámetros.

Dado un conjunto de observaciones, uno desea implicar algo a partir de los datos ajustándolos a un “modelo” que depende de parámetros ajustables regulables, como en el caso de la fracción de recubrimiento en la referencia [1]. A veces el modelo simplemente es una clase conveniente de funciones, como polinomios o Gaussianas, y el ajuste proporciona los coeficientes apropiados. Otras veces, los parámetros del modelo, vienen de alguna teoría subyacente que se supone que los datos satisfacen; por ejemplo los coeficientes de ecuaciones de la proporción en una red compleja de reacciones químicas, o elementos orbitales de una estrella binaria.

La aproximación normalmente es la misma en todos los casos. Se escoge o diseña una función mérito, esta mide que tan de acuerdo están los datos y el modelo con una opción particular de parámetros [9].

Hay temas importantes que van más allá de encontrar el mejor ajuste de parámetros. Los datos generalmente no son exactos. Están conforme a los

errores de medida (llamado ruido en el contexto de procesamiento de señales). Así que típicamente, los datos nunca se ajustan exactamente al modelo que se está usando, incluso cuando el modelo es correcto. Se necesitan los medios para calcular si el modelo es o no el apropiado, es decir, probar la calidad del ajuste con alguno medio estadístico útil. También se necesita saber la precisión con la cual están determinados los parámetros a partir de los datos. En otras palabras, se necesita saber los errores probables del mejor ajuste de parámetros.

Finalmente, es común descubrir en el ajuste de datos que la función mérito no es única, es decir, que no tiene un solo mínimo. Este tipo de problemas son difícil de resolver y en general se requieren otros criterios adicionales (como conservación de masa o energía) para escoger la solución más cercana al problema [9].

3.2 Distribución χ^2 .

La distribución χ^2 [3, 4,10], está definida a partir de los parámetros del modelo y los datos experimentales, por lo tanto juega un papel vital en la inferencia estadística y la prueba de hipótesis [11], esta distribución será nuestra función mérito y se dice que es óptima cuando vale uno o se aproxima a uno, que es un mínimo de la función. Por definición,

$$\chi^2 \equiv \frac{1}{\nu} \sum_{i=1}^N \left(\frac{y_i - y(x_i; a_1 \dots a_M)}{\sigma_i} \right)^2, \quad (21)$$

donde ν representa los grados de libertad del ajuste $\nu = N - M$ (definida como la cantidad de datos (N) analizados menos la cantidad de parámetros (M))

ajustados), σ_i es la desviación estándar que está relacionado con el valor experimental de las medidas, y_i es el valor experimental en x_i , y es el valor teórico calculado en x_i , el cual depende de los parámetros $a_1...a_M$, estos son los parámetros que se van a ajustar. Para encontrar los parámetros óptimos se procede a la minimización de la Eq. (21) obteniéndose a partir de la derivada de esta función con respecto a los parámetros, dada por

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial a_k} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{y_i - y(x_i)}{\sigma_i^2} \right) \left(\frac{\partial y(x_i; \dots a_k \dots)}{\partial a_k} \right) = 0 \text{ con } k = 1, \dots, M, \quad (22)$$

que nos produce un conjunto de M ecuaciones no lineales para las M a_k 's desconocidas las cuales son resueltas de manera numérica.

Por la construcción que tiene la función χ^2 se puede implicar que la mejor aproximación se encuentra cuando χ^2 es cercano a la unidad, éste valor se encuentra cuando la diferencia entre el valor teórico y el experimental es muy cercano a cero y la varianza σ_i es muy pequeña.

3.3 Método de Newton-Raphson.

A fin de mostrar como resolver un conjunto de ecuaciones algebraicas consideremos, primeramente, el caso,

$$\begin{aligned} f(x, y) &= 0 \\ g(x, y) &= 0, \end{aligned} \quad (23)$$

f y g son dos funciones arbitrarias, las cuales tienen líneas de contorno igual a cero que dividen respectivamente, el plano (x,y) en regiones donde las funciones son positivas o negativas. Estas fronteras de valor cero son importantes ya que la solución que se busca son esos puntos (si los hay) que son ceros en ambas funciones, como se puede observar en la Fig. 8. Desafortunadamente, f y g no tienen, en general, alguna relación entre ellas. De manera que, para encontrar estos puntos en común, que de hecho son la soluciones a la Ec. (23), se tiene que evaluar todos los contornos de valor cero de ambas funciones.

El método de Newton-Raphson nos permite encontrar las raíces del sistema de ecuaciones a partir de una primera aproximación. El método multidimensional de encontrar raíces más simple [9]. Este método da una muy buena eficiencia de convergencia a una raíz, si se da una primera aproximación buena. También puede fallar la convergencia, siendo éste, un indicio de que su primera aproximación no está cerca de alguna raíz.

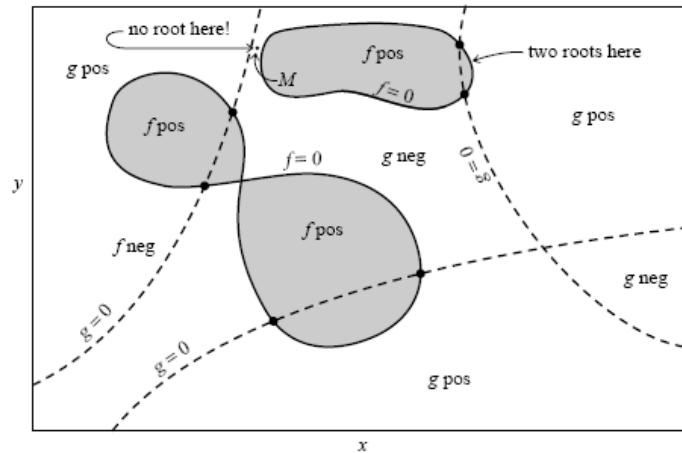


Figura 8. Solución de dos ecuaciones no lineales de dos incógnitas. Las curvas sólidas se refieren a $f(x,y)$, las punteadas a $g(x,y)$. Cada ecuación divide al plano (x,y) regiones positivas y negativas rodeadas por curvas de valor cero. Las soluciones deseadas son las intersecciones de estas curvas no relacionadas. El número de soluciones es desconocido a priori.

Newton-Raphson se distingue de otros métodos por el hecho de que requiere la evaluación de la función y de su derivada, en puntos arbitrarios. Para el caso en el que se busca una raíz de una sola función, la formula de Newton-Raphson consiste geométricamente, en la extensión de la línea tangente en el punto x_i hasta el cruce con la recta de las abscisas, así se obtiene la siguiente aproximación x_{i+1} como se muestra en la Fig. 9.

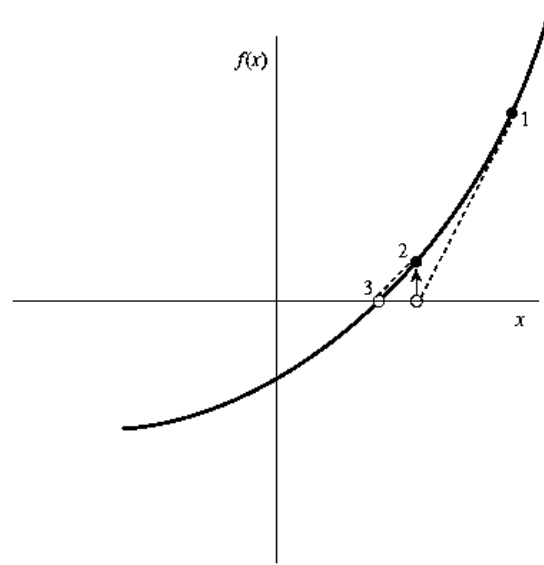


Figura 9. El método de Newton-Raphson extrapola la derivada local para encontrar la siguiente aproximación de la raíz. En este ejemplo funciona bien y converge cuadráticamente.

Algebraicamente, el método se deriva de la expansión en serie de Taylor de la función en la vecindad de un punto,

$$f(x + \delta) \approx f(x) + f'(x)\delta + \frac{f''(x)}{2}\delta^2 + \dots \quad (24)$$

para valores suficientemente pequeños de δ , siendo f una función suave y tomando un orden lineal, se tiene que, si $f(x + \delta) = 0$ implica que

$$\delta = -\frac{f(x)}{f'(x)}. \quad (25)$$

Mas adelante en esta sección se verá que Newton-Raphson se generaliza fácilmente a muchas dimensiones.

Lejos de una raíz, Newton-Raphson puede dar ciertos problemas, por ejemplo, la primera aproximación puede estar tan lejos de la raíz verdadera que logra encontrar un máximo o mínimo local de la función. Esto puede ser la muerte para el método como en la Fig. 10, ya que si una iteración esté cercana a un valor extremo local, tanto que su derivada es muy cercana a cero, entonces la probabilidad de que Newton-Raphson encuentra una raíz será muy pequeña.

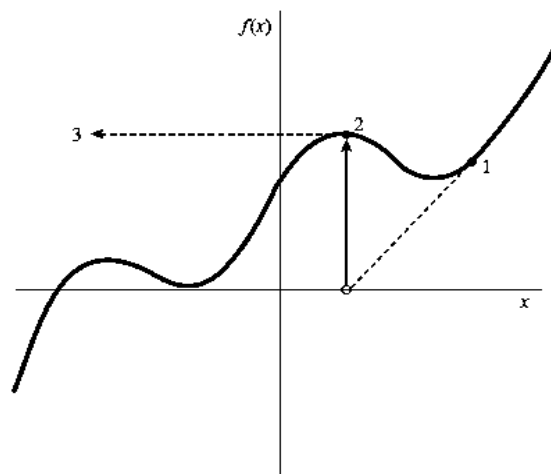


Figura 10. Desafortunadamente los casos donde el método de Newton-Raphson se encuentra con un extremo local no convergen a una raíz.

Como todas las herramientas poderosas, Newton-Raphson puede no ser útil en algunas circunstancias inapropiadas. La Fig. 11 muestra otra posible patología.

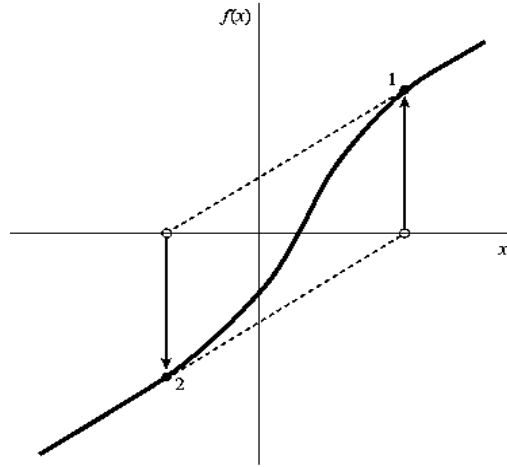


Figura 11. Caso desafortunado donde el método de Newton-Raphson entra a un ciclo no convergente. Este comportamiento es encontrado regularmente cuando f es obtenido, toda o en parte, por una tabla de interpolación. Con una mejor primera aproximación, el método puede tener éxito.

Pero, ¿Por qué se dice que Newton-Raphson es poderoso? La respuesta radica en su rango de convergencia; dentro de una pequeña distancia ε de x la función y su derivada son aproximadamente:

$$f(x + \varepsilon) = f(x) + \varepsilon f'(x) + \varepsilon^2 \frac{f''(x)}{2} + \dots, \quad (26)$$

$$f'(x + \varepsilon) = f'(x) + \varepsilon f''(x) + \dots,$$

Por la formula de Newton-Raphson,

$$x_{i+1} = x_i - \frac{f(x_i)}{f'(x_i)}, \quad (27)$$

así que

$$\varepsilon_{i+1} = \varepsilon_i - \frac{f(x_i)}{f'(x_i)}. \quad (28)$$

Cuando una aproximación a la raíz x_i difiere de la verdadera raíz por ε_i , se puede usar la Ec. (26) para expresar $f(x_i)$, $f'(x_i)$ en la Ec. (27) en términos de ε_i y sus propias derivadas. El resultado es una relación de recurrencia para las desviaciones de las soluciones aproximadas, donde

$$\varepsilon_{i+1} = -\varepsilon_i^2 \frac{f''(x)}{2f'(x)}. \quad (29)$$

La Ec. 29 dice que Newton-Raphson converge cuadráticamente porque, cerca de una raíz, el número de dígitos significativos son aproximadamente dobles en cada paso. Esta propiedad de convergencia tan fuerte hace de Newton-Raphson el método favorito para cualquier función cuya derivada pueda ser evaluada eficientemente, que sea continua y diferente de cero en la vecindad de una raíz.

Para varias variables, dadas N funciones iguales a cero, involucrando x_i variables, con $i = 1, 2, \dots, N$:

$$F_i(x_1, x_2, \dots, x_N) = 0, \text{ donde } i = 1, \dots, N. \quad (30)$$

Sea $\vec{x}$ la notación para el vector cuyas entradas son x_i y $\vec{F}$ el vector cuyas entradas son las funciones F_i . En la vecindad de $\vec{x}$, cada una de las funciones F_i puede ser expandida en serie de Taylor, como

$$F_i(\vec{x} + \delta\vec{x}) = F_i(\vec{x}) + \sum_{j=1}^N \frac{dF_i}{dx_j} \delta x_j + O(\delta|\vec{x}|^2). \quad (31)$$

La matriz de las derivadas parciales que aparecen en la Ec. (31) es la matriz Jacobiana **J**:

$$J_{ij} \equiv \frac{\partial F_i}{\partial x_j}. \quad (32)$$

En notación matricial, la Ec. 31 es

$$\vec{F}(\vec{x} + \delta\vec{x}) = \vec{F}(\vec{x}) + \mathbf{J} \cdot \delta\vec{x} + \mathbf{O}(\delta|\vec{x}|^2). \quad (33)$$

Considerando que los términos de orden $\delta|\vec{x}|^2$ y mayores son muy pequeños y haciendo $\vec{F}(\vec{x} + \delta\vec{x}) = 0$, se obtiene un conjunto de ecuaciones lineales para los pasos o correcciones $\delta\vec{x}$ que mueven a cada función cerca del cero simultáneamente,

$$\mathbf{J} \cdot \delta\vec{x} = -\vec{F}. \quad (34)$$

La ecuación matricial (34) puede ser resuelta por descomposición en valores singulares (SVD), como se verá en la próxima sección. Los pasos o incrementos son sumados a la solución del vector,

$$\vec{x}_{\text{new}} = \vec{x}_{\text{old}} + \delta\vec{x} \quad (35)$$

y el proceso se itera hasta que converge.

Para este trabajo de tesis el problema es encontrar las soluciones a la Ec. (22) para cada a_k , esto implica que para utilizar el método de Newton- Raphson solo hay que sustituir la Ec. (22) en la Ec. (31) con $F_i = \frac{\partial \chi^2}{\partial a_i}$. Entonces la matriz jacobiana queda como

$$J_{ij} \equiv \frac{\partial}{\partial a_j} \left(\frac{\partial \chi^2}{\partial a_i} \right) = \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_j \partial a_i}, \quad (36)$$

y sustituyendo la Ec. (34) se tiene que

$$\frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_j \partial a_i} \cdot \delta a_j = -\frac{\partial \chi^2}{\partial a_i}, \quad \text{con } j, i = 1, \dots, M. \quad (37)$$

En forma matricial quedaría que

$$\alpha \delta \mathbf{a} = -\beta, \quad (38)$$

donde α es la matriz jacobiana, $\delta \mathbf{a}$ son los pasos o correcciones de los parámetros y β es el vector de las derivadas de χ^2 respecto de los a_k 's parámetros, entonces el problema se reduce a encontrar esos pasos mediante la inversión de α en cada iteración hasta que χ^2 converge a un mínimo.

3.4 Descomposición en valores singulares (SVD).

Existe un conjunto de técnicas muy poderosas para resolver sistemas de ecuaciones o matrices que son singulares o al menos, numéricamente muy cercanas a ser singulares. En muchos de estos casos es donde la eliminación Gaussiana o la descomposición LU (Lower triangular and Upper triangular decomposition) fallan al dar un resultado satisfactorio, este conjunto de técnicas, conocidas como Descomposición en Valores Singulares o SVD, diagnosticarán precisamente cual es el problema. En algunos casos, SVD no sólo diagnostica sino que además lo resuelve, en el sentido que de una solución numérica. SVD es además, el método favorito para resolver problemas de mínimos cuadrados lineales [9].

Los métodos de SVD están basado en el siguiente teorema de álgebra lineal: Cualquier matriz $\mathbf{A}$ de $M \times N$ cuyo número de filas M es mayor o igual que su número de columnas N , puede escribirse como el producto de una matriz $\mathbf{U}$ de $M \times N$ ortogonal por columnas, una matriz $\mathbf{W}$ diagonal de $N \times N$ con elementos positivos o ceros (los valores singulares), y la matriz transpuesta de $\mathbf{V}$ la cual es una matriz ortogonal de $N \times N$. Esto puede verse más claro en la Ec. (39),

$$\mathbf{A} = \mathbf{U} \cdot \begin{pmatrix} w_1 & & & \\ & w_2 & & \\ & & \dots & \\ & & & w_N \end{pmatrix} \cdot \mathbf{V}^T, \quad (39)$$

donde las matrices $\mathbf{U}$ y $\mathbf{V}$ son ortogonales en el sentido de que sus columnas son ortonormales,

$$\sum_{i=1}^N U_{ik} U_{in} = \delta_{kn} \quad 1 \leq k, n \leq N, \quad (40)$$

y

$$\sum_{i=1}^N V_{jk} V_{jn} = \delta_{kn} \quad 1 \leq k, n \leq N, \quad (41)$$

se puede ver también como

$$\mathbf{U}^T \cdot \mathbf{U} = \mathbf{V}^T \cdot \mathbf{V} = \mathbf{1}, \quad (42)$$

como $\mathbf{V}$ es cuadrada, también es ortonormal por filas, $\mathbf{V} \cdot \mathbf{V}^T = \mathbf{1}$.

La descomposición SVD también puede realizarse cuando $M < N$. En éste caso los valores singulares $w_j = 0$, para $j = M+1, \dots, N$ y la correspondiente columna de $\mathbf{U}$ también será cero. Entonces, la Ec. (40) es cierta sólo para $k, n \leq M$.

La descomposición de la Ec. (39) siempre puede ser hecha, sin importar que tan singular sea la matriz y será “casi” única. Es decir, única salvo, (i) haciendo las mismas permutaciones de columnas de $\mathbf{U}$, elementos de $\mathbf{W}$ y columnas de $\mathbf{V}$ (o filas de $\mathbf{V}^T$), o (ii) formando combinaciones lineales de cualquier columna de $\mathbf{U}$ y $\mathbf{V}$ tales que correspondan elementos de $\mathbf{W}$ exactamente iguales. Una consecuencia importante de las permutaciones es para el caso cuando $M < N$, un algoritmo numérico para la descomposición necesita no regresar w_j 's iguales a cero para $j = M+1, \dots, N$; los $N - M$ valores singulares que son cero pueden ser esparcidos alrededor de todas las posiciones $j = 1, \dots, N$.

Para este trabajo es necesario considerar el caso de matrices cuadradas ya que es el que vamos a aplicar. Si la matriz $\mathbf{A}$ es cuadrada de $N \times N$, entonces $\mathbf{U}$, $\mathbf{V}$ y $\mathbf{W}$ son matrices cuadradas del mismo tamaño. Sus inversos se calculan de manera trivial, ya que $\mathbf{U}$ y $\mathbf{V}$ son ortogonales, luego entonces sus inversos son iguales a sus transpuestas; $\mathbf{W}$ es diagonal, así que su inversa es la matriz diagonal cuyos elementos son los recíprocos de los elementos w_j . De la Ec. (39) se sigue inmediatamente que la inversa de $\mathbf{A}$ es

$$\mathbf{A}^{-1} = \mathbf{V} \cdot \left[\text{diag} \left(1/w_j \right) \right] \cdot \mathbf{U}^T. \quad (43)$$

El único problema con esta construcción es para los $w_j = 0$, o que numéricamente sea muy pequeño, tanto que sea del orden del error. Si más de una w_j 's tiene este problema, entonces la matriz es más singular.

Para matrices singulares, los conceptos de espacio nulo o kernel y de rango son importantes. Considere la familia de ecuaciones simultáneas

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{x} = \mathbf{b}, \quad (44)$$

donde $\mathbf{A}$ es una matriz cuadrada, $\mathbf{b}$ y $\mathbf{x}$ son vectores. La Ec. (44) define a $\mathbf{A}$ como un mapeo lineal desde el espacio vectorial de $\mathbf{x}$ al espacio vectorial de $\mathbf{b}$. Si $\mathbf{A}$ es singular, entonces hay un subespacio de $\mathbf{x}$, llamado el espacio nulo o kernel, que es mapeado a cero, $\mathbf{A} \cdot \mathbf{x} = \mathbf{0}$. La dimensión del espacio nulo (el número de vectores $\mathbf{x}$ linealmente independientes que se pueden encontrar ahí) es llamada la dimensión del kernel.

Ahora, también puede existir un subespacio de $\mathbf{b}$ que puede ser “localizado” por $\mathbf{A}$, en el sentido que existe algún $\mathbf{x}$ tal que su mapeo va a ese subespacio. Este subespacio de $\mathbf{b}$ es llamado la imagen de $\mathbf{x}$ sobre $\mathbf{A}$. La dimensión de la imagen se conoce como el rango de $\mathbf{A}$. Si $\mathbf{A}$ no es singular, entonces su imagen será todo el espacio vectorial $\mathbf{b}$ y por lo tanto su rango es N . Si $\mathbf{A}$ es singular, entonces el rango será menor que N . De hecho, existe un teorema relevante que dice “rango mas dimensión del kernel es igual a N .” Pero ¿Qué tiene que ver esto con SVD? SVD construye explícitamente las bases ortonormales del kernel y de la dimensión de la matriz. Específicamente, las columnas de $\mathbf{U}$ que tiene el mismo número de elementos que los w_j distintos de cero, son un conjunto de vectores base que expanden la dimensión de la imagen; la columnas de $\mathbf{V}$ que tienen el mismo número de elementos que los w_j iguales a cero, son una base ortonormal para el kernel.

Otro caso de solución a la Ec. (44) es cuando $\mathbf{A}$ es singular. Primeramente, el conjunto de ecuaciones homogéneas, donde $\mathbf{b} = \mathbf{0}$, es resuelto

inmediatamente por SVD. Cualquier columna de $\mathbf{V}$ que corresponda a un w_j igual a cero da una solución.

Cuando el vector $\mathbf{b}$ es distinto de cero, le pregunta importante es si se encuentra dentro de la imagen de $\mathbf{A}$. Si lo hace, entonces el sistema de ecuaciones singular tendrá una solución $\mathbf{x}$, de hecho, tiene más de una solución, ya que cualquier vector en el kernel (cualquier columna de $\mathbf{V}$ con un correspondiente w_j igual a cero) puede ser sumado a $\mathbf{x}$ haciendo cualquier combinación lineal.

Si se quiere una solución en particular del conjunto de soluciones, se debe escoger el de menor longitud $|\mathbf{x}|^2$. Usando SVD, simplemente remplace $1/w_j$ por cero si $w_j = 0$. Luego se calcula

$$\mathbf{x} = \mathbf{V} \cdot \left[\text{diag}(1/w_j) \right] \cdot (\mathbf{U}^T \cdot \mathbf{b}), \quad (45)$$

ésta es la solución de menor tamaño; las columnas de $\mathbf{V}$ que están en el kernel completan el conjunto de soluciones. El hecho de que la solución de la de menor tamaño reduce el problema a uno de mínimos cuadrado, esto se discute en la sección 3.5. La Fig. 12 resume todo lo anterior.

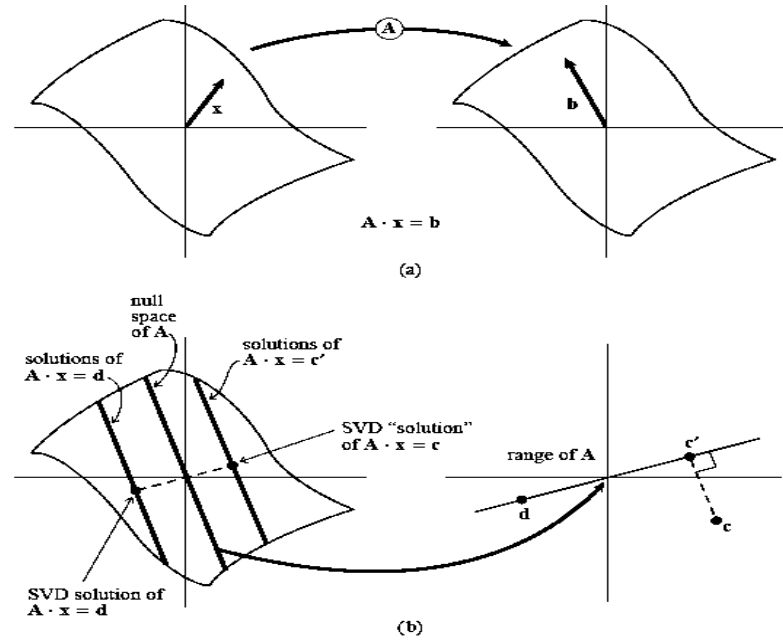


Figura 12. (a) Una matriz no singular A mapea o transforma un espacio vectorial a uno con la misma dimensión. El vector x es mapeado a b , satisfaciendo la ecuación $A \cdot x = b$. (b) Una matriz singular A mapea un espacio vectorial a uno de menor dimensionalidad, en esta figura manda a un plano a una recta, llamada la imagen de A . El kernel de A es mandado a cero. Las soluciones de $A x = d$ consisten de una particular mas cualquier vector en el espacio nulo, en la figura la solución en particular es paralela a la del kernel. Como se muestra en la figura, SVD selecciona la solución en particular más cercana a cero. El vector c no se encuentra en la imagen de A , por lo tanto $A \cdot x = c$ no tiene una solución. SVD encuentra la mejor solución mediante mínimos cuadrados, y es la solución a $A \cdot x = c'$.

El procedimiento antes mencionado es el que se utiliza para resolver nuestra matriz Jacobiana α , Ec. (38), y tener de esta manera los siguientes pasos de los parámetros a encontrar.

3.5 Solución por descomposición en valores singulares.

Denotemos a $\mathbf{U}_{(i)}$; $i = 1, \dots, N$ como las columnas de la matriz $\mathbf{U}$ y a $\mathbf{V}_{(i)}$; $i = 1, \dots, N$ como las columnas de $\mathbf{V}$, ambas matrices de la descomposición en valores singulares, entonces la Ec. (45) se puede escribir como

$$\mathbf{x} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{U}_{(i)} \cdot \mathbf{b}}{w_i} \right) \mathbf{V}_{(i)} .$$

La ecuación anterior dice que los parámetros ajustados $\mathbf{x}$ son combinaciones lineales de las columnas de $\mathbf{V}$, con coeficientes obtenidos por el producto escalar de las columnas de $\mathbf{U}$ con el vector $\mathbf{b}$. Pero resulta ser que los errores estándar en el ajuste de parámetros también son combinaciones lineales de $\mathbf{V}$ [9]. De hecho, la ecuación anterior se puede escribir como

$$\mathbf{x} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{U}_{(i)} \cdot \mathbf{b}}{w_i} \right) \mathbf{V}_{(i)} \pm \frac{1}{w_1} \mathbf{V}_{(1)} \pm \dots \pm \frac{1}{w_N} \mathbf{V}_{(N)} ,$$

donde cada $\pm$ es seguido por una desviación estándar. El hecho interesante de esta forma de descomposición es que las desviaciones estándar son todas independientes (sin correlación). Otro punto importante es que los vectores $\mathbf{V}_{(i)}$ son los ejes principales de las elipses o contornos de error mostradas en los dos próximos capítulos. Además, se sigue que la varianza en el cálculo de un parámetro a_j está dado por

$$\sigma^2(a_j) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{w_i^2} [\mathbf{V}_{(i)}]_j^2 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{V}_{ji}}{w_i} \right)^2 ,$$

Sumario

El ajuste paramétrico practicado en este trabajo consiste en buscar los parámetros óptimos del modelo, representado por la Ec. (12). Esta búsqueda se reduce a un problema de minimización u optimización, que en general puede ser en muchas dimensiones, los parámetros óptimos se encuentran utilizando el método de Newton-Raphson donde la matriz jacobiana es invertida por medio de su descomposición en valores singulares, además se calcula la desviación estándar de los parámetros ajustados de acuerdo a lo mostrado en la sección 3.5.

CAPÍTULO 4

SIMULACIÓN

En ésta sección se presenta una simulación de las partículas adsorbidas en el vidrio. Se describe como se simulan las curvas de la reflectancia en base con el modelo teórico a partir de los datos experimentales. Se hace el ajuste de los parámetros mostrando los perfiles simulados y los aproximados, alrededor del ángulo crítico como alrededor del ángulo de Brewster. Finalmente, se describe la sensibilidad del ajuste a partir de contornos de la función χ^2 .

4.1 Simulación de la adsorción de partículas.

El problema óptico que se está tomando para el realizar el ajuste de parámetros con los datos experimentales, consiste en el estudio de la formación de una película de partículas de látex que se adhieren a una superficie de vidrio. Estas partículas se van adsorbiendo a la pared plana de una lente semicilíndrica de vidrio. En la referencia [2] se describe el trabajo experimental donde se puede obtiene información, por medio de las curvas de la reflectancia, de la fracción de cubierta de las partículas, el tamaño de las mismas y su índice de refracción. Estas partículas están suspendidas en agua y se van adhiriendo en determinados tiempos dependiendo de la concentración de las partículas en la suspensión y del tamaño de las mismas. En la referencia [2] se menciona que uno de los parámetros indispensable para el ajuste de datos es precisamente la fracción de llenado o recubrimiento. Experimentalmente, este dato se obtiene con imágenes por microscopía óptica, pero debido a que el tamaño de las

partículas es del orden de algunos cientos de nanómetros, se presentan problemas de difracción de luz que tienen como consecuencia una precaria estimación de esta fracción. Más adelante, en el capítulo 5, se describirá el arreglo experimental utilizado en la Ref. [2].

Para dar una idea del problema que se está abordando, se realiza una simulación de la adsorción de partículas, tomando en cuenta los casos que se verán en la sección 4.4 y 5.2, además de que se pueden comparar con las imágenes mostradas también en la sección 5.2.

El programa mostrado en la figura 12, 13 y 14 dibuja a las partículas de manera aleatoria con la condición de que no se intersequen, de acuerdo al radio y la fracción de recubrimiento dado por el usuario.



Figura 12. Simulación de partículas adsorbidas hecha en Microsoft Visual Basic[®], para el caso en que el porcentaje de la fracción de recubrimiento es 8% y el radio de la partícula 137nm.



Figura 13. Simulación, para el caso de $a = 256\text{nm}$ y $\Theta = 3\%$.



Figura 14. Simulación, para el caso de $a = 344\text{nm}$ y $\Theta = 1.6\%$.

4.2 Simulación del error.

A fin de validar el método de ajuste se procede a hacer una prueba con datos simulados, a partir de ruido generado por una subrutina que agrega un error estadístico de origen Gaussiano [9]. De tal manera que la reflectancia simulada R_{sim} está dada por

$$R_{sim}(\theta_i, x) = (1 + s g(x))R_{th}(\theta_i), \quad (46)$$

donde R_{th} es la reflectancia teórica, dada por la Ec. (12), $g(x)$ es una función Gaussiana con x una variable aleatoria. En la simulación de este trabajo se usó una desviación de distribución Gaussiana con media cero y varianza unitaria [9]. La distribución de Gauss se utiliza para interpretar muchos tipos de mediciones físicas, en parte debido a que las circunstancias mecánicas de muchas mediciones físicas guardan estrecha correspondencia con los fundamentos teóricos de la distribución Gaussiana, y en parte porque la experiencia demuestra que la estadística Gaussiana sí proporciona una descripción razonablemente exacta de muchos sucesos reales. Sólo para otro tipo común de mediciones físicas es más apropiada otra distribución: al observar fenómenos como la desintegración radiactiva debemos emplear la distribución conocida como distribución de Poisson, pero, aun en casos como éste, la diferencia con la estadística de Gauss resulta significativa sólo en niveles de muy bajas ocurrencias. Sin embargo, debemos recordar que, a menos que efectivamente comprobemos que nuestras mediciones corresponden a una distribución de Gauss, estamos dando por hecho que la estadística Gaussiana es aplicable y que por tanto, debemos mantenernos alerta frente a cualquier evidencia que invalide esta hipótesis. Aun cuando, para utilizarla con provecho,

no hace falta saber mucho sobre los orígenes de la distribución de Gauss, es interesante saber por qué su deducción le confiere especial importancia para muchas mediciones físicas. La distribución de Gauss puede deducirse a partir de la hipótesis de que la desviación total de una cantidad medida x , respecto de un valor central X , es la resultante de una gran cantidad de pequeñas fluctuaciones que ocurren al azar. Para construir un modelo sencillo de esta situación, supongamos que hay m de esas contribuciones a la desviación total, cada una de igual magnitud a , y con la misma probabilidad de ser positiva o negativa. Si repetimos el proceso de medición muchas veces, obtendremos un conjunto de valores que van de $X+ma$, para observaciones en las que todas las fluctuaciones resultan positivas simultáneamente, a $X-ma$, si todas ocurren en sentido negativo. Para una suma aleatoria como ésta, de cantidades positivas y negativas (como en la “caminata al azar”), puede demostrarse que la suma más probable es cero, lo que significa que los valores más comunes de x estén en la vecindad de X . Por tanto, la curva de distribución tiene un valor máximo hacia la mitad, es simétrica y decae suavemente a cero en $x=X+ma$ y $x=X-ma$. Si este concepto se lleva al caso límite en el que el número infinito de desviaciones infinitesimales contribuyen a la desviación total, la curva tiene la forma que se muestra en la Fig. 15. Considerando a la curva exclusivamente desde el punto de vista matemático por ahora, su ecuación puede expresarse como

$$y = Ce^{-h^2(x-X)^2},$$

aquí C es una medida de la altura de la curva, ya que $y=C$ para $x=X$, en el centro de la distribución. La curva es simétrica alrededor de $x=X$ y tiende a cero asintóticamente. Es obvio que la cantidad h determina la amplitud de la curva, ya que sólo es un multiplicador en la escala de x . La cantidad h debe estar relacionada con la desviación estándar σ de la distribución y se puede demostrar que la relación en cuestión es

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{2h}}.$$

Ahora que tenemos una ecuación definida para la distribución, tenemos valores definidos, únicos y permanentes. Por ejemplo, el área incluida dentro del intervalo $X \pm \sigma$ para una distribución Gaussiana es de 68% y dentro del intervalo $X \pm 2\sigma$ es de 95% e igual ocurre para *todas* las distribuciones Gaussianas. Es muy conveniente contar con valores definidos como éstos, porque podemos afirmar sin lugar a dudas que cualquier valor particular en un conjunto Gaussiano tiene probabilidad del 68% de estar incluido en el intervalo $X \pm \sigma$ y una probabilidad del 95% de caer dentro de $X \pm 2\sigma$ [14]. En el apéndice B se encontrará una explicación más detallada del por qué las probabilidades valen 68% y 95%.

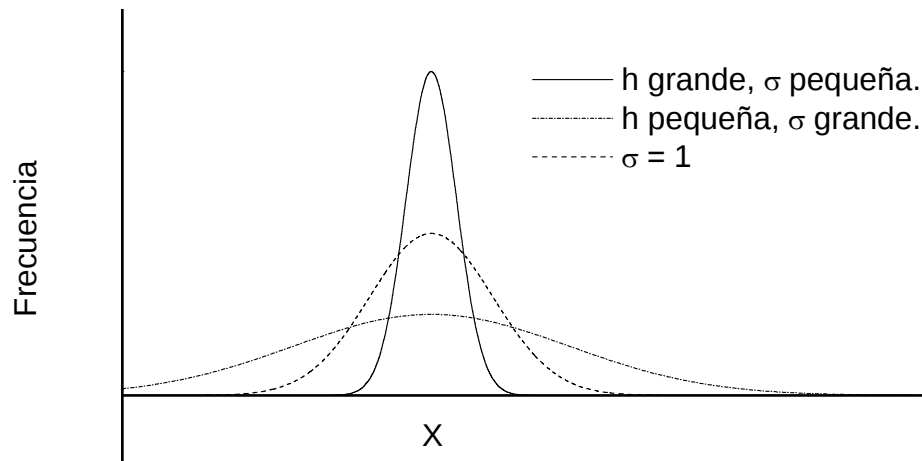


Figura 15. La curva de distribución Gaussiana.

Volviendo a la Ec. (46), en este caso s es un parámetro que está relacionado con la varianza de los datos simulados; de la forma:

$$\sigma_i^2 = (s R_{th}(\theta_i))^2, \quad (47)$$

Para demostrar la Ec. (47), partiendo de la Ec. (46), en un ángulo fijo, se tiene que

$$g(x) = \frac{R_{sim}(x) - R_{th}}{sR_{th}}, \quad (48)$$

Por definición de varianza,

$$\sigma^2 \equiv \int_{-\infty}^{\infty} x^2 g(x) \equiv \langle g^2(x) \rangle, \quad (49)$$

pero la varianza que nos interesa es,

$$\sigma_i^2 = \langle (R_{sim}(x) - R_{th})^2 \rangle, \quad (50)$$

para cada θ_i , a partir de la Ec. (48) se tiene que,

$$\left\langle \left(\frac{R_{sim}(x) - R_{th}}{sR_{th}} \right)^2 \right\rangle = \langle g^2(x) \rangle, \quad (51)$$

como el denominador del lado izquierdo de la Ec. (51) es independiente al argumento estadístico, éste se puede sacar de los corchetes, ahora, utilizando la Ec. (49) del lado derecho de la Ec. (51) y la (50) para el lado izquierdo, se tiene que,

$$\frac{\sigma_i^2}{(sR_{th})^2} = \sigma^2. \quad (52)$$

Finalmente, resolviendo para σ_i^2 y ya que $\sigma^2 = 1$, por ser la varianza de la distribución gaussiana, se tiene la Ec. (47), q.e.d.

4.3 Análisis de datos simulados para el ajuste de parámetros (n_m, Θ) .

Para el ajuste de los parámetros del modelo es necesario tener datos de la intensidad reflejada a diferentes ángulos de reflexión, aplicando la definición de χ^2 mostrada en la Ec. (21) a estas intensidades, se tiene que:

$$\chi^2 \equiv \frac{1}{\nu} \sum_{i=1}^N \left(\frac{R_{sim}(\theta_i) - R_{aprox}(\theta_i, n_m, \Theta)}{\sigma_i} \right)^2, \quad (53)$$

donde $R_{sim}(\theta_i)$ está dada por la Ec. (46), recordando la definición de los grados de libertad, ν en este caso es igual a $N - 2$, σ_i está definida por la Ec. (47), $R_{aprox}(\theta_i, n_m, \Theta)$ es el valor de la reflectancia, dado por el modelo, con el par de parámetros aproximados (n_m, Θ) donde n_m es el índice de refracción del medio que rodea a las partículas y Θ la fracción de recubrimiento. Es aconsejable que N sea grande para hacer válida la teoría estadística [4]. Recuérdese también que dentro de esta técnica, un $\chi^2 \approx 1$ significa un buen ajuste.

Para el análisis de datos simulados, tomamos como ejemplo partículas con un radio de 137 nm, sumergidas en agua ($n_m=1.331$) que forman una monocapa adsorbida a una pared de vidrio cuyo índice de refracción es $n_p= 1.59$.

En este primer análisis trataremos de recuperar la fracción de recubrimiento, la cual se define de antemano como ($\Theta = 8\%$). De la misma manera recuperaremos de nuestro análisis el índice de refracción del agua. La figura 16 muestra como a partir de una primera aproximación el programa encuentra los parámetros que se ajustan a los datos.

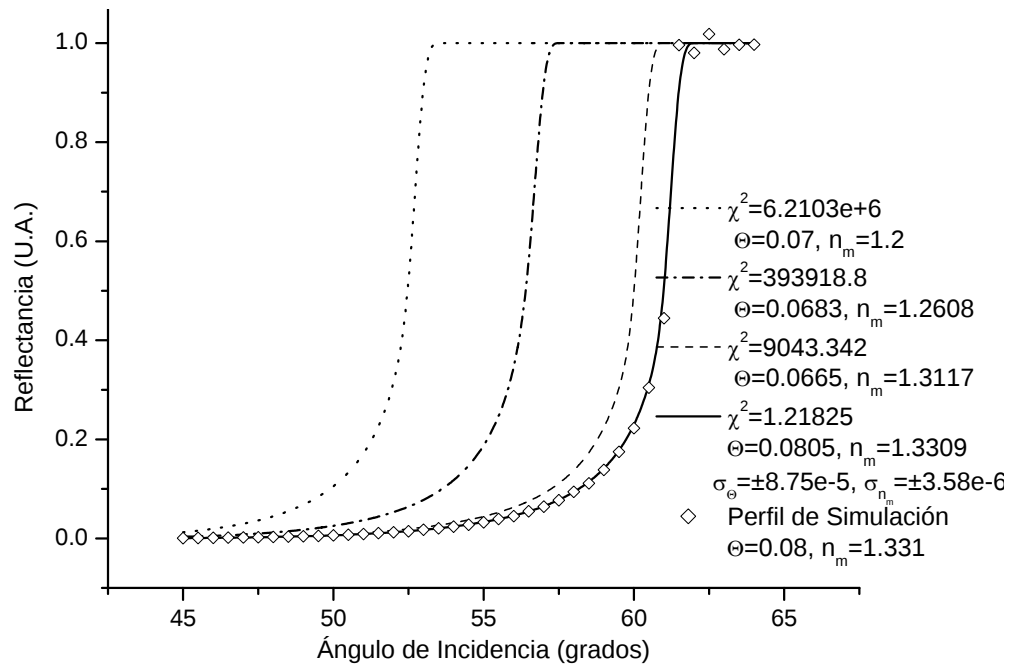


Figura 16. Ajuste paramétrico de una función simulada (◇) y sus progresivas aproximaciones.

La figura anterior muestra los perfiles de reflectancia que se producen al momento de buscar los parámetros deseados. El perfil punteado es el producido a partir de una primera aproximación dada por el usuario, el perfil de guiones y puntos se trata de la reflectancia en un paso intermedio al momento de estar buscando el perfil con χ^2 óptima, el de guiones es un perfil mas cercano a la simulación, pero no lo suficiente para ser el óptimo, la línea sólida es el que contiene los parámetros óptimos que encuentra el programa y los círculos son los datos dados por la simulación. También se muestran las desviaciones

estándar de los parámetros, esto es, la precisión con la que el método calcula los parámetros, reacuérdese también que χ^2 es un valor de la bondad del ajuste.

Como se observa en la figura 16, la diferencia entre los distintos perfiles es más notoria alrededor del ángulo crítico, si el programa se encuentra en ángulos bajos, como es el caso ángulos alrededor del ángulo de Brewster, los perfiles serían como los de la Fig. 17.

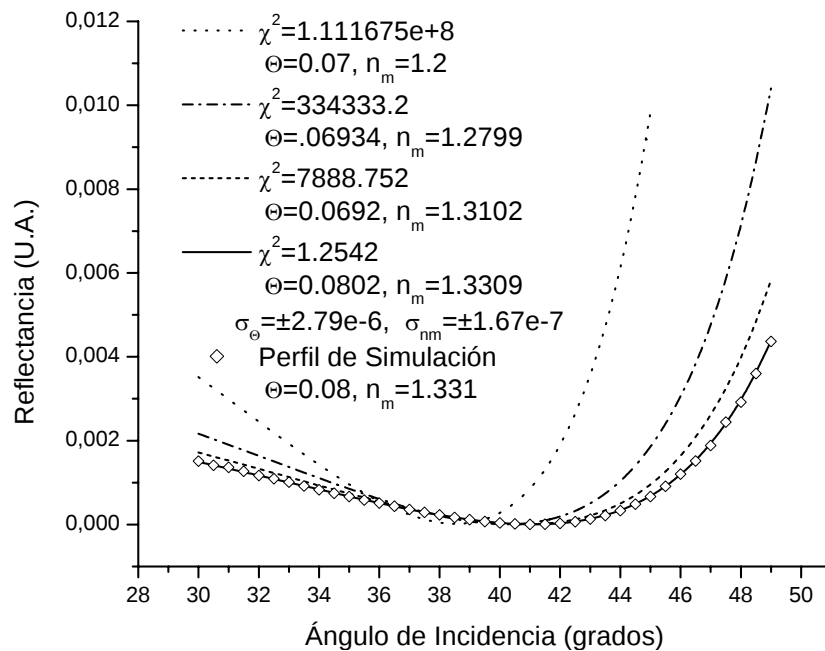


Figura 17. Mismo caso de la reflectancia que los de la Figura 16, pero evaluados en ángulos alrededor del ángulo de Brewster. Nótese que alrededor del ángulo de Brewster no existe una gran diferencia entre las reflectancias.

De la figura 17 se puede implicar que a pesar de no ser tan notoria la diferencia entre los perfiles alrededor del ángulo de Brewster, el programa ajusta los parámetros de manera precisa; siempre y cuando se tome un rango amplio alrededor de éste ángulo. La calidad del ajuste puede verse de nuevo en los valores de χ^2 y en las desviaciones estándar que en éste caso son más pequeñas que en el caso cercano al ángulo crítico.

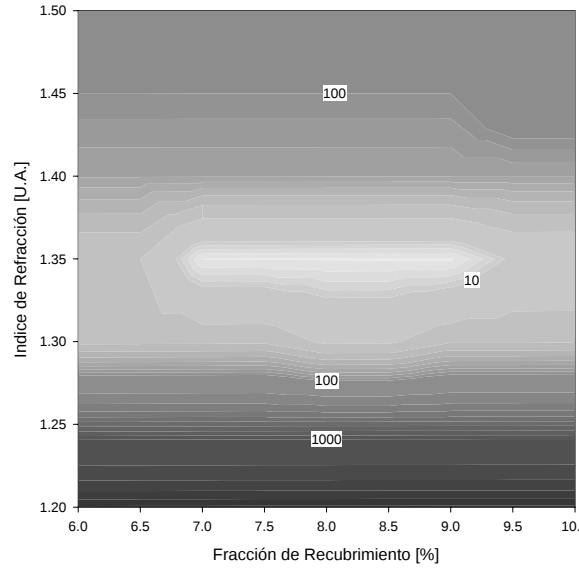


Figura 18. Contornos de χ^2 , como se define en la Ec. (53) los parámetros que corresponden al mejor ajuste están en el intervalo del 1.29 hasta 1.33 para el índice de refracción.

4.4 Análisis de datos simulados para el ajuste de parámetros (a, Θ) .

Para el ajuste del par de parámetros (a, Θ) con a como el radio de partícula y Θ la fracción de recubrimiento se procede de manera similar a la sección 4.3, pero ahora χ^2 es de la forma

$$\chi^2 \equiv \frac{1}{\nu} \sum_{i=1}^N \left(\frac{R_{sim}(\theta_i) - R_{aprox}(\theta_i, a, \Theta)}{\sigma_i} \right)^2, \quad (54)$$

donde $R_{sim}(\theta_i)$ está dada por la Ec. (46), ν sigue siendo lo mismo que en la Ec. (53) igual a $N - 2$, lo mismo que la desviación estándar σ_i definida por la Ec. (47), pero ahora $R_{aprox}(\theta_i, a, \Theta)$ es el valor de la reflectancia, dado por el modelo,

con el par de parámetros aproximados (a, Θ) donde a es el radio de la partícula y Θ la fracción de recubrimiento.

Para el análisis de datos simulados, tomamos como ejemplo los casos experimentados en la referencia [2], primero, partículas con un radio de 137 nm, sumergidas en agua ($n_m=1.331$) que forman una monocapa adsorbida a una pared de vidrio cuyo índice de refracción es $n_p= 1.59$.

En este primer análisis trataremos de recuperar el valor del radio de la partícula y la fracción de recubrimiento. El procedimiento y los algoritmos son los mismos que los de la sección 4.3. De la misma manera se presenta una simulación de dichas partículas adsorbidas en el vidrio, con los valores de los parámetros recuperados.

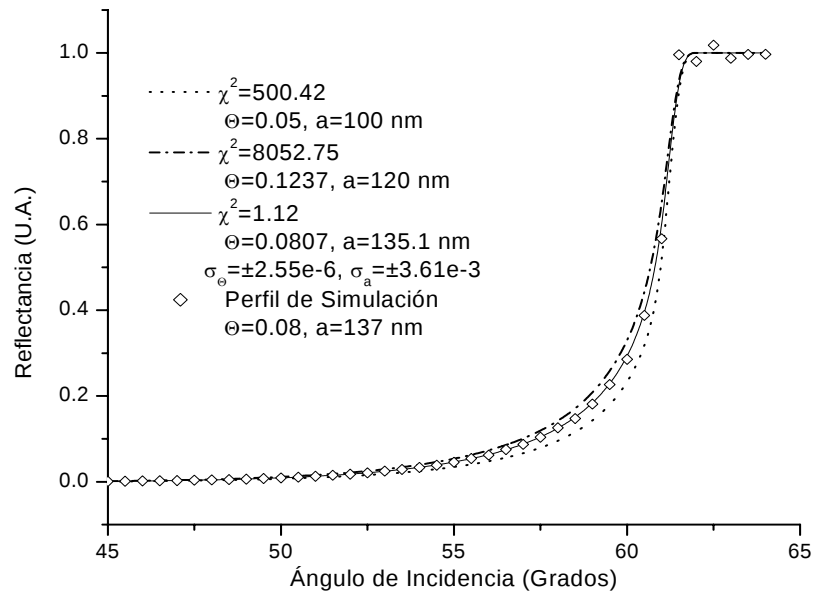


Figura 19. Perfiles de reflectancia que se producen al momento de buscar los parámetros deseados. La línea sólida es el que contiene los parámetros óptimos que encuentra el programa y los rombos son los datos dados por la simulación.

Al igual que en la sección 4.3, la diferencia entre los distintos perfiles es más notoria alrededor del ángulo crítico, si el programa se encuentra en ángulos bajos los perfiles serían como los mostrados en la Fig. 20. Además, se encontró que para ángulos cercanos al ángulo de Brewster la primera aproximación debe estar más cercana a los parámetros reales, si queremos que χ^2 converja a un mínimo. El caso para parámetros lejos de los reales se muestra en la Fig. 21.

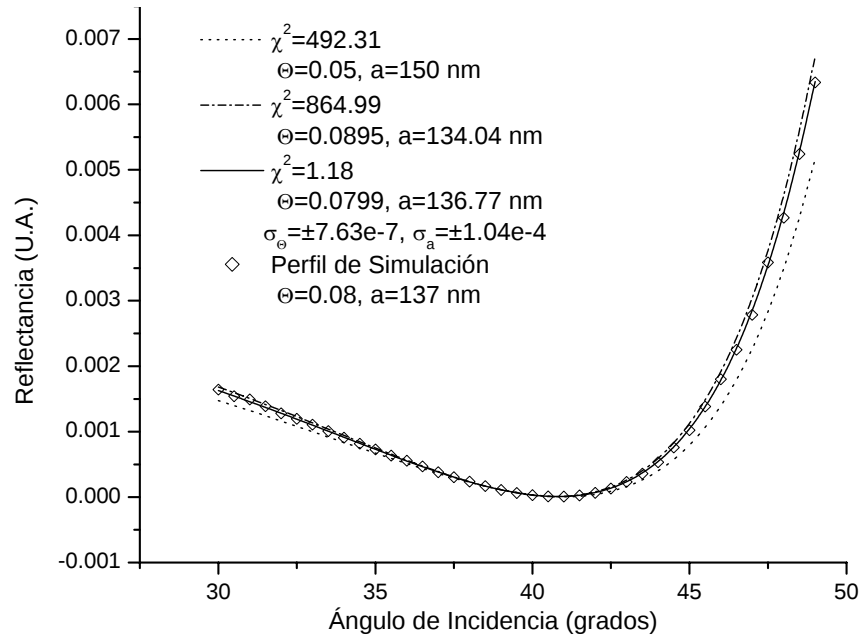


Figura 20. Mismo caso de la reflectancia que los de la Figura 19, pero evaluados en ángulos alrededor del ángulo de Brewster. Nótese que la primera aproximación no es la misma que la de la Figura 19.

Para el caso de la figura 20 a diferencia del caso de la figura 17, aquí el programa no ajusta los parámetros de manera precisa; a menos que estemos muy cercanos a su valor real, como se muestra en la figura 19 y 20 en las cuales se ve claramente, como el programa recupera valores muy cercanos a los parámetros de la simulación.

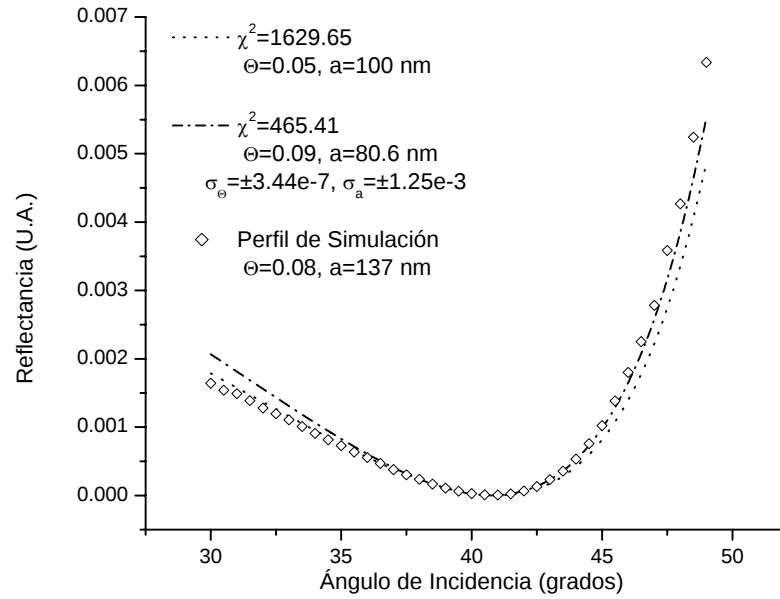


Figura 21. Mismo caso de la reflectancia que los de la Figura 19, pero evaluados en ángulos alrededor del ángulo de Brewster. Nótese que la primera aproximación es la misma que la de la Figura 19, sin embargo, el programa no converge al perfil de simulación.

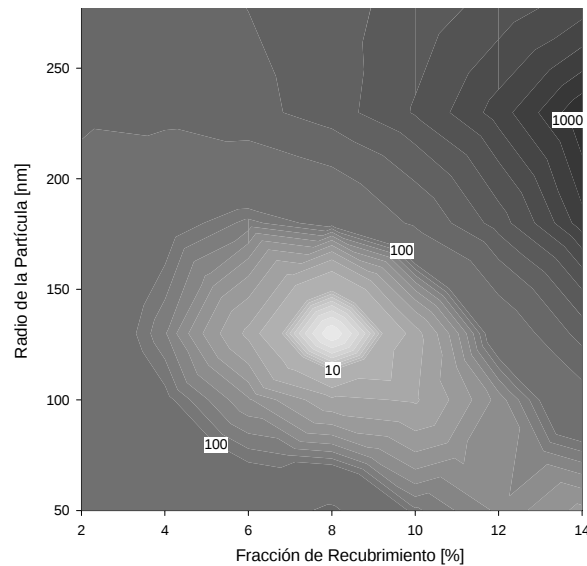


Figura 22. Contornos de χ^2 , como se define en la ec. (54) los parámetros que corresponden al mejor ajuste están en el radio de 137 nm y fracción de cubierta igual a 8%, tal como lo logra el método.

Para tener clara la sensibilidad del análisis con el parámetro del radio de la partícula, veamos el caso en que el radio sea de 256nm y la fracción de 3% se tienen los siguientes perfiles.

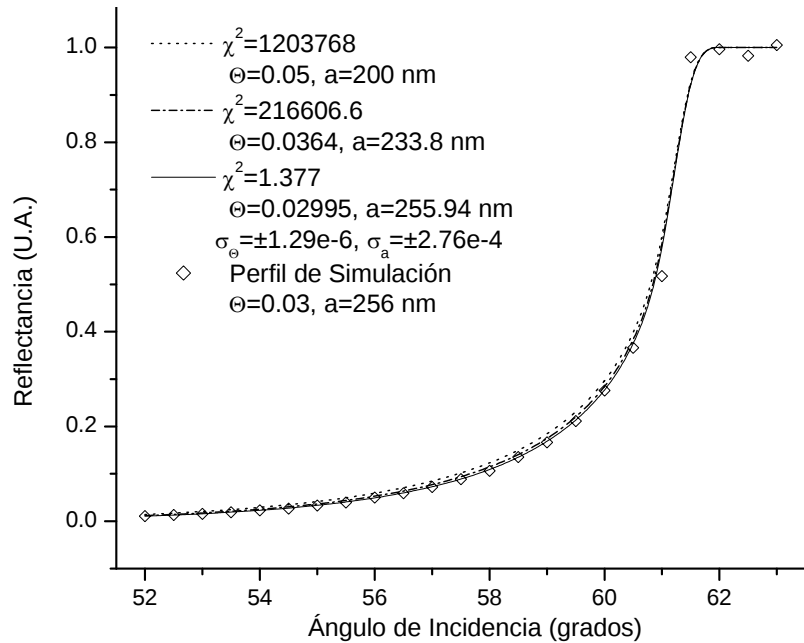


Figura 23. El perfil punteado es el producido a partir de una primera aproximación dada por el usuario, el perfil de guiones y puntos se trata de la reflectancia en un paso intermedio al momento de estar buscando el perfil con χ^2 óptima, la línea sólida es el que contiene los parámetros óptimos que encuentra el programa.

Cabe destacar, que los perfiles mostrados no muestran gran diferencia entre ellos, a pesar de que sus parámetros no son los mismos.

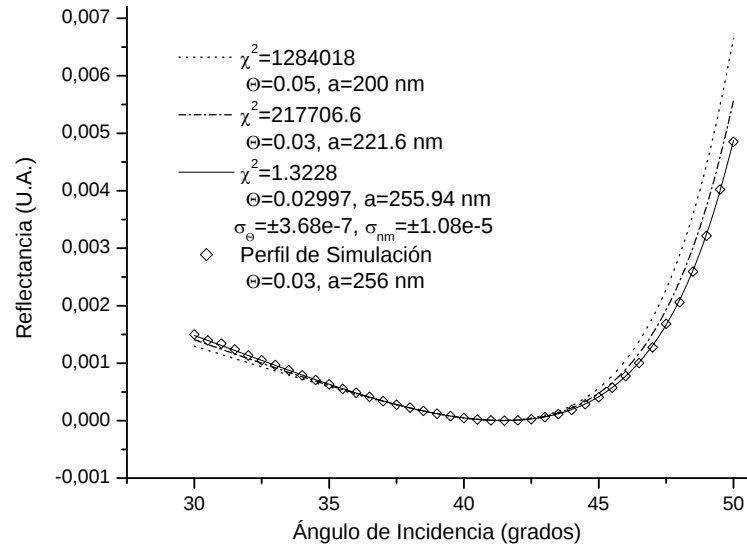


Figura 24. Mismo caso de la reflectancia que los de la Figura 23, pero evaluados en ángulos alrededor del ángulo de Brewster. Nótese que a diferencia de la Fig. 23, aquí se nota más la diferencia entre los perfiles, pero, después del ángulo de Brewster.

Con los contornos de χ^2 se puede ver más claramente la sensibilidad del análisis.

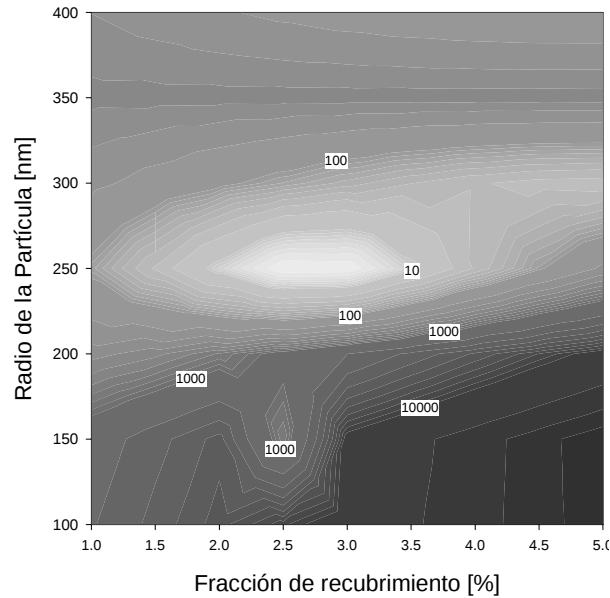


Figura 25. Contornos de χ^2 , como se define en la ec. (54) los parámetros que corresponden al mejor ajuste están en el radio de 256 nm y fracción de cubierta igual a 3%, tal como lo logra el método, a pesar de que el contorno de la primera aproximación es muy grande.

Para el caso en que el radio sea de 344nm y la fracción de 1.6% se tienen los siguientes perfiles.

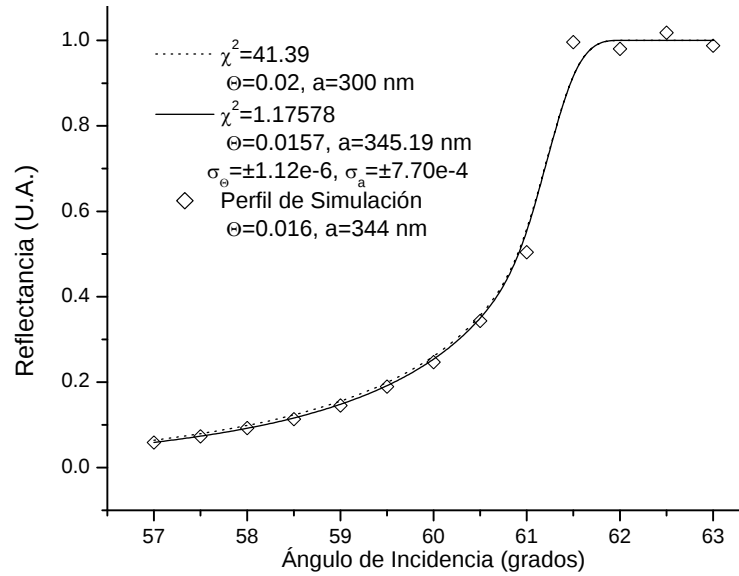


Figura 26. El perfil punteado es el producido a partir de una primera aproximación dada por el usuario, la línea sólida es el que contiene los parámetros óptimos que encuentra el programa y los rombos son los datos dados por la simulación. Cabe destacar, que para este tamaño de partícula, la primera aproximación debe de estar aún más cerca de los parámetros reales.

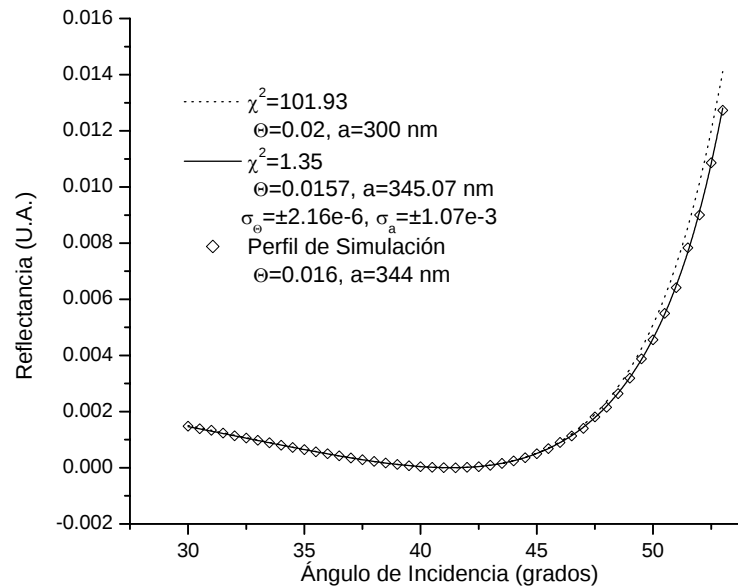


Figura 27. Mismo caso de la reflectancia que los de la Figura 26, pero evaluados en ángulos alrededor del ángulo de Brewster. Nótese que para este caso no existe una diferencia notable en el ajuste de los parámetros con los de los perfiles cercanos al ángulo crítico.

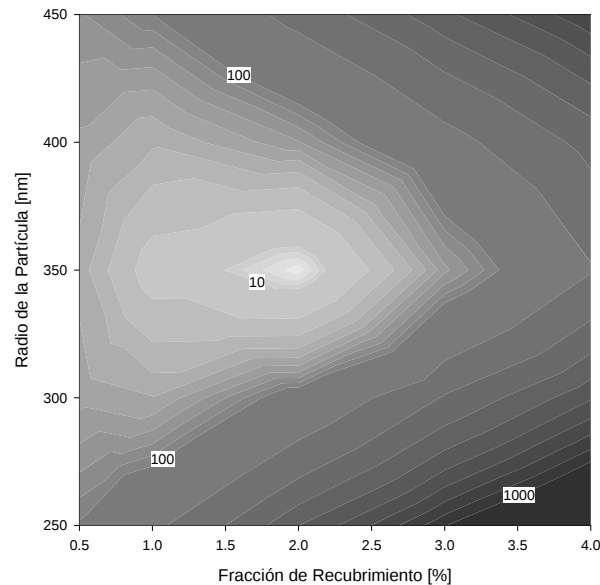


Figura 28. Contornos de χ^2 , como se define en la ec. (54) los parámetros que corresponden al mejor ajuste están alrededor del radio de 350 nm y fracción de cubierta alrededor del 2%, tal como lo logra el método.

En todos los casos anteriores se puede observar que las desviaciones estándar son muy pequeñas, esto quiere decir que la precisión con la que el método encuentra los parámetros es muy alta.

Conclusiones

Con las simulaciones numéricas presentadas aquí nos damos cuenta que el fenómeno de reflexión es muy sensible a los parámetros del fenómeno: la fracción de recubrimiento, el tamaño e índice de refracción de las partículas, también se pudo observar que el cambio del índice de refracción es muy sensible en los perfiles de reflectancia a diferencia de la fracción de recubrimiento, otro aspecto importante en este capítulo de simulación es el hecho de que se puede estudiar la reflectancia cerca del ángulo de Brewster y de esta manera encontrar otros límites del modelo, en contraste con la parte

experimental que resulta muy difícil medir la intensidad de la luz reflejada en esos ángulos.

CAPÍTULO 5

ANÁLISIS DE DATOS EXPERIMENTALES

En éste capítulo se utiliza el método de análisis para encontrar los parámetros óptimos del índice de refracción del medio, fracción de recubrimiento y el tamaño de partícula, usando los datos experimentales. Los datos experimentales son proporcionados por los experimentos de reflectometría láser cerca del ángulo crítico.

5.1 Análisis de datos para el ajuste de parámetros (n_m, Θ).

Para probar el método de análisis con un experimento se realizaron medidas de reflectancia con partículas de 185 nm de radio alrededor del ángulo crítico. Este experimento se hace a partir de la técnica de reflectometría láser cerca del ángulo crítico [2].

La muestra consistió en una suspensión de partículas en agua con tamaño definido. La suspensión fue depositada en la celda que contiene a la lente semicilíndrica. El proceso de la adsorción se realizaba por medio de fuerzas estáticas entre las partículas y la pared de vidrio de la lente. El arreglo experimental que se utilizó para encontrar los datos, se muestra en la figura 29.

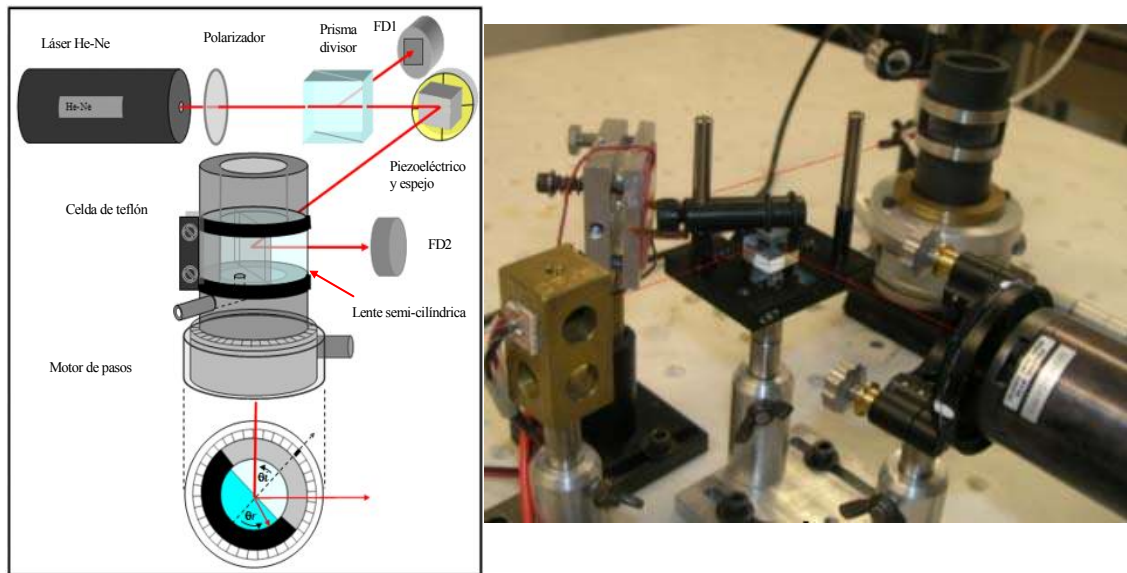


Figura 29. a) Arreglo experimental: Láser Helio-Neón (632.8nm), polarizador, prisma divisor de haz, fotodetector 1 (FD1), piezoeléctrico y espejo, contenedor cilíndrico, lente semicilíndrica, fotodetector 2 (PD2), motor de pasos. (b) Fotografía del arreglo experimental.

Una fotografía obtenida por microscopía óptica de las partículas adsorbidas sobre la superficie es mostrada en la figura 30. En la figura 31 se muestra el perfil de reflectancia y el ajuste practicado.

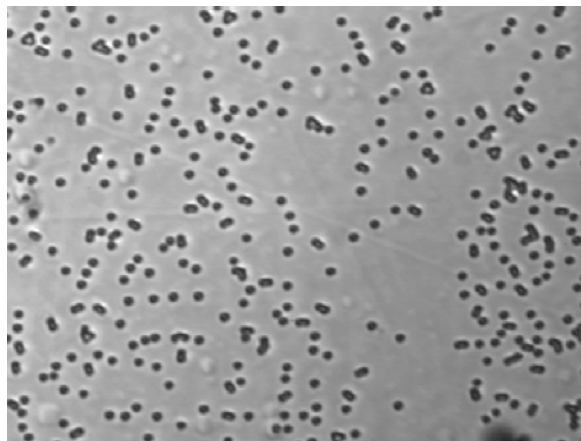


Figura 30. Imagen por microscopía óptica de las partículas de 185 nm de radio adsorbidas en el vidrio. La imagen es de 35885.17nm x 26794.26nm.

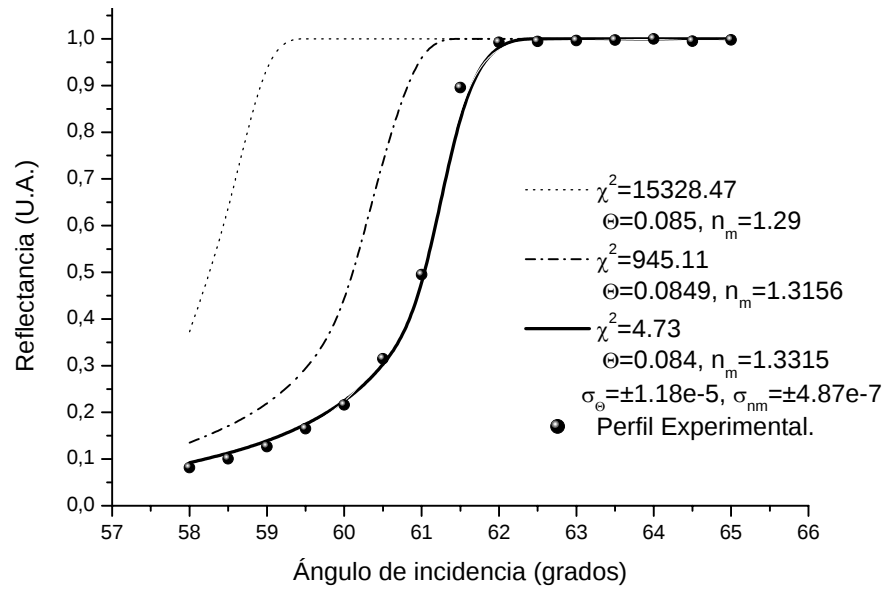


Figura 31. Perfiles de la reflectancia aproximándose a un perfil experimental.

En la figura 31 el perfil punteado es el producido a partir de una primera aproximación dada por el usuario, perfil de guiones y puntos es el dado por el programa en con una valor de χ^2 alto, el de la línea continua es el que contiene los parámetros óptimos que encuentra el programa y los círculos negros son los datos experimentales. Se puede observar que son más notorias las diferencias entre perfiles cerca del ángulo crítico, otra situación importante es que para $\chi^2 = 4.73$ se encuentra el perfil que más ajusta con el experimental. La bondad del ajuste está dado por el valor de χ^2 , el cual está cerca de uno, indicándonos que el ajuste es adecuado, otro parámetro de la calidad del ajuste son las desviaciones de los parámetros calculados, ambos nos proporcionan la precisión con la que se han encontrado dichos parámetros.

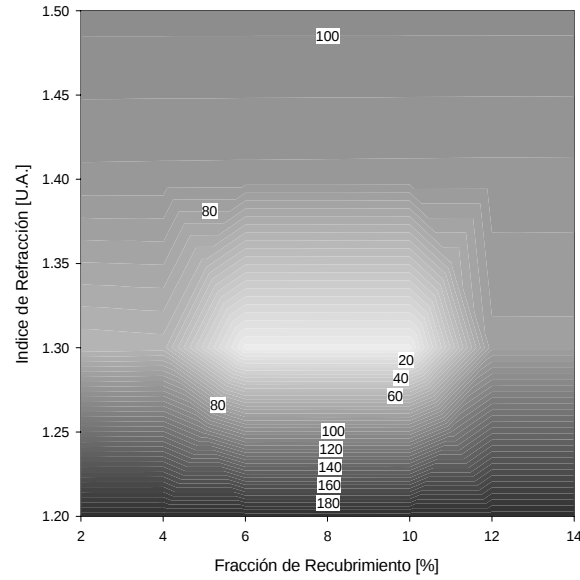


Figura 32. Contornos de χ^2 , los parámetros que corresponden al mejor ajuste están en el intervalo del 6 al 8% y entre 1.3 para el índice de refracción.

En la figura 32 se muestran los contornos de la función mérito χ^2 variando los parámetros del modelo (n_m, Θ), los contornos de color blanco corresponden a un valor mas pequeño de χ^2 y en consecuencia se trata de los parámetros que más se ajustan al modelo.

5.2 Análisis de datos para el ajuste de parámetros (a, Θ).

Para comprobar el método de ajuste del par de parámetros (a, Θ). Se realizaron los experimentos de la Ref. [2] y simulados en el Sección 4.4. Para cada tamaño de partícula, se muestra su fotografía por microscopía óptica y su perfil de la reflectancia, con su respectivo ajuste practicado.

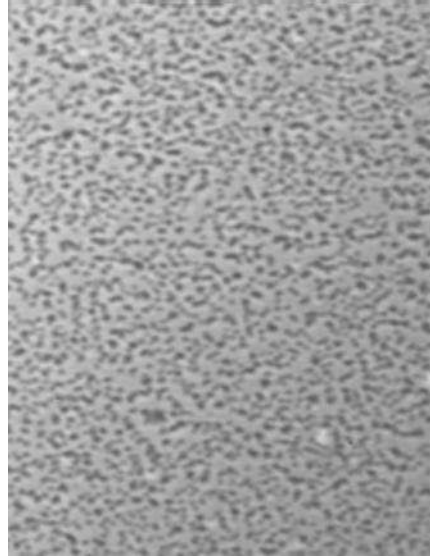


Figura 33. Imagen por microscopía óptica de las partículas de 137nm de radio adsorbidas en el vidrio, enseguida de que se realizó el experimento. El tamaño de la imagen es de 31626.8nm por 21052.6nm.

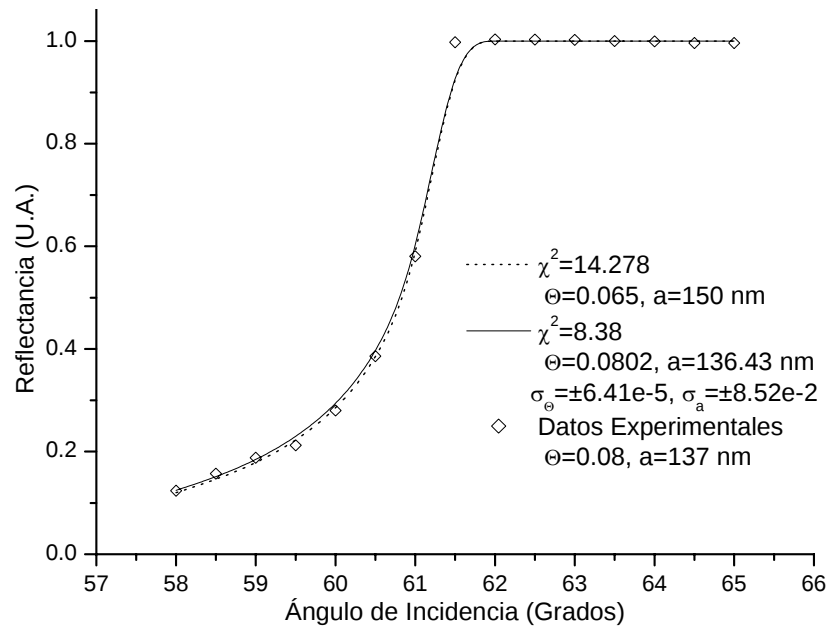


Figura 34. Perfiles de la reflectancia aproximándose al perfil experimental.

En la figura 34 el perfil punteado es el producido a partir de una primera aproximación dada por el usuario, el de la línea continua es el que contiene los

parámetros óptimos que encuentra el programa y los rombos blancos son los datos experimentales.

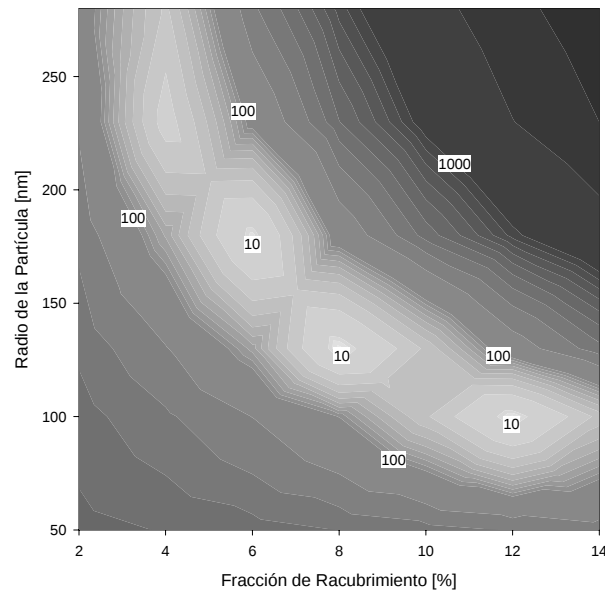


Figura 35. Contornos de χ^2 . Obsérvese que existen al menos cuatro sitios donde χ^2 es muy cercana a uno.

En la fig. 35, al observar los contornos de χ^2 puede darse cuenta que se dificulta encontrar los parámetros reales, ya que existen sitios donde también χ^2 es aproximadamente uno, entonces se necesita dar una primera aproximación cercana a los parámetros reales, con la figura anterior se muestra la ventaja de utilizar estos contornos para darnos una idea cualitativa de la sensibilidad de los parámetros encontrados.

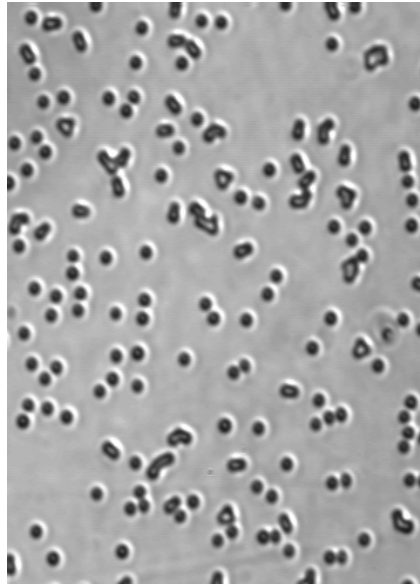


Figura 36. Imagen microscópica de las partículas de 256nm de radio adsorbidas en el vidrio, enseguida de que se realizó el experimento. El tamaño de la imagen es de 31626.8nm por 21052.6nm.

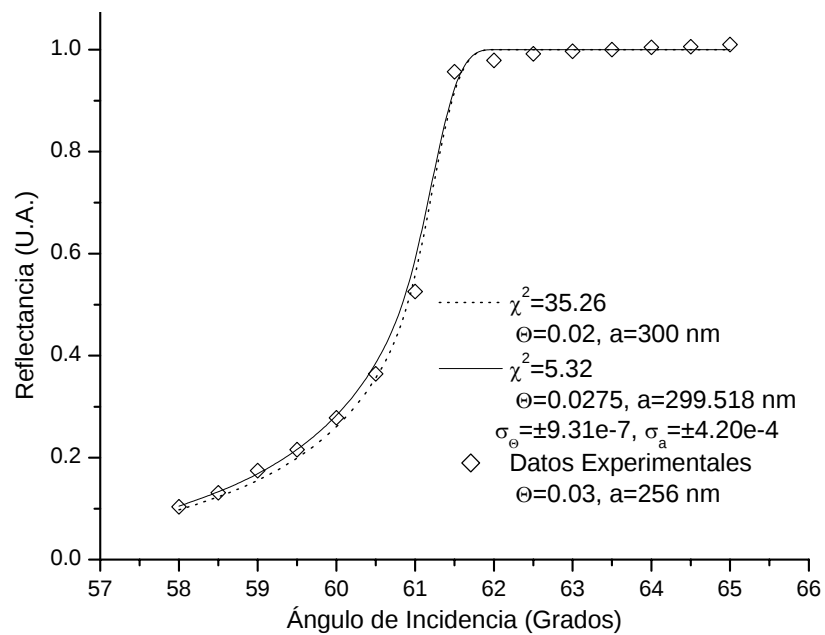


Figura 37. Perfiles de la reflectancia aproximándose a un perfil experimental.

En la fig. 36 se muestra una fotografía por microscopía óptica la cual muestra la película adsorbida vista de frente, usada para el experimento de la figura 37.

En la figura 37 el perfil punteado es el producido a partir de una primera aproximación dada por el usuario, el de la línea continua es el que contiene los parámetros óptimos que encuentra el programa y los rombos blancos son los datos experimentales.

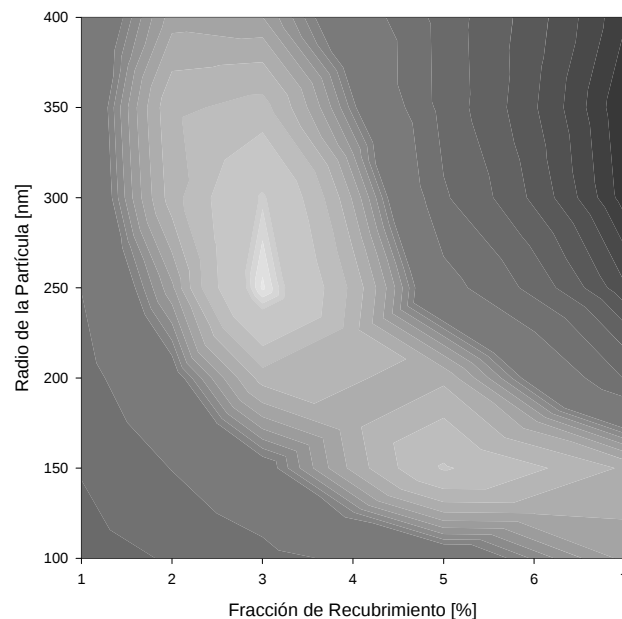


Figura 38. Contornos de χ^2 . Los parámetros que corresponden al mejor ajuste están alrededor del radio de 256nm y fracción de cubierta alrededor del 3%, tal como lo logra el método.

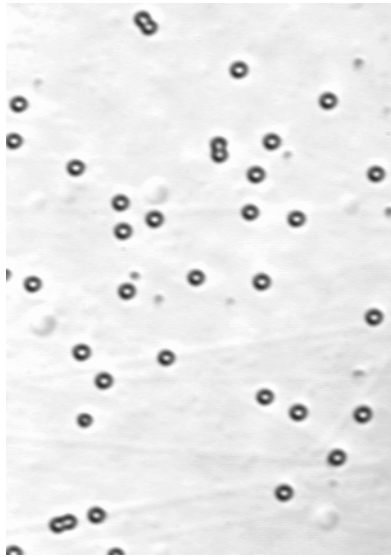


Figura 39. Imagen microscópica de las partículas de 344nm de radio adsorbidas en el vidrio, enseguida de que se realizó el experimento. El tamaño de la imagen es de 31626.8nm por 21052.6nm.

Para el caso de las partículas de 344nm (Fig. 39) no existe perfil aproximado, ya que su tamaño es demasiado grande para acoplarse a la teoría de Rayleigh – Gans, por otro lado, el rango de ángulos tomado es muy corto, debilitando el método de Newton – Raphson, por lo especificado en el capítulo 3.

Conclusiones

Por los ajustes hechos a los datos experimentales, se puede concluir que la combinación del modelo de esparcimiento coherente con la teoría de R-G, dan un buen ajuste a partículas que no sean tan grandes (menores que 340nm de radio), además que resultó ser un método muy confiable para determinar la fracción de recubrimiento, el índice de refracción del medio que rodean a las partículas y el radio de la partícula además, los contornos de χ^2 nos dan una idea cualitativa de la sensibilidad del ajuste de los parámetros y los valores de σ_θ , σ_a

y σ_{nm} la idea cuantitativa. χ^2 cercana a uno nos dice que tan bueno es el ajuste y las $\sigma^{'s}$ que tan buenos son los parámetros del ajuste, dependiendo de los datos y del modelo, para el trabajo presentado anteriormente se encontró que siempre son buenos a excepción del caso cuando las partículas son muy grandes.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

En este trabajo se dio una explicación acerca del esparcimiento y en particular del esparcimiento de la luz incidente producida por las partículas de látex adsorbidas en la superficie de vidrio, a partir de un modelo en donde utilizamos la aproximación de Rayleigh-Gans que describe el fenómeno y una introducción a la teoría de Mie.

El ajuste paramétrico practicado en este trabajo consiste en buscar los parámetros óptimos del modelo, representado por la Ec. (12). Esta búsqueda se reduce a un problema de minimización u optimización, que en general puede ser en muchas dimensiones. Los parámetros óptimos se encuentran utilizando el método de Newton-Raphson donde la matriz jacobiana es invertida por medio de su descomposición en valores singulares, además se calcula la desviación estándar de los parámetros ajustados de acuerdo a lo mostrado en la sección 3.5.

En el capítulo 4 se presenta una simulación que ayuda a tener una mejor idea de la adsorción de partículas en el vidrio y su estrecha relación con los parámetros de fracción de recubrimiento y tamaño de partícula, y en donde se puede observar que el cambio al índice de refracción es muy sensible en los perfiles de reflectancia a diferencia de la fracción de recubrimiento, otro aspecto importante en este capítulo de simulación es el hecho de que se puede estudiar la reflectancia cerca del ángulo de Brewster y de esta manera encontrar otros límites del modelo, en contraste con la parte experimental que resulta muy difícil medir la intensidad de la luz reflejada en esos ángulos.

Por los ajustes hechos a los datos experimentales, se puede concluir que la combinación del modelo de esparcimiento coherente con la teoría de R-G, dan un buen ajuste a partículas que no sean tan grandes, además que resultó ser un método muy confiable para determinar la fracción de recubrimiento, el índice de refracción del medio que rodean a las partículas y el radio de la partícula. Además, los contornos de χ^2 nos dan una idea cualitativa de la sensibilidad del ajuste de los parámetros y los valores de σ_θ , σ_{nm} y σ_a el grado de precisión de los parámetros ajustados.

Por la construcción que tiene el programa, este puede tener más aplicaciones, como puede ser el desarrollo de la teoría de Mie para partículas grandes y de alto contraste con el medio, o aplicaciones en el área de biosensores tratando de calcular la capacidad de adsorción de ciertas proteínas en una multicapa de polielectrolitos [15]. Se puede calcular las curvas de la reflectancia con otros parámetros como una longitud de onda diferente, de esta forma se explora el área del infrarrojo o el ultravioleta para múltiples aplicaciones.

APÉNDICE A

MATRIZ DE AMPLITUD DE ESPARCIMIENTO

Considere una partícula arbitraria que es iluminada por una onda plana, como se muestra en la Fig. A1. La dirección de propagación de la luz incidente define al eje z . Cualquier punto en la partícula puede ser escogido como el origen O de un sistema coordenado rectangular cartesiano (x, y, z) . Los vectores base ortonormales $\hat{e}_x, \hat{e}_y, \hat{e}_z$ están en las direcciones positivas de los ejes x, y y z . La dirección de esparcimiento $\hat{e}_r$ y la dirección de propagación $\hat{e}_z$ definen un plano llamado el plano de esparcimiento, que es análogo al plano de incidencia en problemas de reflexión en una interfase.

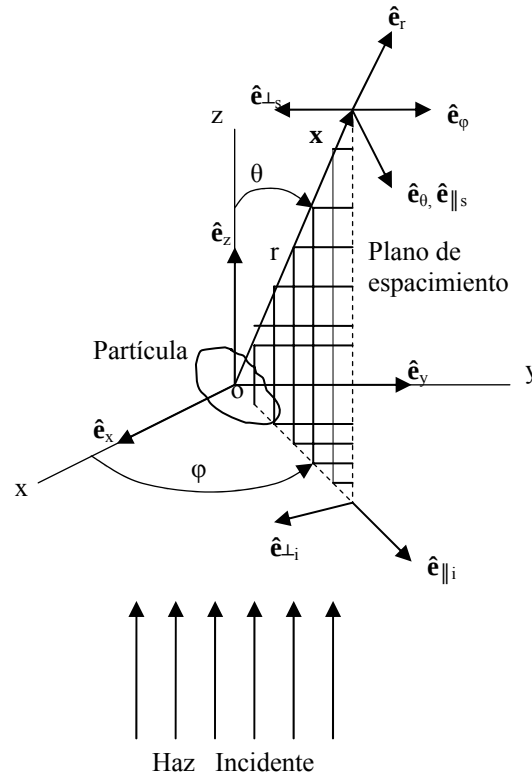


Figura A1. Esparcimiento por una partícula arbitraria.

El plano de esparcimiento es determinado únicamente por el ángulo azimutal φ excepto cuando $\hat{\mathbf{e}}_r$ es paralelo al eje z . En esos dos casos ($\hat{\mathbf{e}}_r = \pm \hat{\mathbf{e}}_z$) cualquier plano que contenga al eje z es un plano de esparcimiento adecuado. Es conveniente calcular el campo eléctrico $\mathbf{E}_i$, que se encuentra en el plano xy , en sus componentes paralela ($E_{\parallel i}$) perpendicular ($E_{\perp i}$) al plano de esparcimiento:

$$\mathbf{E}_i = (E_{0\parallel} \hat{\mathbf{e}}_{\parallel i} + E_{0\perp} \hat{\mathbf{e}}_{\perp i}) \exp(ikz - i\omega t) = E_{\parallel i} \hat{\mathbf{e}}_{\parallel i} + E_{\perp i} \hat{\mathbf{e}}_{\perp i},$$

donde $k = 2\pi N_2/\lambda$ es el número de onda en el medio que rodea a la partícula, N_2 es el índice de refracción y λ es la longitud de onda de la luz incidente en el vacío. Los vectores ortonormales base $\hat{\mathbf{e}}_{\parallel i}$ y $\hat{\mathbf{e}}_{\perp i}$, donde

$$\hat{\mathbf{e}}_{\perp i} = \sin \phi \hat{\mathbf{e}}_x - \cos \phi \hat{\mathbf{e}}_y, \quad \hat{\mathbf{e}}_{\parallel i} = \cos \phi \hat{\mathbf{e}}_x + \sin \phi \hat{\mathbf{e}}_y,$$

forman un triada derecha con $\hat{\mathbf{e}}_z$:

$$\hat{\mathbf{e}}_{\perp i} \times \hat{\mathbf{e}}_{\parallel i} = \hat{\mathbf{e}}_z,$$

también se tiene

$$\hat{\mathbf{e}}_{\perp i} = -\hat{\mathbf{e}}_\varphi, \quad \hat{\mathbf{e}}_{\parallel i} = \sin \theta \hat{\mathbf{e}}_r + \cos \theta \hat{\mathbf{e}}_\theta,$$

donde $\hat{\mathbf{e}}_r$, $\hat{\mathbf{e}}_\theta$, $\hat{\mathbf{e}}_\varphi$ son los vectores ortonormales base asociados con el sistema de coordenadas polares (r, θ, φ) . Si los componentes x e y del campo incidente son denotados por E_{xi} y E_{yi} , entonces

$$E_{\parallel i} = \cos \varphi E_{xi} + \sin \varphi E_{yi},$$

$$E_{\perp i} = \sin \varphi E_{xi} - \cos \varphi E_{yi}.$$

A distancias suficientemente grandes del origen ($kr \gg 1$), el campo eléctrico $\mathbf{E}_s$ es aproximadamente transversal ($\hat{\mathbf{e}}_r \cdot \mathbf{E}_s \approx 0$) es decir, es perpendicular a la dirección de esparcimiento y tiene una forma asintótica [13]

$$\mathbf{E}_s \sim \frac{e^{ikr}}{-1kr} \mathbf{A} \quad kr \gg 1,$$

donde $\hat{\mathbf{e}}_r \cdot \mathbf{A} = 0$. Entonces, el campo esparcido en la región lejana puede ser escrito como

$$\mathbf{E}_s = E_{\parallel s} \hat{\mathbf{e}}_{\parallel s} + E_{\perp s} \hat{\mathbf{e}}_{\perp s},$$

con

$$\hat{\mathbf{e}}_{\parallel s} = \hat{\mathbf{e}}_\theta, \quad \hat{\mathbf{e}}_{\perp s} = -\hat{\mathbf{e}}_\phi, \quad \hat{\mathbf{e}}_{\perp s} \times \hat{\mathbf{e}}_{\parallel s} = \hat{\mathbf{e}}_r.$$

El vector $\hat{\mathbf{e}}_{\parallel s}$ es paralelo y $\hat{\mathbf{e}}_{\perp s}$ es perpendicular al plano de esparcimiento. Nótese que $\mathbf{E}_s$ y $\mathbf{E}_i$ son específicamente relacionados con bases diferentes. Debido a la linealidad de las condiciones de frontera la amplitud del campo esparcido por una partícula arbitraria es una función lineal de la amplitud del campo incidente. La relación entre los campos incidente y esparcido es convenientemente escrita en forma matricial

$$\begin{pmatrix} E_{\parallel s} \\ E_{\perp s} \end{pmatrix} = \frac{e^{ik(r-z)}}{-ikr} \begin{pmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\parallel i} \\ E_{\perp i} \end{pmatrix},$$

donde los elementos S_j ($j = 1, 2, 3, 4$) de la matriz de amplitudes de esparcimiento depende, en general, de θ el *ángulo de esparcimiento* y el ángulo azimutal ϕ .

APÉNDICE B

ÁREAS BAJO LA CURVA DE DISTRIBUCIÓN GAUSSIANA

La probabilidad de que un error caiga entre x y $x + dx$ es

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-x^2/2\sigma^2} dx,$$

por lo tanto, la probabilidad de que un error esté entre 0 y x es

$$\int_0^x \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-x^2/2\sigma^2} dx,$$

aunque esta integral se puede evaluar fácilmente para límites infinitos, no es tan sencilla para límites fijos como se requiere ahora. Se utilizan métodos numéricos de integración, con los resultados que se dan en la tabla B1.

x/σ	Probabilidad de que el error esté entre 0 y x
0	0
0,1	0,04
0,2	0,08
0,3	0,12
0,4	0,16
0,5	0,19
0,6	0,23
0,7	0,26
0,8	0,29
0,9	0,32
1,0	0,34
1,1	0,36
1,2	0,38
1,3	0,40
1,4	0,42
1,5	0,43
1,6	0,45
1,7	0,46
1,8	0,46
1,9	0,47

2,0	0,48
2,5	0,49
3,0	0,499

Tabla B. Tabla de valores para la distribución de Gauss.

Si se requiere la probabilidad de que un error esté entre $\pm x/\sigma$, ese valor debe por supuesto duplicarse. Por ejemplo, el dato para $x/\sigma = 1$ es 0.34, lo que da la cifra de 68% que es justamente el área que se encuentra entre $X \pm \sigma$.

REFERENCIAS

- [1] E. K. Mann, E. A. van der Zeeuw, Ger J. M. Koper, Pierre Schaaf and Dick Bedeaux, "Optical Properties of Surfaces Covered with Latex Particles: Comparison with Theory", *J. Phys. Chem.* VOL. 99, No. 2, (1995) pp. 790-797.
- [2] M. C. Peña-Gomar, F. Castillo, A. García-Valenzuela, Ruben G. Barrera and Elías Pérez, "Coherent optical reflectance from a monolayer of large particles adsorbed on a glass surface", *Applied Optics* VOL. 45, No. 4, (2006) pp. 626-632.
- [3] E. A. van der Zeeuw, L. M. C. Sagis, G. J. M. Koper, E. K. Mann, M. T. Haarmans and D. Bedeaux, "The suitability of scanning angle reflectometry for colloidal particle sizing", *J. Phys. Chem.* VOL. 105, No. 4, (1996) pp. 1646-1653.
- [4] L. Heinrich, E. K. Mann, J. C. Voegel, G. J. M. Koper and P. Schaaf, "Scanning Angle Reflectometry Study of the Structure of Antigen-Antibody Layers Adsorbed on Silica Surfaces", *Langmuir* VOL. 12, No. 20, (1996) pp. 4857-4865.
- [5] H. C. van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles* (Dover Publications, Inc., 1957).
- [6] R. G. Barrera y A. García-Valenzuela "Coherent reflectance in a system of random Mie scatterers and its relation to the effective-medium approach" *J. Opt. Soc. Am. A* VOL. 20, No. 2, (2003) pp. 296-311.
- [7] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (John Wiley & Sons, 1983).
- [8] A. García-Valenzuela, M. C. Peña-Gomar and J. Villatoro, "Sensitivity analysis of angle-sensitive-detectors based on a film resonator", *Opt. Eng.* VOL. 42, (2003) pp. 10884-1092.
- [9] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, *Numerical Recipes in C* (Cambridge University Press, 1994).

- [10] E. K. Mann, L. Heinrich, and P. Schaaf, "Validity of the Uniform Thin-Film Approximation for the Optical Analysis of Particulate Films", *Langmuir* VOL. 13, No. 18, (1997) pp. 4906-4909.
- [11] R. E. Walpole, R. H. Myers and S. L. Myers, *Probabilidad y Estadística para Ingenieros*. (Prentice Hall, 1998).
- [12] M. C. Peña-Gomar, M. L. González-González, A. García-Valenzuela, J. Antó-Roca, and E. Pérez, "Monitoring Particle Adsorption by Use of Laser Reflectometry Near the Critical Angle," *Appl. Opt.* **43**, 5963-5970 (2004).
- [13] J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, (John Wiley & Sons, Inc. 1998).
- [14] D.C. Baird, *Experimentación*, (Prentice Hall, 1991).
- [15] F. Tristán, A. Solís, G. Palestino, C. Gergely, F. Cuisinier, and E. Pérez, "Glucose Oxidase Adsorption on Sequential Adsorbed Polyelectrolyte Films Studied by Spectroscopic Techniques" en The 2nd Mexican Meeting on Theoretical and Experimental Physics 2005, 110-120.