

## La dispersión láser - Un breve resumen

### Vía Láctea: Gas luminoso y polvo oscuro

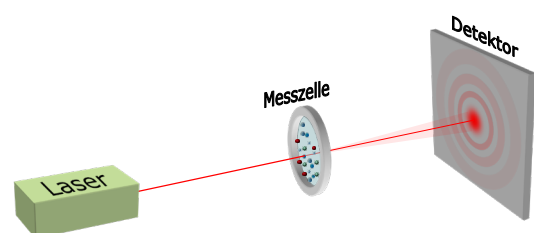
En la década de 1920, el astrónomo suizo R.J. Tümppler descubrió que los cúmulos estelares lejanos parecían más oscuros de lo que cabría esperar por su distancia. A ese fin, llegó a la conclusión de que parte de la luz estelar se pierde en su camino hacia la Tierra. Unos años más tarde, el astrónomo estadounidense E.P. Hubble observó que el número medio de galaxias visibles en la dirección hacia el centro de nuestra Vía Láctea en la constelación de Sagitario es significativamente menor que cuando se mira hacia la Osa Mayor, por ejemplo. Además de las brillantes nubes de gas, compuestas principalmente de hidrógeno, también hay numerosas zonas oscuras en el llamado plano galáctico que se tragan casi por completo la luz entrante de los objetos situados detrás de ellas. El polvo interestelar fue descubierto.



El polvo interestelar suele estar formado por partículas muy pequeñas – normalmente de entre 0,1 y 1  $\mu\text{m}$  de diámetro – que dispersan y absorben la luz de las estrellas. Dado que estas partículas no pueden analizarse con métodos alternativos como la microscopía electrónica, la aplicación de la teoría de la dispersión de la luz es de gran importancia para los astrónomos que investigan el polvo interestelar o interplanetario. En el laboratorio, para aplicaciones terrestres por así decirlo, las condiciones son algo más fáciles. O quizás sería mejor decir: los retos son diferentes. En este caso, la estructura óptica del sistema completo puede adaptarse a los requisitos, y normalmente se sabe más sobre el material de la muestra analizada que en el caso de las partículas espaciales. La luz de las estrellas, con su amplio espectro de longitudes de onda, puede sustituirse por luz láser monocromática y la composición química del material de la muestra suele ser bien conocida. Sin embargo, surgen nuevas dificultades, especialmente en la preparación adecuada del colectivo de partículas que se va a medir. Pero, paso a paso, empezamos por el diseño básico de un instrumento adecuado para medir la distribución del tamaño de las partículas mediante dispersión láser.

### Diseño básico de un analizador láser de partículas

Básicamente, la estructura es siempre la misma: Un rayo de luz, normalmente suministrado por un láser, atraviesa la muestra que se desea medir. Detrás, la distribución de intensidad generada por la difracción o la dispersión se registra con un detector. Atención: el colectivo de partículas que se va a medir debe estar suficientemente diluido, no debe aglutinarse ni formar aglomerados. La distribución de intensidad medida muestra entonces un sistema de numerosos anillos más o menos concéntricos, cuya distancia se correlaciona con el tamaño de las partículas. Las partículas grandes crean anillos muy próximos, mientras que las pequeñas crean anillos muy alejados. Si a continuación se determina la distancia entre los anillos individuales, se puede calcular el tamaño de las partículas a partir de la distancia.



### Las teorías de la dispersión

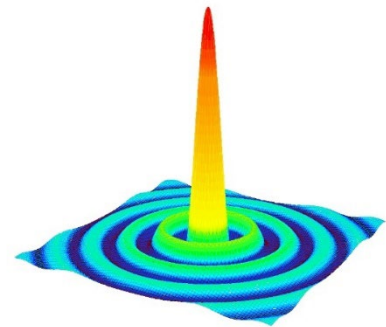
Las teorías utilizadas para eso son **la teoría de Fraunhofer** (también conocida como aproximación de Fraunhofer) y **la teoría de Mie**. Con **la teoría de Fraunhofer**, la distribución de intensidad medida se describe únicamente por la llamada difracción de la luz láser sobre partículas. (Ésta es también una de las razones por las que el término „difracción láser“ se utiliza a menudo en la práctica de forma un tanto simplista.)

La difracción es un fenómeno que se produce siempre que una onda encuentra un obstáculo, como las partículas. Al superponer diferentes partes del frente de onda perturbado por la partícula (interferencia), se forma un patrón de difracción característico detrás de la partícula,

cuyo exacto se describe mediante la difracción de Fraunhofer. La ilustración de la derecha es una representación gráfica de la amplitud de dispersión de una partícula esférica. La amplitud de la luz dispersa (codificados adicionalmente en colores) es la amplitud de la luz dispersa (esto es, la intensidad<sup>1</sup>). La distancia desde el centro de la imagen indica el ángulo de dispersión, es decir, en el centro de la imagen el ángulo de dispersión es cero (no hay dispersión) y el ángulo aumenta hacia los bordes. La ilustración muestra claramente el máximo de difracción central para ángulos de dispersión muy pequeños, que tiene la mayor intensidad de luz dispersada. Hacia ángulos de dispersión mayores, y por tanto a distancias mayores del centro detector de un instrumento de medición correspondiente, se suceden alternativamente anillos oscuros y brillantes, cuya distancia está directamente relacionada con el diámetro de la partícula. Cuanto más estrechos sean los anillos, mayores serán las partículas y viceversa.

La gran ventaja de la teoría Fraunhofer es que no es necesario conocer los parámetros ópticos del material de la muestra. Sin duda alguna, hay que señalar que inicialmente se parte de una geometría esférica.

En muchos casos, el uso de la teoría Fraunhofer es suficiente para determinar el tamaño de las partículas. Pero con partículas no transparentes y especialmente pequeñas, la difracción por sí sola no puede utilizarse. Los límites de la teoría Fraunhofer se alcanzan cuando el tamaño de las partículas se aproxima a la longitud de onda de la luz láser utilizada.



### Dispersión de Mie

La teoría de Mie es adecuada para diámetros de partículas del orden de magnitud de la longitud de onda de la luz y menores. La teoría de Mie es la solución completa de las ecuaciones de Maxwell para la dispersión de ondas electromagnéticas por partículas esféricas. Y eso qué significa? Es concebible que la onda electromagnética de la luz se acople a los átomos y moléculas de una partícula, por así decirlo, y los haga vibrar.

Estas vibraciones generan entonces ondas electromagnéticas, más concretamente ondas luminosas de la misma longitud de onda (dispersión elástica), que se emiten en todas las direcciones posibles. Al superponer las ondas individuales de las distintas zonas de la partícula, se forma una distribución de intensidad característica. A diferencia de la difracción Fraunhofer, ésta puede observarse no sólo en la dirección frontal, sino también en ángulos de dispersión superiores a noventa grados.

La propagación de las ondas electromagnéticas se describe en términos muy generales en las ecuaciones de Maxwell. Basándose en ellas, Gustavo Mie investigó a principios del siglo XX los efectos de la dispersión de

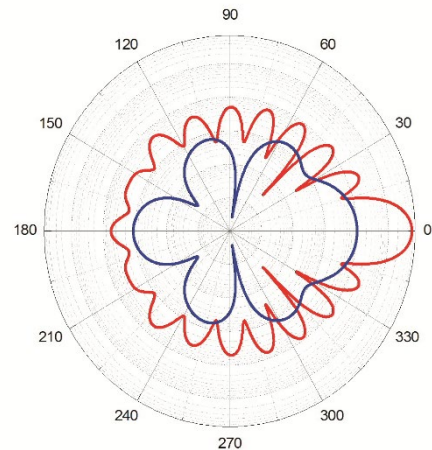
<sup>1</sup> En sentido estricto, la intensidad es, por supuesto, el cuadrado de la amplitud

la luz en soluciones coloidales metálicas, en particular la dispersión de la luz en partículas finas de oro, y fue uno de los primeros en desarrollar una teoría completa al respecto, que más tarde recibió su nombre.

### El diagrama polar

La distribución de la intensidad de la luz dispersada en función del ángulo puede visualizarse claramente con ayuda de un diagrama polar. El diagrama dice así: Los números del borde exterior del diagrama indican el ángulo de dispersión. La distancia entre el centro del diagrama y la curva de distribución coloreada muestra la intensidad de la luz dispersada en esta dirección. Cabe señalar aquí que el eje de intensidad radial es logarítmico. Si se compara la línea azul con la roja, se puede ver que para partículas más grandes – roja – la intensidad para ángulos de dispersión pequeños – 0° hasta aprox. 15° - es unas cien veces más fuerte que en la dirección inversa a cerca de 180°. Esta diferencia ya es significativamente menor para la curva azul. De esto se aprende, que para diámetros de partícula muy pequeños, la intensidad de la luz retrodispersada adquiere importancia.

De forma análoga al procedimiento de difracción Fraunhofer, la distribución de intensidad puede utilizarse ahora para calcular el tamaño de las partículas. Pero la dificultad del cálculo de Mie radica en que, a diferencia de la teoría Fraunhofer, es necesario conocer las constantes de material del sistema analizado. Concretamente, lo que se necesita: Parte real e imaginaria del índice de refracción complejo; entonces índice de refracción y coeficientes de absorción (que a menudo se resumen como parámetros de Mie) tanto para el material de la muestra como para el medio de dispersión utilizado. Esto se aplica en cada caso a la longitud de onda de la luz utilizada, o incluso todos los índices para todas las longitudes de onda si hay varias longitudes de onda de luz diferentes. A pesar de las extensas bases de datos, que al menos proporcionan el índice de refracción de numerosos materiales, no se dispone de los correspondientes conjuntos de parámetros para muchos sistemas de muestras de la práctica diaria de laboratorio. Primero deben determinarse mediante análisis exhaustivos. Un breve aviso: Una y otra vez leemos que los parámetros de Mie pueden determinarse midiendo la distribución del tamaño de las partículas mediante dispersión láser. Por desgracia, esto no es tan fácil, lo que no es de extrañar, ya que estos parámetros son necesarios para calcular el tamaño de las partículas. No obstante, es posible obtener ciertos conocimientos sobre los parámetros de Mie. Este tema se tratará brevemente más adelante.



Intensidad de dispersión de la luz láser roja, que se dispersa una vez sobre partículas de oro con un diámetro de 1,5  $\mu\text{m}$  (= línea roja) y una vez sobre partículas de oro con un diámetro de 0,5  $\mu\text{m}$  (= línea azul).

### La tecnología: Estructura óptica

Después que mostrado las teorías básicas de la dispersión de la luz, a continuación aquí se describe más detalle de la estructura óptica de un analizador láser de partículas. La colocación básica descrita puede realizarse con dos conceptos diferentes. Además de los componentes mencionados (detector de célula de medición láser), debe integrarse en la trayectoria del rayo una lente convergente (lente de Fourier) para enfocar la luz dispersa hacia el detector. La disposición de esta lente de Fourier es la diferencia decisiva entre el llamado diseño **convencional** y el diseño de **Fourier inverso**.

### **Estructura convencional**

Para ello, se genera un rayo láser paralelo suficientemente ancho, en el que se inserta la célula de medición con las partículas de dispersión. La lente de Fourier se sitúa entre la célula de medición y el detector. Dado que la distancia focal de la lente de Fourier determina el rango de medición en esta disposición, es necesario cambiar la lente para modificarlo. La lente debe ajustarse con gran precisión, ya que se miden ángulos muy pequeños, especialmente con partículas de gran tamaño, y una inclinación de la lente de Fourier influye directamente en el resultado de la medición. Otra desventaja de esta disposición es la limitada posibilidad de medir grandes ángulos de dispersión. Se sabe que estos grandes ángulos de dispersión son necesarios para la medición de partículas muy pequeñas.

### **Estructura inversa de Fourier**

En la década de 1980, FRITSCH GmbH introdujo el diseño de Fourier inverso como alternativa con el primer modelo de la serie ANALYSETTE 22. A diferencia de la configuración convencional, la lente de Fourier está situada delante de la célula de medición, de modo que no está iluminada por un rayo láser paralelo, sino por un convergente. De este modo, la luz dispersa se enfoca directamente en el detector sin más elementos ópticos. Aunque al principio muchos fabricantes se mostraron escépticos, el principio básico del diseño de Fourier inverso ha demostrado su eficacia en muchos instrumentos. La configuración de Fourier se describe junto con la configuración convencional en la norma ISO 13320 relativa a la difracción láser.

La ventaja reside en su diseño comparativamente fácil, en el que no hay que mover ninguna pieza para cubrir todo el rango de medición.

### **Las matemáticas: Cálculo de la distribución granulométrica**

Como ya se ha mencionado, casi todas las muestras relevantes para la aplicación consisten en partículas de diámetros no idénticos. Más bien, se encuentra un continuo de tamaño de partícula, y por tanto, una superposición de todas las respectivas distribuciones de luz difusa. Esto significa que se obtiene una señal de medición menos estructurada en comparación con un solo diámetro de partícula. A partir de esta señal de medición deben calcularse ahora los diámetros individuales de las partículas y sus proporciones relativas en la muestra.

Para ello, primero se divide todo el rango de medición en intervalos individuales y, a continuación, se establece un sistema de ecuaciones que describe la intensidad de la luz dispersa para cada uno de los elementos detectores existentes para cada intervalo de tamaño de partícula. La solución de este sistema de ecuaciones define las proporciones relativas respectivas, es decir, la distribución granulométrica buscada. Esta es también la razón que esta técnica de determinación del tamaño de las partículas sólo está disponible comercialmente desde los años ochenta. Antes, la potencia de cálculo necesaria para resolver los sistemas de ecuaciones no estaba disponible a un precio razonable.

Desgraciadamente, los sistemas de ecuaciones que hay que resolver son inestables. Inestable significa que incluso los cambios más ligeros en los valores de entrada - en este caso los valores medidos - pueden provocar cambios drásticos en los resultados. Este comportamiento no es específico de cada máquina, sino que se debe fundamentalmente a la naturaleza del proceso. Sin embargo, existen varios métodos matemáticos para controlar estas inestabilidades de modo que se puedan seguir obteniendo resultados estables, reproducibles y precisos. Aquí hay que tener cuidado de que la estabilización de los sistemas de ecuaciones no sea demasiado fuerte, ya que esto provoca un alisamiento cada vez mayor de la curva de resultados y se traga cualquier detalle existente de la distribución.

Como ya se ha mencionado, al usar la teoría de Mie, la selección de los parámetros ópticos tiene a veces un efecto significativo en la solución del sistema de ecuaciones, luego en el resultado. Aquí hay la oportunidad antes mencionada de, al menos, limitar la selección de los parámetros de Mie. La estrategia es la siguiente:

Utilizando el mejor conjunto posible de parámetros de Mie, la distribución del tamaño de las partículas se determina a partir de la distribución de intensidad medida de la luz dispersa.

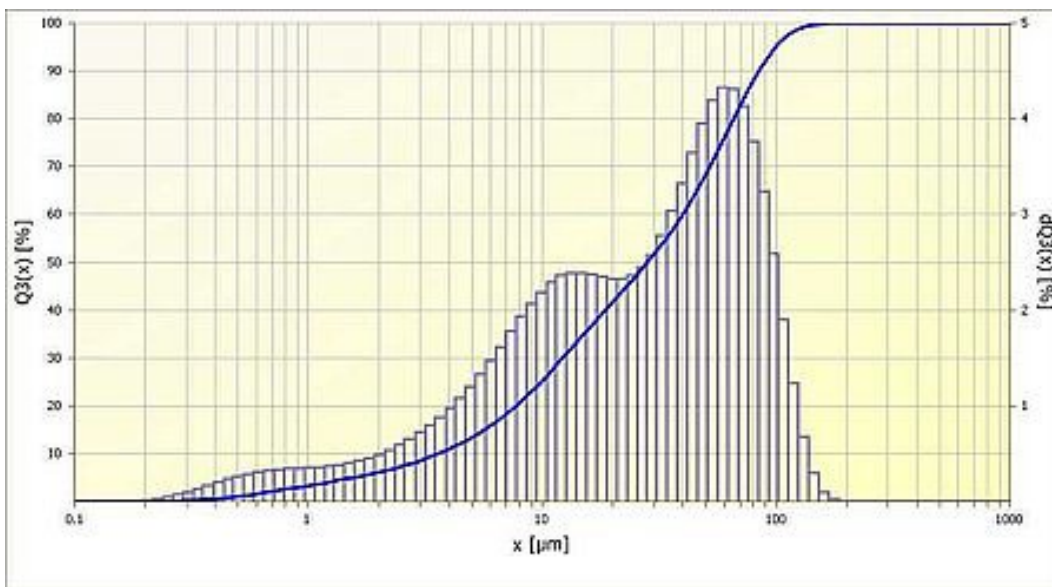
Con esta distribución de tamaños, ahora se adopta de nuevo el enfoque inverso, se determina la distribución de intensidad esperada en función del ángulo de la luz dispersada utilizando los parámetros de Mie seleccionados. Este proceso es relativamente fácil y se conoce como simulación. A continuación, la distribución de intensidad calculada (simulada) se compara con la distribución real medida. La concordancia entre la distribución de intensidad simulada y la realmente medida indica la fiabilidad del resultado y la corrección de los parámetros de Mie seleccionados. Ahora puede cambiar los parámetros de Mie y repetir el procedimiento.

En la práctica, suele demostrarse que la distribución de intensidad simulada y medida no es perfecta, ya que numerosos factores influyen en la distribución de intensidad. A las interferencias, siempre presentes durante la medición, se añaden, las desviaciones de la forma esférica ideal y las inhomogeneidades de las partículas. No puede suponerse que los parámetros de Mie puedan determinarse simplemente comparando la simulación con la medición. No obstante, el método es una herramienta útil para seleccionar los parámetros adecuados y puede aplicarse elegantemente con el software ANALYSETTE 22, por ejemplo.

### Resultados

La dispersión láser determina la distribución relativa del volumen de la muestra medida. Esto significa, que el resultado de una medición mediante dispersión láser define el porcentaje del volumen total de la muestra contenido en partículas más pequeñas que un determinado tamaño de partícula. Esta figura clave suele denominarse  $Q_3(x)$ .

También es posible ver qué porcentaje del volumen total de la muestra está formado por partículas que se encuentran dentro de un determinado intervalo de tamaño. Esta figura clave suele denominarse  $dQ_3(x)$ .



**Imagen:** Distribución granulométrica de ceniza fina con un ANALYSETTE 22. La línea continua es la denominada curva de suma  $Q_3(x)$ , las barras representan los valores de  $dQ_3(x)$ .

**Autor:** Dr. Günther Crolly, Fritsch GmbH, E-Mail: [info@fritsch.de](mailto:info@fritsch.de)