

Determinación del tamaño de partículas pequeñas por scattering de luz

Determination of the size of small particles by light scattering

Abner Velazco¹, Abel Gutarra¹

¹ Laboratorio de Materiales Nanoestructurados, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Perú

Recibido : 23/02/2017 Aceptado: 02/08/2017

RESUMEN

En este trabajo se describe el diseño y la construcción de un sistema para medir la distribución angular del scattering de luz de micro esferas dieléctricas suspendidas en agua, usando un láser como fuente de luz. El trabajo cubre el desarrollo de un sistema de detección óptico para mejorar la relación señal ruido. Reportamos medidas experimentales de scattering de luz de suspensiones coloidales de esferas de látex con diámetros nominales de 0,49 y 1,03 μm , y un coeficiente de variación de 3%. Se utilizaron dos láseres de diferentes longitudes de onda, 632,8 y 532,0 nm, para observar la variación de la distribución angular de scattering. Los resultados experimentales fueron comparados con distribuciones de scattering angular generadas por la teoría de Mie para determinar el tamaño de partícula. Los diámetros obtenidos fueron 0,49 y 0,95 μm con una incertidumbre relativa de 6,1 y 5,3%, respectivamente.

Palabras clave: Scattering de luz, teoría de Mie, micropartículas de látex

ABSTRACT

In this work, we describe the design and construction of a system to measure the angular light scattering distribution from small dielectric spheres suspended in water, using a laser as the light source. It also covers the development of an optical detection system to improve the signal-to-noise ratio. We report on the experimental measurements of light scattering from colloidal suspensions of latex spheres with nominal diameters of 0.49 and 1.03 μm and a coefficient of variation of 3%. Two lasers with different wavelengths (632.8 and 532.0 nm) were used to observe the variation of the angular scattering distribution. The experimental results were then compared with angular scattering distributions generated from Mie theory, in order to determine the particle size. We obtained diameters of 0.49 and 0.95 μm , with a relative accuracy of 6.1 and 5.3%, respectively.

Keywords: Light scattering, Mie theory, latex microparticles.

1. INTRODUCCIÓN

El scattering* describe la interacción entre la luz y partículas pequeñas, de tamaño similar a la longitud de onda de la luz. Si se miden las intensidades de la luz antes y después de la interacción, es posible deducir el tamaño de las partículas.

La técnica de light scattering se renueva continuamente y ha recobrado un fuerte interés debido a las investigaciones en la fabricación y caracterización de nanoestructuras inorgánicas y biológicas. Algunas de sus variantes actuales son, Photon Correlation Spectroscopy (PCS) y el uso de patrones Speckle [1, 2,

3]. I. Weiner, M. Rust, y T. D. Donnelly [4], así como R. M. Drake y J. E. Gordon, [5] reportaron la construcción de un equipo de scattering de luz angular y la obtención del tamaño de partícula por este método. Otros artículos como el de J. J. Hermans y S. Levinson [6] discutieron con más detalle factores geométricos importantes en el diseño del equipo.

Un antecedente local es el trabajo realizado por Joakim Karlsson S. en el Laboratorio de Películas Delgadas de la Facultad de Ciencias, donde se implementó un equipo para la medida del scattering de luz en un ángulo fijo y se utilizó para determinar el peso molecular de polímeros y el tamaño de partículas en suspensión [7].

* Usamos el término scattering para referirnos a la interacción de radiación electromagnética con partículas metálicas o dieléctricas. El término es más amplio y puede incluir interacciones entre partículas (Rutherford), o entre radiación y partícula (Compton).

* Correspondencia: Tel: 381-3868; fax: 481-0824;
E-mail: abnervelazco@yahoo.com, agutarra@uni.edu.pe

2. Fundamento teórico

Una onda plana, con campo eléctrico E_0 , incide en las partículas suspendidas en un medio líquido. El campo E_s del scattering se propaga en una dirección θ que se denomina ángulo de scattering, Figura 1.

Para la evaluación del equipo construido se usaron partículas esféricas de látex, partículas monodispersas de dimensiones comparables a la longitud de onda de la luz incidente. Las ecuaciones que permiten calcular el campo E_s , fueron desarrolladas por Mie [8, 9].

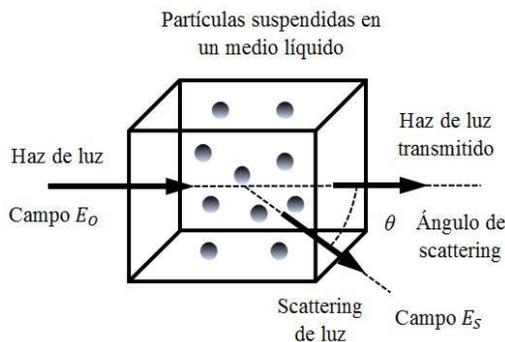


Figura 1. Un haz de luz incide sobre un grupo de partículas suspendidas en un medio líquido. El scattering de luz es producido por la interacción del campo E_0 y las partículas. Un haz de scattering y el haz transmitido forman un plano de scattering, y el ángulo formado por estos es considerado el ángulo de scattering.

Para la solución del problema se deben hacer las siguientes consideraciones.

- (i) *Scattering único.* La distancia media entre partículas es mayor que la longitud de onda de la luz incidente, esto se consigue para una alta dilución del coloide. Con esta condición, el campo total de scattering es la suma de los campos que producen las partículas individualmente.
- (ii) *Scattering elástico.* Considera el comportamiento de la molécula como un dipolo inducido que radia con la misma longitud de onda que la onda incidente. Como no se produce pérdida de energía por absorción, se la denomina elástica.
- (iii) *Scattering estático.* La señal de scattering es promediada en un intervalo de tiempo, a diferencia del scattering dinámico, donde se consideran las fluctuaciones en la señal debido al movimiento Browniano de las partículas.

Bajo estas condiciones, la teoría de Mie calcula los campos electromagnéticos de scattering fuera de una partícula esférica, sobre la cual incide una onda plana linealmente polarizada. El campo eléctrico fuera de la esfera está dado por,

$$\bar{E}_s = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (i a_n \bar{N}_{e1n} - b_n \bar{M}_{o1n}) \tag{1}$$

donde,

$$E_n = i^n E_0 (2n + 1) / n(n + 1) \tag{2}$$

E_0 es el campo de la luz incidente y los coeficientes a_n y b_n están dados por,

$$a_n = \frac{\mu m^2 j_n(mx) [x j_n(x)]' - \mu_1 j_n(x) [m x j_n(mx)]'}{\mu n^2 j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(x) [m x j_n(mx)]'} \tag{3}$$

$$b_n = \frac{\mu_1 j_n(mx) [x j_n(x)]' - \mu j_n(x) [m x j_n(mx)]'}{\mu_1 j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu h_n^{(1)}(x) [m x j_n(mx)]'} \tag{4}$$

$j_n(x)$ es la función de Bessel, $h_n^{(1)}(x)$ la función de Hankel de primera especie. \bar{N}_{e1n} y \bar{M}_{o1n} son los armónicos esféricos, donde las letras e y o se refieren a las series par o impar de los armónicos [10]. Es importante resaltar que estas funciones dependen del ángulo de scattering θ .

Debido a que las partículas en estudio no presentan propiedades magnéticas, podemos considerar que, $\mu = \mu_1$.

El parámetro de tamaño x y el índice de refracción relativo m están dados por

$$x = \frac{2\pi N d}{\lambda} \tag{5}$$

$$m = \frac{N_1}{N} \tag{6}$$

donde N_1 y N son los índices de refracción de la partícula y del medio, respectivamente, d representa el diámetro de la partícula.

La conexión entre el modelo teórico expresado por la ecuación (1) y las intensidades medidas, se establece por la siguiente ecuación,

$$\left(\frac{I_{sct}}{I_{inc}} \right) = \left| \frac{\bar{E}_s}{\bar{E}_0} \right|^2 \tag{7}$$

donde I_{sct} representa la intensidad de scattering e I_{inc} la intensidad incidente.

El cociente de intensidades se obtiene experimentalmente con el sistema construido y el lado derecho de la ecuación contiene implícito el tamaño promedio “d” de la partícula. Sin embargo el proceso de despeje es muy complicado. El procedimiento empleado consiste en medir las Intensidades I_{sct}/I_{inc} para diferentes ángulos de scattering θ y comparar la gráfica obtenida con la curva teórica generada según el modelo representado por el modelo de Mie (ecuaciones 1-7).

3. EXPERIMENTAL

3.1 Implementación del sistema óptico

El sistema implementado se muestra en la Figura 2. En el centro de una mesa goniométrica se colocó la muestra dentro de una celda cilíndrica de vidrio de 17 mm de diámetro interior. Se usaron dos láseres, uno de He-Ne (632,8 nm, 5 mW) y uno de estado sólido Nd YAG (532,0 nm, 25 mW). La luz de éste último, ingresa al circuito óptico por medio de un espejo, que es removido cuando se usa el láser de He-Ne. Los dos haces fueron linealmente polarizados perpendicular al plano de scattering y modulados con un chopper óptico para reducir la relación señal/ruido por medio de un amplificador Lock-in.

Se utilizó un divisor de haz (DH) para obtener un haz de referencia que permita reducir fluctuaciones de intensidad de luz. Esta señal es detectada por el fotodiodo F1.

La Apertura 1, cercana a la muestra, reduce el área de la sección transversal del haz. El scattering de luz generado por la muestra atraviesa otra apertura, Apertura 2, de igual diámetro que la anterior, colocada a mitad de camino entre el centro de la mesa y otro fotodiodo F2.

Esta última apertura y el fotodiodo F2, fueron montados sobre el brazo de la mesa goniométrica. La mesa goniométrica permite tomar medidas de scattering de luz a diferentes ángulos con una incertidumbre de $\pm 0,05^\circ$. Debido a que el tamaño del área activa del fotodiodo introduce una incertidumbre mayor a la del goniómetro, las mediciones se realizaron tomando ángulos de scattering cada 1° . Con el Lock-in se tomaron datos de la relación entre las señales de los fotodiodos F1 y F2 para cada posición angular, y promediados para un intervalo entre 15-25 s. La transmisión de datos del Lock-in a la PC se hizo por el puerto serial utilizando un software escrito en el lenguaje LabView (National Instruments) proporcionado por el fabricante del Lock-in.

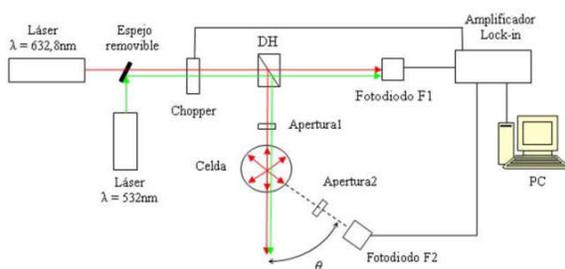


Figura 2. Esquema del montaje experimental para la medición de scattering de luz angular con dos longitudes de onda. El haz de luz láser incide sobre el divisor de haz (DH), el haz transmitido es medido por el fotodiodo F1 como señal de referencia y el haz reflejado en 90° incide sobre la celda que contiene la muestra. El scattering es medido por el fotodiodo F2. Se usa un amplificador Lock-in para aumentar el valor de la relación señal ruido.

Debido a la forma cilíndrica de la celda, el haz de luz láser que incide sobre su superficie se refracta alrededor del haz transmitido. Para evitar realizar mediciones del haz refractado, las medidas de scattering fueron realizadas en el intervalo de 20° a 90° .

3.2 Sistema de detección de luz

La señal de scattering, medida por el fotodiodo F2, se convirtió a voltaje con un amplificador operacional Analog Devices AD795, con un valor de desviación de voltaje de entrada, V_{OS} , de $100 \mu V$ y un valor de desviación de corriente de entrada, I_{OS} , de 0.1 pA . Ver Figura 3. El fotodiodo fue conectado en modo fotovoltaico [11, 12, 13], sin voltaje de polarización, para evitar la corriente en oscuro [13] en la señal medida. La fotocorriente producida en F2, genera una caída de potencial en la resistencia R_p , igual al voltaje de salida del amplificador operacional. El condensador C_p , paralelo a esta resistencia, elimina oscilaciones generadas por capacitancias parásitas a la salida del circuito.

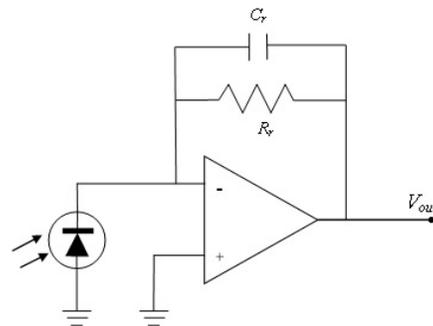


Figura 3. Fotodiodo conectado en modo fotovoltaico a un amplificador operacional como convertidor corriente-voltaje. La fotocorriente genera una caída de potencial en la resistencia R_p , esta caída de potencial es igual al voltaje de salida del amplificador operacional. El condensador C_p es utilizado para eliminar oscilaciones debido a capacitancias parásitas a la salida del circuito.

El valor de C_p es elegido de modo que la frecuencia de oscilación debido a la capacitancia parásita no esté dentro del ancho de banda del circuito. El ancho de banda del circuito de amplificación fue de 796 Hz (con $R_p = 100 \text{ M}\Omega$ y $C_p = 2 \text{ pF}$).

3.3 Preparación de la muestra

Se utilizaron suspensiones de microesferas de poliestireno (Ted Pella, Inc.) con un índice de refracción de 1,59, densidad de $1,05 \text{ g/cm}^3$, con diámetros nominales de $0,49$ y $1,03 \mu\text{m}$ según el fabricante. Las microesferas se dispersaron en agua ultra pura con diluciones del orden de $\sim 10^6$ partículas/ml para evitar el scattering múltiple.

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Las curvas de scattering teóricas fueron generadas por el software MiePlot v4.3 [14]. Este programa de acceso libre evalúa las ecuaciones de Mie y presenta el gráfico $\log(I_{sct}/I_{inc})$ vs θ .

4.1 Curvas de scattering experimentales y teóricas

En las Figuras 4 y 5 se observan las curvas de scattering teórica y experimental para las microesferas de 1,03 y 0,49 μm de diámetro nominal para el láser de 632,8 nm.

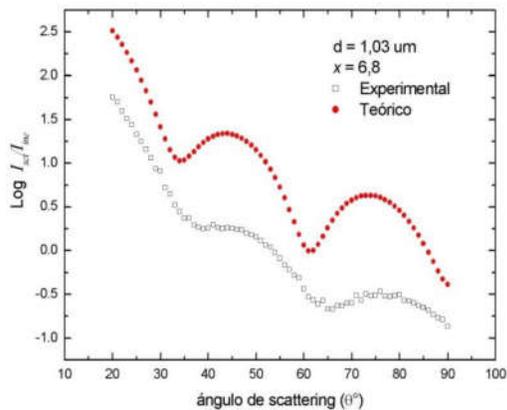


Figura 4. Curva teórica y experimental de scattering angular para esferas de poliestireno de 1,03 μm de diámetro obtenidas para un $\lambda = 632,8$ nm, con un parámetro de tamaño $x = 6,8$

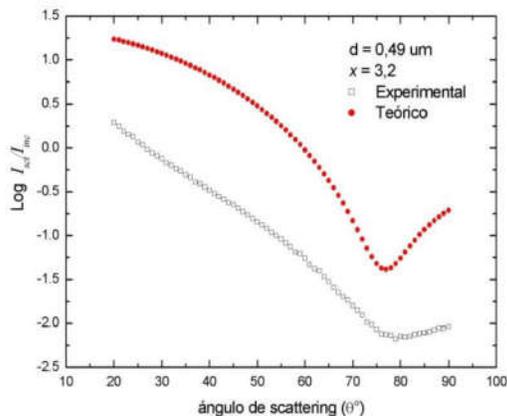


Figura 5. Curva teórica y experimental de scattering angular para esferas de poliestireno de 0,49 μm de diámetro obtenidas para un $\lambda = 632,8$ nm con un parámetro de tamaño $x = 3,2$

En las Figuras 6 y 7. se observan las curvas de scattering teórica y experimental para las microesferas de 1,03 y 0,49 μm de diámetro para el láser de 532 nm.

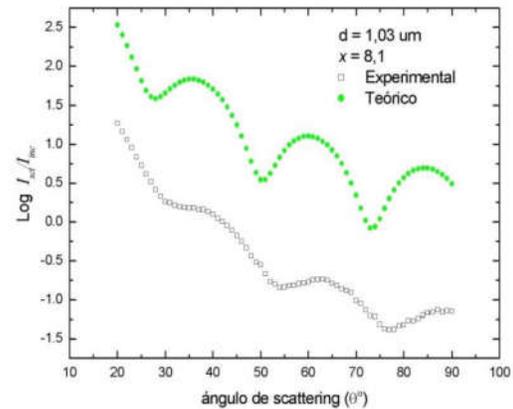


Figura 6. Curva teórica y experimental de scattering angular para esferas de poliestireno de 1,03 μm de diámetro obtenidas para un $\lambda = 532,0$ nm con un parámetro de tamaño $x = 8,1$

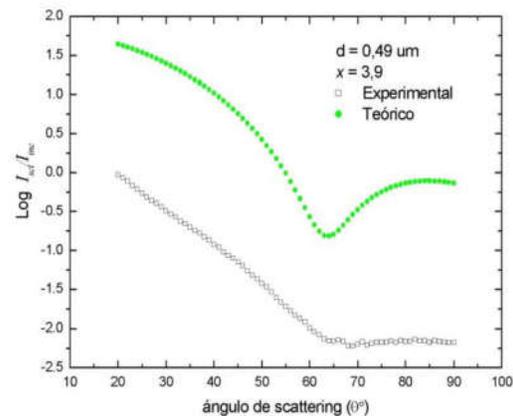


Figura 7. Curva teórica y experimental de scattering angular para esferas de poliestireno de 0,49 μm de diámetro obtenidas para un $\lambda = 532,0$ nm con un parámetro de tamaño $x = 3,9$

De las Figuras 4, 5, 6 y 7, se puede observar que al aumentar el parámetro de tamaño, disminuyendo la longitud de onda, las posiciones de los mínimos y máximos característicos de estas curvas se desplazan en la dirección en la que disminuye el ángulo de scattering.

Para observar de forma experimental el cambio en las curvas de scattering con la concentración y hallar la concentración de trabajo adecuada, se prepararon muestras de las microesferas de 1,03 μm de diámetro de diferentes concentraciones y se realizaron las medidas de scattering para el láser de 632,8 nm. En la Figura 8. se pueden observar las curvas de scattering para diferentes concentraciones, donde $c_1 > c_2 > c_3 > c_4 > c_5 > c_6 > c_7 > c_8 > c_9$. Se puede observar que a concentraciones altas, el perfil de la curva se suaviza debido al scattering múltiple entre las partículas. En las mediciones posteriores se utilizó la concentración c_4 debido a la mejor definición de los mínimos de intensidad.

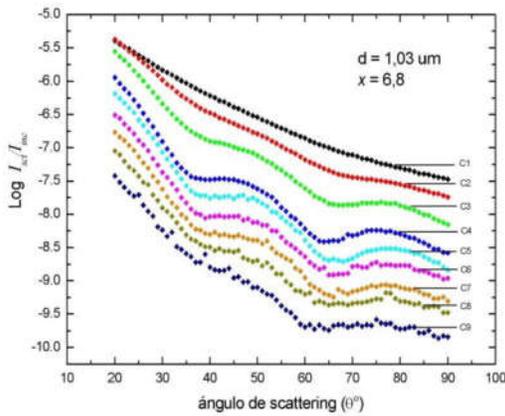


Figura 8. Curvas de scattering experimental para muestras de diferentes concentraciones correspondientes a las partículas de poliestireno de 1,03 μm diámetro y longitud de onda de 632,8 nm. Se muestran curvas para nueve concentraciones diferentes, donde $c_1 > c_2 > c_3 > c_4 > c_5 > c_6 > c_7 > c_8 > c_9$; con $c_4 \sim 10^6$ partículas/ml.

4.2 Medición del tamaño de partículas por microscopía electrónica de transmisión

Para verificar la forma y tamaño de las partículas indicadas por el fabricante, se utilizó un microscopio electrónico por transmisión (JEOL 3000) y el software libre ImageJ para estimar su diámetro promedio. La micrografía se aprecia en la Fig. 9.

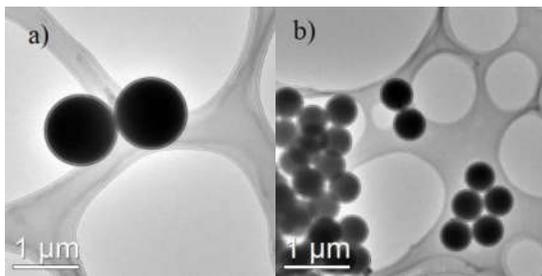


Figura 9. Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión correspondientes a las partículas de poliestireno de a) 1,03 μm y b) 0,49 μm.

Los diámetros promedio obtenidos por microscopía fueron $1,16 \pm 0,04 \mu\text{m}$ para las microesferas de 1,03 μm y $0,52 \pm 0,03 \mu\text{m}$ para las microesferas de 0,49 μm. La incertidumbre en el diámetro promedio corresponde a la desviación estándar.

Determinación del tamaño de partículas desconocidas por comparación entre las curvas de scattering experimentales y teóricas

Las posiciones angulares de los mínimos característicos de las curvas de scattering fueron utilizadas para tener una aproximación del tamaño de las microesferas. Se utilizaron dos curvas teóricas cuyos

ángulos de mínima intensidad se asemejen a las de las curvas experimentales. El proceso se puede describir de la siguiente manera.

- (i) Se grafica la curva de scattering experimental de las partículas de tamaño desconocido. Se ubica el ángulo que corresponde a un mínimo θ_x .
- (ii) Se grafican dos curvas teóricas cuyos mínimos θ_1 y θ_2 cumplan la condición $\theta_1 < \theta_x < \theta_2$. La variable independiente para estas curvas teóricas son los diámetros promedios d_1 y d_2 .
- (iii) Se varían d_1 y d_2 de modo que el intervalo $\Delta\theta = \theta_2 - \theta_1$ sea lo más pequeño posible cumpliendo la condición (ii).

En la Fig. 10 se aplica el método para el caso de las microesferas de 1,03 μm de diámetro nominal, con $\lambda = 632,8 \text{ nm}$, que presenta dos mínimos de intensidad en el rango de medición, los valores más pequeños de $\Delta\theta$ que se obtuvieron fueron $\Delta\theta_1 \approx 5^\circ$ y $\Delta\theta_2 \approx 7^\circ$, entre los cuales se encuentra el primer y segundo mínimo de la curva experimental, respectivamente. Las curvas teóricas generadas para obtener estos valores de $\Delta\theta$ corresponden a microesferas de $d_1 = 0,9$ y $d_2 = 1 \mu\text{m}$ de diámetro, por lo que el diámetro experimental hallado fue de 0,95 μm con una incertidumbre relativa de 5,3%.

En la Fig. 11 se aplica el procedimiento para las microesferas de 0,49 μm de diámetro nominal, con $\lambda = 632,8 \text{ nm}$, que presenta un solo mínimo de intensidad en el rango de medición, el menor $\Delta\theta$ obtenido fue $\Delta\theta \approx 8^\circ$, donde se encuentra el único mínimo de la curva experimental. Las curvas teóricas generadas para obtener este valor de $\Delta\theta$ corresponden a microesferas de $d_1 = 0,46$ y $d_2 = 0,52 \mu\text{m}$ de diámetro, por lo que el diámetro experimental hallado fue de 0,49 μm con una incertidumbre relativa de 6,1%.

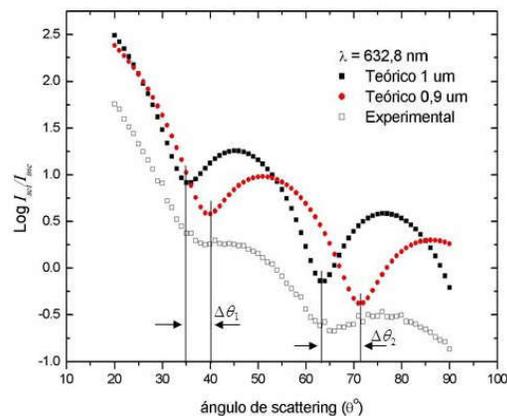


Figura 10. Comparación entre la curva experimental de las microesferas de 1,03 μm de diámetro nominal y dos curvas teóricas para microesferas de 0,9 y 1 μm de diámetro. Las posiciones angulares de los mínimos de la curva experimental se encuentran en los intervalos $\Delta\theta$ generados por estas curvas teóricas, $\Delta\theta_1 \approx 5^\circ$ y $\Delta\theta_2 \approx 7^\circ$

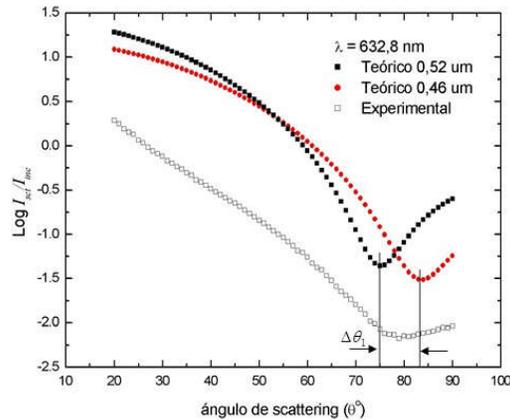


Figura 11. Comparación entre la curva experimental de las microesferas de 0,49 μm de diámetro nominal y curvas teóricas para microesferas de 0,46 y 0,52 μm de diámetro. La posición angular del mínimo de la curva experimental se encuentra en el intervalo $\Delta\theta_1 \approx 8^\circ$ generado por estas curvas teóricas.

5. CONCLUSIONES

Se construyó un sistema óptico para la medición del scattering de luz producido por partículas dieléctricas en medio acuoso, con diámetros del orden de 1 μm. Las mediciones mostraron buena repetibilidad y alta relación señal ruido para un intervalo angular de medición entre 20° y 90°.

A partir de la posición de los mínimos de intensidad de las curvas de scattering, se propuso una técnica sencilla para obtener el tamaño de partículas esféricas, comparando los mínimos de intensidad característicos de las curvas experimentales y teóricas. El diámetro obtenido para la muestra de 0,49 μm de diámetro nominal fue de 0,49 μm con una incertidumbre relativa de 6,1%. Para las muestras de 1,03 μm de diámetro nominal, el diámetro obtenido fue de 0,95 μm con una incertidumbre relativa de 5,3%.

AGRADECIMIENTOS

A la Asociación Peruana-Francesa la Puya de Raimondi por haber proporcionado algunos de los equipos utilizados en este trabajo. A la Facultad de Ciencias de la UNI por su apoyo en infraestructura y requerimientos técnicos. A Ricardo Egoavil por las imágenes de microscopía electrónica.

REFERENCIAS

- [1] Robert J. Hunter, *Introduction to Modern Colloid Science* (Oxford Press, New York, 1993).
- [2] W. Scharl, *Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions* (Springer, Gernamy, 2007).
- [3] F. Scheffold, R. Cerbino, *New trends in light scattering*, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. **12**, 50-57 (2007).
- [4] I. Weiner, M. Rust, and T. D. Donnelly, *Particle size determination: an undergraduate lab in Mie scattering*, *Am. J. Phys.* **69** (2), 129 – 136 (2001).
- [5] R. M. Drake and J.E. Gordon, *Mie scattering*, *Am. J. Phys.* **53** (10), 955 – 962 (1985).
- [6] J. J. Hermans and S. Levinson, *Some geometrical factors in light-scattering apparatus*, *J. Opt. Soc. Am.* **41** (7), 460 – 465 (1951).
- [7] Master thesis, Joakim Karlsson S., *Static light scattering for molecular weight estimates in sol-gel solutions*, Royal Institute of Technology, Sweden in co-operation with Universidad Nacional de Ingeniería, Perú and University of Uppsala, Sweden (1997).
- [8] G. Mie, *Ann. d. Phys.* **25**, 377 – 445 (1908).
- [9] Craig F. Bohren and Donald R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (Wiley, New York, 1983).
- [10] George B. Arfken and Hans J. Weber, *Mathematical Methods for Physicists* (Elsevier, USA, 2005), sixth edition.
- [11] Robert L. Boylestad y Louis Nashelsky, *Electrónica: teoría de circuitos y dispositivos electrónicos* (Pearson Educación, México, 2003) 8a ed.
- [12] Robert F. Coughlin y Frederick F. Driscoll, *Amplificadores Operacionales y Circuitos Integrados Lineales* (Prentice Hall, México, 1993) 4a ed.
- [13] Jia Ming Liu, *Photonic Devices* (Cambridge University Press, USA, New York, 2005).
- [14] Philip Laven, <http://www.philiplaven.com/mieplot.htm>.