

T  
12  
31

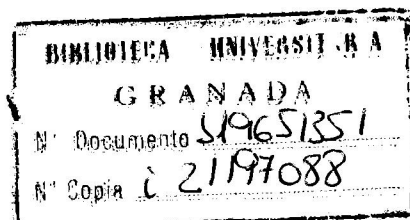
UNIVERSIDAD DE GRANADA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA



**ESTUDIO DE LA DISPERSIÓN DE LUZ EN SUSPENSIONES  
COLOIDALES. APLICACIÓN A LA DETERMINACION  
DE TAMAÑO DE PARTÍCULAS ESFÉRICAS Y ELIPSOIDALES.**

**TESIS DOCTORAL**

**ARTURO QUIRANTES SIERRA**  
**Granada, Junio 1994**



*A la memoria de mi tío Ricardo Puertas López,  
quien me señaló un sendero que yo apenas conocía.*

*Hace diez años me matriculé como alumno de física, con la intención (y la ilusión) de llegar a formar parte de esa comunidad de hombres y mujeres que expanden los conocimientos del hombre sobre el mundo que le rodea. Diez años después me veo trabajando codo a codo con esos hombres y mujeres. Los investigadores cuya labor a duras penas llegaba yo a vislumbrar son ahora compañeros de laboratorio, y los profesores de mirada ceñuda y talante severo comparten conmigo el café de media tarde.*

*Deseo aquí agradecer a todos ellos lo mucho que me han dado a lo largo de estos años. A mis profesores, sin excepción, por haberme mostrado no solamente lo que se ha hecho ya, sino lo que aún queda por hacer. A mis compañeros, porque desde la a de Alfonso a la z de Zurita han compartido penas y alegrías conmigo, contribuyendo a formar un grupo investigador tan capacitado como alegre. A todos en conjunto, por hacerme sentir orgulloso de mi formación y titulación en esta Universidad.*

*Capítulo aparte merece mi director de Tesis y amigo D. Angel Delgado Mora. Son muchos los motivos por los que estoy en deuda con él, sea su capacidad de transmitir y compartir interés sobre cualquier cosa que lleve entre manos, su eterna y generosa dedicatoria o su segura confianza en los que le rodean (excepto a la hora de bautizar ciertos programas, ¿eh, Angel?), por lo que me limito a decirte: gracias.*

*Quiero igualmente agradecer a mi gran familia por todo cuanto ha hecho con vistas a convertirme en lo que hoy soy. Mi padre, geólogo del CSIC, me fue poniendo en contacto con el mundo de la Ciencia y con las maravillas que entraña (y me enseñó, con su ejemplo, que además se puede vivir de ello); mi madre, licenciada en Historia Antigua, cuidó de enseñarme la importancia y valor de aquel otro mundo donde no entran las calculadoras. M<sup>a</sup> José, M<sup>a</sup> Carmen, David y después Belén, quienes de pequeños se desvivieron por incordiar a su hermano mayor, me han hecho siempre sentir feliz y orgulloso de pertenecer a una familia heterogénea y compenetrada a la vez. Primos, tíos, abuelos, todos ello han contribuido a que mi vida haya sido más rica y completa. Por último (que no los últimos), mis amigos de hoy y de ayer me han permitido compartir sus vidas con generosidad y me han ensañado el valor de cosas que no tienen unidades en el S.I. A todos ellos, gracias.*

## INDICE

I. INTRODUCCION.	1
1. Preliminares	1
2. Resumen del trabajo	8
Referencias	10
II. TEORIA.	13
1. Conceptos básicos de teoría de dispersión	13
1.1. Representación del campo eléctrico	13
1.2. Estados de polarización	14
1.3. Parámetros de Stokes	15
1.4. Matrices de Müller. Matriz de dispersión	19
1.5. Secciones eficaces y eficiencias	21
2. Teoría de Mie para partículas esféricas	26
3. Extensión a polidispersiones	36
4. Espectroscopía de correlación de fotones (PCS)	42
4.1. Introducción	42
4.2. Teoría PCS	42
4.3. Teoría PCS para partículas no esféricas: dispersión despolarizada	47
5. Teoría EBCM	49
5.1. Introducción	49
5.2. Coeficientes de desarrollo	51
5.3. Matriz T	52
5.4. Desarrollo de coeficientes de dispersión	54
Apéndice: Cálculo de la matriz T natural	57
Referencias	61
III. METODOS NUMERICOS.	67
1. Dispersión de Mie para partículas esféricas	67
1.1. Introducción	67
1.2. Estrategias de cómputo	69
1.3. Intensidad frente ángulo: programa INTMIE	75

1.4. Turbidez frente longitud de onda: programa TAUMIE	76
1.5. Espectroscopía PCS: programa PCSMIE	77
2. Teoría EBCM	78
2.1. Criterios de convergencia	78
2.2. Resultados numéricos	83
Referencias	96
IV. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES.	99
1. Introducción	99
2. Síntesis	100
2.1. Poliestireno	100
2.2. Sílice	101
2.3. Hematita	103
3. Instrumentación	111
2.1. Medidas de turbidez. Espectrofotómetro	111
2.2. Espectroscopio PCS	113
2.3. PCS en modo $I(\theta)$	114
Referencias	120
V. RESULTADOS Y DISCUSION.	123
1. Introducción	123
2. Determinación de tamaños de partículas en suspensiones coloidales	124
2.1. Introducción	124
2.2. Determinación de tamaño del látex de poliestireno	126
2.3. Determinación de tamaño en suspensiones de sílice	139
2.4. Estudio de suspensiones de partículas no esféricas	146
3. Otras aplicaciones	157
3.1. Nubes noctilucentes	157
Referencias	160
VI. CONCLUSIONES.	163
APENDICE: PROGRAMAS DE CALCULO	167
1. Programa INTMIE	167
2. Programa TAUMIE	171
3. Programa PCSMIE	175
4. Programa MATRIZT	179

## CAPITULO I. INTRODUCCION.

### 1. Preliminares.

Las técnicas de dispersión clásica de luz han constituido una de las mejores herramientas para obtener información acerca del tamaño, forma y propiedades de partículas y sistemas de partículas. Tradicionalmente se ha considerado que estas técnicas "nacieron" en 1908, con un artículo de Gustav Mie (Mie 1908) donde explica la coloración de ciertas suspensiones coloidales metálicas; su artículo fue novedoso en el sentido de que explicaba dicha coloración en términos de interacción luz-materia mediante una resolución de las ecuaciones de Maxwell del campo electromagnético con condiciones de contorno para esferas, en vez de recurrir a otras explicaciones más de moda en aquella época, tales como la existencia de formas alotrópicas del material o de "resonancias ópticas." A pesar del enfoque meramente "coloidalista" de su desarrollo (el artículo lleva por título "Tratado sobre la óptica de los medios turbios, especialmente suspensiones coloidales metálicas," poco interesante en apariencia para investigadores interesados en el estudio de los campos electromagnéticos), su procedimiento de cálculo fue prontamente adoptado por todos aquellos cuyo interés radicaba en la forma como la luz era difundida por partículas, y el nombre de Mie fue asociado a esta teoría, en detrimento de otros estudiosos del tema injustamente olvidados, tales como Debye, Lorenz y Thomson.

Durante la mayor parte de este siglo, la teoría de Mie ha constituido la última palabra en lo referente al análisis de suspensiones coloidales mediante técnicas de luz. Hoy día, al amparo de sofisticados métodos de análisis y estudio, se cuenta con un impresionante arsenal de técnicas para extraer información acerca de la composición, forma, tamaño, orientación y concentración de sistemas de partículas: dispersión inelástica de Raman, de Brillouin, fluorescencia, fotoforesis, espectroscopía de correlación de fotones, de desplazamiento Doppler, interferometría de Fabry-Perot, movilidad electroforética, dispersión de rayos X, de neutrones, de rayos gamma, microscopía

electrónica, de efecto túnel y muchos otros desconocidos por quienes no sean usuarios habituales de tales métodos. Los cálculos y ajustes tediosos a que fuerza la teoría de Mie parecen fuera de lugar frente a las técnicas desarrolladas, probadas y comercializadas por empresas especializadas que prometen datos fiables, rápidos y de calidad, sin la necesidad de conocimientos técnicos sofisticados. Ante la rapidez de máquinas que dan todos los datos relevantes de tamaño y forma en tan sólo unos segundos, o la fiabilidad aparente incuestionable de una fotografía mediante microscopía electrónica, a veces parece inevitable preguntarse sobre la utilidad que tiene hoy día la dispersión de luz.

Sorprendentemente, la dispersión de luz (DL) goza de muy buena salud, y actualmente constituye uno de los campos de investigación más activos de la Física. La extensión de los métodos actuales de DL a sistemas de partículas no esféricas se está llevando a cabo en diversos frentes: métodos perturbativos, de condiciones de frontera extendida, separación de variables, aproximaciones dipolares y multipolares, promedios estadísticos, etc. Al margen de su importancia dentro de la investigación básica, la DL sigue siendo una potente herramienta de análisis de tamaño, forma y composición de sistemas de partículas, siendo a veces insustituible en determinadas aplicaciones. Las razones principales son las siguientes:

*La DL es un método de análisis no destructivo.* Algunos de los métodos modernos exigen someter a la partícula a un ambiente hostil: campos eléctricos, rayos X, gamma o haces de electrones, vacío, etc. Así, por ejemplo, la observación en un microscopio electrónico exige que la partícula haya sido sometida a un proceso químico, fijada con películas de materiales delgados, sometida al vacío y bombardeada con electrones. Estos fenómenos y otros análogos imponen severas restricciones al análisis de sistemas biológicos o coloidales donde la forma, estructura o propiedades de sus partículas puede verse afectada, bien por la preparación previa al análisis, bien por el análisis en sí.

La DL, por contra, se limita a iluminar el sistema con haces de luz (o de otros tipos de radiación electromagnética) y a tomar nota de cómo se modifica dicha luz. Excepto en el caso de que las condiciones existentes demanden potencias de irradiación muy altas, o bien que la longitud de onda empleada sea perjudicial al sistema por motivos concretos (por ejemplo, plancton sometido a fuertes dosis de luz ultravioleta), el sistema no se verá alterado al ser iluminado; procedimientos adicionales tales como ultrasonificación, centrifugación o inmersión en baño térmico son poco intrusivos y, en la mayoría de los casos, prescindibles. La DL es asimismo una valiosa ayuda cuando no sea posible o deseable desprenderse de cantidades apreciables del sistema (por ejemplo, por razón de su escasez, peligrosidad o valor económico).

*La DL proporciona un modo de caracterizar sistemas de partículas in situ y en tiempo real.* Generalmente, los instrumentos para la determinación de tamaño de partículas, ya sea microscopía o dispersión de rayos X, suelen estar ubicados en laboratorios y bajo condiciones controladas (temperatura, presión, campos eléctricos y magnéticos, vibraciones mecánicas, etc.), en tanto que los sistemas por estudiar suelen estar en otro lugar. En este caso, solo hay dos soluciones: o se lleva el analizador al sistema, o se lleva el sistema al analizador. La primera posibilidad no suele ser práctica, salvo que se cuente con un instrumento portátil; incluso en ese caso, las medidas suelen ser de inferior calidad, si es que pueden hacerse en absoluto.

La segunda, cuando puede hacerse, conlleva importantes fuentes de error. La muestra que se introduce en el analizador no tiene necesariamente la misma forma o tamaño que la que tenía en el sistema original. El mero hecho de sacar las partículas de su ambiente natural puede originar agregación entre ellas, modificaciones en su vida y comportamiento (si se trata de sistemas vivos), reacciones fisicoquímicas y, en general, alteraciones respecto a su estado original. Los estudios de agregación de partículas, por ejemplo, han de realizarse en el momento y lugar en que se producen, lo que deja fuera de lugar ciertos métodos de análisis. Otros, tales como la espectroscopía de correlación de fotones (PCS) y la propia DL resultan especialmente útiles para tales casos (Fernández 1994, García 1994).

Tan importante como estudiar el sistema en el lugar de procedencia suele ser el estudiarlo en el instante preciso, donde estén ocurriendo procesos que alteren la forma y el tamaño de las partículas. Uno de los métodos más novedosos empleados por los meteorólogos utiliza ondas de radar o de luz lidar (radar mediante ondas en luz visible). La velocidad del viento puede inferirse del desplazamiento Doppler inducido por las partículas atmosféricas arrastradas por el aire; la lluvia puede estimarse mediante relaciones que ligan la tasa de lluvia  $R$  (o incremento de la cantidad de agua precipitada con el tiempo) con la reflectividad radar  $Z$  (un índice de la potencia dispersada por las gotas de lluvia en un volumen unitario a una distancia dada del receptor). La DL permite obtener datos en tiempo real, en el entendido de que dichos datos se obtienen y almacenan en el mismo instante en que se producen (extraer información inmediata de los datos experimentales requeriría un ordenador de alta velocidad, pero normalmente no existe tanta urgencia y resulta suficiente almacenar los datos para su posterior tratamiento).

*La DL permite sondear sistemas inaccesibles físicamente.* Las mejores técnicas de análisis concebibles fallarán si no pueden acceder al sistema en estudio. La forma y tamaño de partículas de una nube interestelar, por ejemplo, podrían determinarse mediante



microscopía (y aún con regla y bolígrafo) si pudiésemos acceder a ellas; no obstante, la distancia que nos separa de ellas es al menos siete órdenes de magnitud mayor que la distancia más lejana accesible hoy día para el hombre o para los instrumentos por él creados. Aun la observación de las regiones al alcance de nuestras sondas espaciales (nubes cometarias, atmósferas planetarias, polvo intraplanetario, plasma solar) es lenta y difícil, requiere grandes esfuerzos económicos y de ingeniería, y no permite estudiar más que una pequeña región del sistema de interés durante un breve intervalo de tiempo ... y eso cuando los siempre estrictos requerimientos de espacio, peso y presupuesto permiten la instalación de aparatos de medición adecuados (resulta evidente la dificultad, por ejemplo, de instalar un microscopio electrónico o un interferómetro de Fabry-Perot y conseguir que funcione adecuadamente en el ambiente hostil típico de las misiones espaciales).

Sin embargo, un simple espectrofotómetro puede encargarse de registrar y transmitir datos de intensidad angular, polarización, atenuación, reflectividad, todo en tiempo real y a distintas longitudes de onda. Algunos de estos sistemas al alcance de sondas pueden asimismo estudiarse a mayor proximidad de la Tierra, mediante el uso racional de telescopios con base en tierra o en órbita baja (las imágenes de cuerpos de nuestro Sistema Solar tomadas mediante el telescopio espacial Hubble con su óptica corregida rivalizan con las tomadas mediante sondas espaciales). Por supuesto, también pueden estudiarse de este modo sistemas naturales fuera de nuestro alcance, tales como nubes interestelares, zonas de formación de estrellas, restos de supernovas, etc.

Más cerca de nuestro entorno existe gran cantidad de sistemas cuyo acceso físico resulta como mínimo difícil. Nuestra atmósfera es una gigantesca suspensión coloidal con subsistemas que van desde las sencillas nubes noctilucenles a los aerosoles que amenazan nuestra capa de ozono, desde el polvo estratosférico debido a las explosiones volcánicas a los compuestos de azufre que amortiguan el efecto invernadero (Charlson y Wigley 1994; Ohvriil 1994; Toon y Turco 1991). Algunos de ellos se encuentran a alturas inconvenientes para obtener muestras o análisis in situ (demasiado altos para su acceso mediante aviones, demasiado bajos para su acceso mediante satélites), pero son fácilmente abordables mediante técnicas de DL; otros son más o menos accesibles, lo que convierte a la DL en un procedimiento de comprobación adicional, fácil y relativamente sencillo.

La detección y localización mediante ondas de radio (radar) constituye una de las aplicaciones de la DL que suelen pasar más inadvertidas, a pesar de que se trata de un típico problema de dispersión de radiación electromagnética por una partícula. Normalmente, el emisor de ondas hace también el papel de receptor, de tal manera que la combinación emisor/receptor - blanco forma un sistema de retrodispersión ( $\theta=180^\circ$ ).

La distancia del blanco (permítasenos aquí utilizar esa palabra para referirnos a cualquier tipo de objeto) puede calcularse determinando el tiempo que tarda un pulso de radar en ir y volver; su velocidad se obtiene por medio del desplazamiento Doppler.

En cuanto a la identificación del blanco, puede en principio hacerse gracias a las técnicas de DL. La retrodispersión es muy sensible a la forma de la partícula, de modo que dos objetos con distinta forma darán señales distintas. Un operador de radar podría distinguir dos aviones mediante su señal radar de la misma forma que podría distinguirlos mediante identificación visual. Resulta en principio sorprendente, pues, que los radares modernos no empleen este tipo de procedimientos. Los controladores de vuelo distinguen los aviones que aparecen en sus pantallas únicamente mediante peticiones directas de identificación, sea a sus pilotos, sea a los sistemas electrónicos del aeroplano; si éstos fallan, el controlador no tiene forma de saber que le están mintiendo.

La situación no es mejor en el campo militar. El procedimiento usual para identificar un avión se vale de un transpondedor de Identificación Amigo-Enemigo (IFF, en inglés), especie de tarjeta electrónica de identidad. Cualquier avión que no pase la prueba IFF es tratado automáticamente como enemigo y, si es el caso, abatido, pero no hay una identificación basada en la señal de radar en sí<sup>1</sup>. A una distancia dada, la única información de DL que tiene un radar consiste en la sección eficaz radar para una sola frecuencia (o longitud de onda). Dicha sección eficaz variará en función de las características del blanco: tamaño y forma, composición externa, ángulo respecto al receptor radar, depósitos de combustible externos, antenas, materiales absorbentes al radar, etc. El mero hecho de pintar el avión con un tipo de pintura diferente cambiará su composición externa y, por tanto, su sección eficaz (dejamos al margen la posible existencia de contramedidas electrónicas activas o pasivas). En tales condiciones resulta poco menos que imposible identificar el blanco mediante una sola sección eficaz; lo más que se puede precisar es que el blanco es grande o pequeño.

A pesar de ello, la ventaja resultante de una identificación inequívoca de forma y tamaño y, por tanto, del tipo de blanco, nos inducen a pensar que en el futuro se intensificarán los esfuerzos en esta dirección. Una solución podría pasar por el barrido

---

1) La fragilidad de este procedimiento se puso de manifiesto en Julio de 1988, cuando un avión civil iraní de pasajeros fue derribado en el estrecho de Ormuz (Golfo Pérsico) por un misil lanzado desde el crucero antiaéreo norteamericano Vincennes, quien lo confundió con un caza enemigo. A pesar de la enorme diferencia entre las formas de un Airbus A-300 civil y de un caza F-14, el complejo informático más complejo jamás montado sobre un navío para la protección antiaérea fue incapaz de reaccionar adecuadamente. El sistema IFF proporcionó la única prueba de que el blanco correspondía a un avión hostil.

radar a diversas frecuencias, lo que daría una curva retrodispersión vs. frecuencia (del haz radar) capaz de, como mínimo, restringir fuertemente el rango de posibles formas. Otros procedimientos podrían incluir una separación física entre emisor y receptor, de manera que pueda estimarse la intensidad dispersada a diversos ángulos. Asimismo, se prestará mayor atención a las características de polarización de los haces incidente y reflejado. Con todo ello podrá formarse una imagen más completa de lo que sucede más allá de la pantalla<sup>2</sup>.

También en climatología y meteorología puede la DL jugar un papel preponderante. La atmósfera, en tanto que actúa como soporte material para gran número de sistemas de partículas, juega un papel crucial en el balance energético de la Tierra. La radiación solar incidente es parcialmente reflejada por las nubes de vapor de agua y, en cierta medida, por los aerosoles y partículas en suspensión; el resto alcanza la superficie y es posteriormente re-irradiada en forma de luz visible o infrarroja, parte de la cual queda atrapada en la atmósfera como consecuencia de la presencia de ciertos gases, fundamentalmente CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> ("efecto invernadero").

La evolución dinámica de la atmósfera es extremadamente compleja y el volumen de cómputo necesario para seguir o predecir su comportamiento es tan enorme (Schneider 1987) que, incluso en nuestros días, son necesarios grandes esfuerzos para poder predecir si lloverá pasado mañana en Badajoz. No obstante, todos los modelos parten del mismo punto: dispersión clásica de luz. Las características del sistema sobre el que incida la luz (concentración tamaño, forma, composición) determinan la fracción de radiación solar que será absorbida o dispersada; los modelos climáticos incorporan estos datos a los cálculos dinámicos de circulación atmosférica. Es de suponer, por tanto, que si un suceso altera por cualquier razón las características del sistema de partículas, las consecuencias se trasladen en última instancia al esquema climático global. Se dan varios de esos sucesos, algunos de origen natural (colisiones de cometas o meteoritos, erupciones volcánicas y grandes incendios forestales) y otros de origen humano (p. ej. las emisiones antropogénicas de CO<sub>2</sub> y de compuestos clorofluorocarbonados, así como las pruebas de explosiones nucleares).

Los modelos de DL pueden ser empleados para estudiar otros fenómenos

---

2) Esta pugna puede verse desde el otro punto de vista. Resultará interesante que la señal radar de un avión atacante sea, bien similar a la producida por un avión enemigo con el fin de pasar inadvertido, bien lo bastante pequeña para no ser detectado más que en las etapas finales de su aproximación. Los aviones calificados de "invisibles al radar" (p. ej. el caza F-117 o el bombardero B-2) tienen una forma y composición tales que la señal reflejada (sección eficaz) es mínima para un conjunto de frecuencias típicas del radar.

importantes de inyección de polvo/humo en la atmósfera. Los estudios realizados sobre grandes incendios forestales, tales como el de Alberta (Canadá) de 1950 y el de Siberia de 1915 han confirmado la existencia de zonas cubiertas de nubes de espesor óptico considerable y la bajada local de las temperaturas entre 5 y 15<sup>o</sup> C durante períodos de semanas (Seitz 1986; Sagan y Turco 1991), en concordancia con los modelos recientes. Por contra, el incendio de los pozos de petróleo de Kuwait en 1991 tuvo consecuencias medioambientales locales graves, pero el humo no llevo a alcanzar la estratosfera y por tanto no tuvo efectos climáticos mensurables a escala global (Bakan et al 1991; Small 1991). Las erupciones volcánicas recientes (El Chichón, Monte St. Helen, Pinatubo) han arrojado cantidades enormes de polvo a la atmósfera, atenuando levemente la radiación solar media incidente y provocando una leve bajada global en las temperaturas. Situaciones similares se han dado en tiempos históricos (Krakatoa 1883, Tambora 1816, Etna 42 a.C., Rabaul 536 d.C), con efectos climáticos acusados a escala global (Gore 1993; Lamarche y Hirschboeck 1984).

Es evidente que, si un gran volcán entra en erupción, es poco lo que el hombre puede hacer para evitarlo. No obstante, un seguimiento de una gran erupción en sus primeras etapas de inyección de polvo estratosférico permitiría una planificación de las posibles medidas a tomar, incluyendo el almacenamiento de alimentos, el incremento de las cosechas y un aprovechamiento más estricto del agua disponible para usos agrícolas. Esto permitiría evitar las hambrunas masivas asociadas en el pasado con alteraciones climáticas de origen volcánico. El proceso de modelización, simulación y predicción ha de pasar forzosamente por el estudio de los procesos de DCL entre el polvo volcánico y la radiación solar incidente.

También los océanos pueden ser estudiados mediante procedimientos DL: derrubios aluviales, plancton, corrientes interoceánicas, mareas negras y otros productos contaminantes pueden ser fácilmente observados mediante satélites. Incluso los bancos de peces y los submarinos podrían en principio ser detectados con DL a longitudes de onda adecuadas como microondas u ondas de radio (desafortunadamente, el agua es un medio fuertemente absorbente a esas longitudes de onda). En suma, el rango de aplicaciones de la DL es tan extenso como productivo, y el estado actual de la tecnología indica que continuará constituyendo una técnica de análisis fundamental en el futuro, a veces imprescindible, a veces complementaria, siempre valiosa.

## 2. Resumen del trabajo.

La presente memoria ha sido dividida en tres grandes apartados fundamentales: teoría, métodos numéricos y obtención y análisis de resultados experimentales. El capítulo II está dedicado al conjunto de teorías aplicadas. Se hace, en primer lugar, un repaso breve de la metodología y herramientas matemáticas utilizadas en óptica y análisis de radiación electromagnética en general, prestando especial atención a los parámetros de Stokes y las matrices de Müller empleados en la descripción de, respectivamente, haces de luz y sistemas ópticamente activos. A continuación se exponen los fundamentos y ecuaciones básicas de la teoría de Maxwell en el caso de interacción luz-esferas, desarrollados por Gustav Mie y conocida desde entonces con el nombre genérico de teoría de Mie de la dispersión; esta teoría es a continuación ampliada para abarcar el caso de suspensiones no monodispersas de partículas esféricas.

En este capítulo se hace asimismo una exposición, forzosamente limitada, del procedimiento de análisis conocido como espectroscopía de correlación de fotones (PCS) que extrae información de las fluctuaciones temporales del campo eléctrico incidente sobre una partícula; se ha hecho hincapié en la peculiaridad de este método aplicado a partículas no esféricas, y de la posibilidad de obtener información sobre tanto tamaño como forma de partículas mediante un análisis cuidadoso de la variación angular de las propiedades de autocorrelación del campo eléctrico.

Para concluir el apartado de teoría, se hace una introducción de una de las técnicas más utilizadas en la actualidad para el cálculo de propiedades de dispersión de luz en sistemas de partículas no esféricas: el método EBCM (o método de la matriz T). Se ha realizado aquí una discusión sobre las ventajas y limitaciones de dicha teoría, así como un desarrollo especial de dicha teoría para suspensiones de partículas no esféricas orientadas aleatoriamente. No se ha pretendido un desarrollo pormenorizado de la teoría EBCM debido a su extensión y complejidad matemática; éste ha sido sustituido por un compendio de relaciones y fórmulas útiles para el cálculo y una relación de referencias bibliográficas adecuadas.

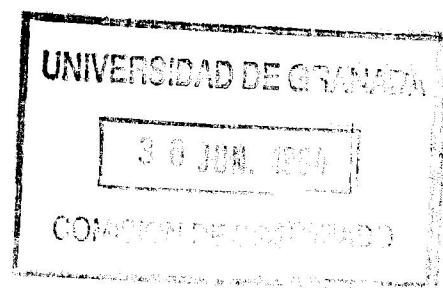
En el capítulo III se desarrollan los métodos numéricos aplicados en la obtención de información relevante a partir de datos experimentales, y se codifican aquéllos en algoritmos y programas reales de cálculo. Se ha realizado una revisión de los métodos

de cálculo, con especial énfasis en los pasos intermedios cuya mala utilización puede desembocar, bien en la generación de datos incorrectos, bien en el mal uso de la capacidad computacional de los ordenadores utilizados (fenómeno plasmado en el aumento innecesario del tiempo de CPU necesario). Se comentan los procedimientos de cálculo de partículas esféricas en sus tres vertientes aquí empleadas: intensidad-ángulo, turbidez-longitud de onda y espectroscopía PCS; asimismo, se ha realizado un estudio y justificación del programa de cálculo para partículas no esféricas, basado en la teoría de la matriz T.

Finalmente -aunque no por ello menos importante- se ha utilizado la programación desarrollada para obtener un conjunto de datos numéricos de coeficientes de desarrollo y de coeficientes de matrices de dispersión para varios tipos de suspensiones de partículas orientadas aleatoriamente (elipsoides alargados, aplanados y partículas de Chebyshev). El fin perseguido con ello ha sido, por un lado, comprobar la validez y las limitaciones del programa y, por otro lado, proporcionar un conjunto de datos teóricos que puedan servir de comprobación y validación ("benchmark").

Los capítulos IV y V abarcan la parte experimental de la presente memoria. En el capítulo IV se presentan los materiales empleados y los dispositivos y técnicas utilizados en la obtención de datos experimentales. El capítulo V muestra los resultados obtenidos con dichos métodos y suspensiones, y se comparan con los datos teóricos obtenidos mediante los programas de cálculo basados en las teorías de Mie (esferas) y EBCM (elipsoides). Se concluye este capítulo con una breve discusión sobre la aplicabilidad (con ejemplos concretos y ajustes teóricos) de estas teorías a campos en apariencia tan distantes de la ciencia de coloides como la meteorología y la climatología, pero que comparten procedimientos y fundamentos con aquélla.

Se adjuntan, para terminar, los programas utilizados en esta memoria. Todos ellos han sido redactados en lenguaje de programación Fortran-77 estándar y, salvo una subrutina de integración sobre intervalo finito, son fácilmente implementables en cualquier tipo de máquina calculadora, incluyendo un ordenador personal.



**Referencias.**

S. Bakan, A. Chlond, U. Cubasch, J. Feichter, H. Graf, H. Grassl, K. Hasselmann, I. Kirchner, M. Latif, E. Roeckner, R. Sausen, U. Schlese, D. Schriever, I. Schult, U. Schumann, F. Sielmann y W. Welke (1991): "Climate response to smoke from the burning oil wells in Kuwait." *Nature* 351, 367-371.

R.J. Charlson y T.M. Wigley (1994): "Aerosol de sulfatos y cambio climático." *Investigación y Ciencia*, num. 211, pp.46-53.

A. Fernández Barbero (1994): "Estudio de Agregación en Fluidos Complejos: Escalado Espacial y Temporal." Tesis Doctoral, Universidad de Granada.

J. de D. García López-Durán (1994): "Síntesis y Caracterización de partículas Coloidales Esféricas de Sulfuro de Zinc." Tesis Doctoral, Universidad de Granada.

A. Gore (1993): "La Tierra en juego." Emecé Editores, Barcelona.

V. LaMarche y K. K. Hirschboeck (1984): "Frost rings in trees as records of major volcanic eruptions." *Nature* 307, 121-126

G. Mie (1908): "Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen." *Annalen der Physik* 25, 377-445.

H. Ohvriil (1994): Comunicación privada.

C. Sagan y R.P. Turco (1991): "Un efecto imprevisto: el invierno nuclear." Plaza & Janés, Barcelona.

R.D. Small (1991): "Environmental impact of fires in Kuwait." *Nature* 350, 11-12.

S.H. Schneider (1987): "Modelos climáticos." Investigación y Ciencia, num. 130, pp. 40-48.

R. Seitz (1986): "Siberian fire as 'nuclear winter' guide." Nature 323, 116-117.

O.B. Toon y R.P. Turco (1991): "Nubes estratosféricas polares y empobrecimiento en ozono." Investigación y Ciencia, num. 179, pp. 34-41.





## CAPITULO II. TEORIA

### 1. Conceptos básicos de teoría de dispersión de luz.

#### 1.1. Representación del campo eléctrico.

Supóngase un haz paralelo de luz monocromática propagándose en la dirección positiva del eje  $z$ . Dicho haz puede representarse por una onda plana, cuyos campos eléctrico y magnético con  $E$  y  $H$  pueden describirse como:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{\pm i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} = \mathbf{E}_0 e^{\pm i(kz - \omega t)} \quad \mathbf{H} = \mathbf{H}_0 e^{\pm i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} = \mathbf{H}_0 e^{\pm i(kz - \omega t)} \quad (\text{II.1})$$

donde  $\omega$  es la frecuencia angular,  $k = 2\pi/\lambda$  es la constante de propagación o número de ondas correspondiente a la longitud de onda  $\lambda$  y  $E_0$ ,  $H_0$  las amplitudes de los vectores de campo eléctrico y magnético, que pueden por conveniencia representarse por cantidades complejas si consideramos las partes reales de dichos vectores como cantidades con sentido físico (un campo eléctrico o magnético arbitrario puede descomponerse en sus componentes de Fourier, que son ondas planas; por tanto, puede hallarse la solución para un caso general por el principio de superposición). El signo que aparece en la exponencial puede tomarse como se desee, puesto que ambos casos representan el mismo tipo de onda; las cantidades de interés (especialmente las que se pueden medir experimentalmente) no variarán con ello. La dependencia temporal está representada por un término  $e^{\pm i\omega t}$ . A lo largo de esta tesis se elegirá una dependencia  $e^{-i\omega t}$ , en concordancia con diversos autores (Barber y Hill 1990; Bohren y Huffman 1983; Chu 1991; Mishchenko 1991; Stratton 1941). Otros (van de Hulst 1957; Kuik 1992; Mie 1908) han elegido una dependencia  $e^{i\omega t}$ .

Si el medio por el que se propaga la onda es absorbente, el número de ondas puede representarse por una cantidad compleja  $k = k_r + ik_i$ , que dará cuenta no sólo de la propagación sino de la absorción:

$$E = E_0 e^{i(kz - \omega t)} = E_0 e^{-kz} e^{i(kz - \omega t)} \quad (\text{II.2})$$

En tal caso (Bohren y Huffman, 1983) se define el índice de refracción complejo y se relaciona con el número de ondas como:

$$m = m_r + im_i = c\sqrt{\epsilon\mu} \quad , \quad k = \frac{2\pi}{\lambda} m \quad (\text{II.3})$$

( $k = k_r - ik_i$ ,  $m = m_r - im_i$  si se elige una dependencia  $e^{i\omega t}$ ), y el vector de Poynting  $S = E \times H$  que describe la energía transportada por una onda electromagnética con dirección de propagación  $z$  tiene un valor de:

$$\langle S \rangle = \frac{1}{2} \text{Re} \langle E \times H^* \rangle = \frac{1}{2} \sqrt{\epsilon/\mu} |E_0|^2 e^{-2m_i k_i z} \quad (\text{II.4})$$

Este vector representa la magnitud y dirección de la velocidad de transferencia de energía electromagnética en cualquier punto del espacio. Es común encontrarnos con la intensidad o irradiancia  $I = | \langle S \rangle |$ , que representa la potencia (energía por unidad de tiempo) que atraviesa una superficie de área unidad colocada perpendicularmente a la dirección de propagación.

### 1.2. Estados de polarización.

Se suele representar, como se ha mostrado anteriormente, el campo eléctrico por una cantidad compleja  $E$ . El significado físico viene dado por su parte real:

$$\text{Re}(E) = \text{Re}[(A + iB)e^{i(kz - \omega t)}] = A \cos(kz - \omega t) - B \sin(kz - \omega t) \quad (\text{II.5})$$

donde los dos vectores  $A$  y  $B$  son independientes de la posición y del tiempo, y se encuentran en el plano perpendicular a la dirección de propagación (se ha supuesto, sin pérdida de generalidad, que la onda no se atenúa, lo que significa un número de ondas real). Ambos vectores describen, en el caso más general, una elipse, llamada elipse de polarización o de vibración. Si  $A=0$  o  $B=0$ , se dice que la onda está polarizada linealmente (en cuyo caso, la dirección del vector eléctrico recibe también los nombres de dirección de vibración y dirección de polarización). Cuando los vectores son iguales en módulo y perpendiculares entre sí (caso  $|A| = |B|$  y  $A \cdot B = 0$ ) tenemos luz circularmente polarizada. En el caso más general se tiene la llamada polarización elíptica.

La elipse puede girar en dos sentidos: horario y antihorario. El convenio para el sentido de giro es algo confuso y no hay unanimidad al respecto. La convención más extendida (Bohren y Huffman 1983; Casas 1985) es la de considerar luz polarizada dextrógira (o a derechas) si para un observador que mire hacia la fuente (en sentido opuesto al de propagación, por tanto) la elipse de vibración gira en sentido horario. Sea cual sea la que se tome, no tendrá mayor trascendencia siempre que se tome la misma convención para los haces de luz incidente y dispersado.

Supondremos a partir de ahora que el medio por el que se propaga la onda no cambia el estado de polarización de ésta. Puede suceder que dicho estado haga cambiar la parte real del índice de refracción (en cuyo caso se habla de materiales birrefringentes), o bien su parte imaginaria (material dicróico). Asimismo, cuando se hable de dispersión de luz, nos referiremos a dispersión elástica, donde se supone que la longitud de onda de la luz incidente es igual a la de la luz dispersada; esto elimina fenómenos tales como las dispersiones de Brillouin, de Raman, etc, que no se tratarán aquí.

Finalmente, se considerará la condición de dispersión simple: el número de partículas es lo bastante pequeño y su separación lo bastante grande para que el campo eléctrico dispersado por todas las partículas sea débil comparado con el campo externo. Con ello, el campo total dispersado por una colección de partículas es simplemente la suma de los campos correspondientes a cada una de las partículas, cada una de las cuales actúa como si estuviese aislada de las demás. La dispersión simple puede obtenerse fácilmente en el laboratorio diluyendo suficientemente la muestra. En algunos casos no será esto posible, y será preciso tener este efecto en cuenta: como ejemplo, el grado de polarización circular detectado en nubes noctilucientes por algunos autores puede deberse, bien a un alineamiento de las partículas que las componen, bien a dispersión múltiple de la luz dentro de ellas.

### *1.3. Parámetros de Stokes.*

El estado de polarización de la luz puede describirse gracias a su elipse de vibración, que depende de cuatro parámetros: semiejes mayor y menor, acimut (ángulo que forma el semieje mayor con una dirección fija) y sentido de giro. En la práctica estos parámetros no son fáciles de medir directamente y no permiten visualizar con facilidad las transformaciones que puede sufrir la luz. Suele recurrirse al empleo de otro conjunto de parámetros que nos darán el estado total de polarización, para lo cual es conveniente que fijemos antes nuestro sistema de referencia.

Supondremos un sistema de coordenadas cuyo centro corresponderá con el de la partícula y sistema a considerar (figura 1). La dirección y sentido de propagación de la luz incidente nos dan el eje  $z$ . La luz saldrá dispersada en una dirección  $e_{dis}$ , que junto con el eje  $z$  nos definen el plano de dispersión. Las direcciones perpendiculares a  $e_{dis}$  nos definen vectores unitarios  $e_{\parallel}$  y  $e_{\perp}$  paralelo y perpendicular, respectivamente, al plano de dispersión y elegidos de tal manera que  $e_{\perp} \times e_{\parallel} = e_{dis}$  ( $e_{\perp}$  nos da el sentido "hacia arriba").  $\theta$  es el ángulo de dispersión, con  $\theta=0$  si  $e_{dis} = z$ . Se ha de definir un segundo ángulo  $\phi$  que diera la elevación respecto al plano de dispersión, pero por definición de plano de dispersión  $\phi=0$  (cuando se mide la luz dispersada a distintas direcciones, se suele hacer que se encuentren en un mismo plano, el de dispersión). El campo eléctrico dispersado  $E_{dis}$  puede, por tanto, describirse por dos componentes  $E_{\parallel}$  y  $E_{\perp}$  tales que  $E_{dis} = E_{\parallel}e_{\parallel} + E_{\perp}e_{\perp}$ ; igual descomposición puede hacerse para el campo incidente.

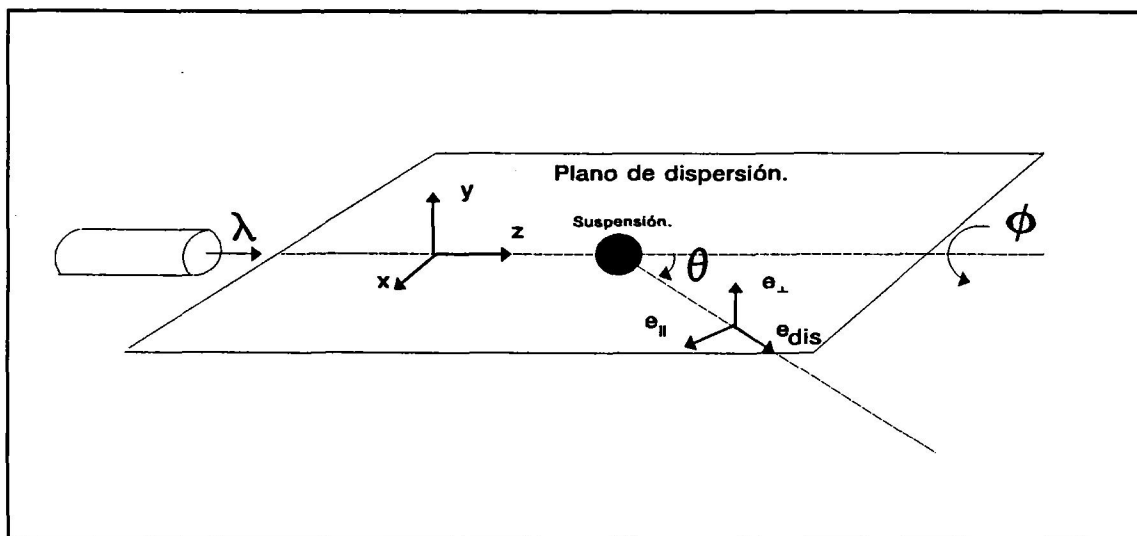


Fig. 1. Geometría de un experimento de dispersión.

Una onda monocromática puede expresarse como superposición de componentes ortogonales de polarización: horizontal - vertical, circular dextrógira - circular levógira, etc. Pueden definirse cuatro parámetros, relacionados con los parámetros elipsométricos anteriormente mencionados, que nos dan el estado completo de polarización de la luz:

$$\begin{aligned}
 I &= E_{\parallel}E_{\parallel}^* + E_{\perp}E_{\perp}^* \\
 Q &= E_{\parallel}E_{\parallel}^* - E_{\perp}E_{\perp}^* \\
 U &= E_{\parallel}E_{\perp}^* + E_{\perp}E_{\parallel}^* \\
 V &= i(E_{\parallel}E_{\perp}^* - E_{\perp}E_{\parallel}^*)
 \end{aligned}$$

donde  $I$  representa la intensidad total;  $Q$ , la diferencia de intensidad entre luz polarizada paralela y perpendicularmente al plano de dispersión;  $U$  la diferencia de intensidad entre luz polarizada linealmente a  $\gamma=+45^{\circ}$  y a  $\gamma=-45^{\circ}$ , y  $V$  la diferencia de intensidad entre

luz polarizada circularmente a derechas y a izquierdas ( $\gamma$  es el ángulo, en sentido horario, entre el vector  $e_{\perp}$  y la dirección de polarización). Estos parámetros, dispuestos en forma de columna, forman la matriz de Stokes del haz de luz (Bohren y Huffman, 1983). Es natural a partir de aquí definir el grado de polarización:

$$(Q^2 + U^2 + V^2)^{1/2}/I$$

el grado de polarización lineal

$$(Q^2 + U^2)^{1/2}/I$$

y el grado de polarización circular

$$V/I$$

Se cumple que  $I^2 \geq Q^2 + U^2 + V^2$ , donde la igualdad se da si la luz está polarizada. La luz natural, por ejemplo, tendría una matriz de Stokes  $[I, 0, 0, 0]$ , puesto que no existe preferencia por ningún tipo de polarización. Se suelen normalizar los parámetros de Stokes haciendo  $I=1$ . He aquí algunos ejemplos de parámetros de Stokes:

TIPO DE LUZ	$I$	$Q$	$U$	$V$
Natural	1	0	0	0
Polarizada lineal $\leftarrow$ ( $\gamma=0$ )	1	1	0	0
Polarizada lineal $\uparrow$ ( $\gamma=90$ )	1	-1	0	0
Polarizada lineal $\searrow$ ( $\gamma=45$ )	1	0	1	0
Polarizada lineal $\swarrow$ ( $\gamma=-45$ )	1	0	-1	0
Polarizada lineal ( $\gamma$ )	1	$\cos 2\gamma$	$\sin 2\gamma$	0
Polarizada circular dextrógira	1	0	0	1
Polarizada circular levógira	1	0	0	-1

$Q$ ,  $U$  dependen de la elección de las direcciones horizontal y vertical. Si los vectores  $e_{\parallel}$ ,  $e_{\perp}$  se giran un ángulo  $\alpha$ , los nuevos parámetros de Stokes  $[I', Q', U', V']$  (respecto a  $e'_{\parallel}$ ,  $e'_{\perp}$ ) están relacionados con  $[I, Q, U, V]$  (respecto a  $e_{\parallel}$ ,  $e_{\perp}$ ) por:

$$\begin{pmatrix} I' \\ Q' \\ U' \\ V' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & \cos 2\alpha & \sin 2\alpha & 0 \\ 0 & -\sin 2\alpha & \cos 2\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I \\ Q \\ U \\ V \end{pmatrix} \quad (\text{II.6})$$

Por contra, tanto  $I$  (la intensidad total) como  $V$  (sentido de giro de la elipse de vibración) permanecen inalterados y son por tanto independientes de nuestra elección del plano de dispersión.

Si el haz no es monocromático (lo que sucede incluso con láseres), se pueden definir los parámetros de Stokes como promedios temporales sobre un intervalo largo comparado con el período de la onda. Así,  $I = \langle E_{\parallel} E_{\parallel}^* + E_{\perp} E_{\perp}^* \rangle$  y de manera similar para  $Q$ ,  $U$  y  $V$ . La igualdad entre sus elementos,  $I^2 = Q^2 + U^2 + V^2$ , se da si la luz está polarizada; en un caso general se tiene  $I^2 \geq Q^2 + U^2 + V^2$ .

Si dos o más haces casi-monocromáticos propagándose en la misma dirección se superponen incoherentemente (esto es, la diferencia entre sus fases no es constante), la intensidad total es igual a la suma de las intensidades de los dos haces. Se sigue de aquí que los parámetros de Stokes de un conjunto de fuentes incoherentes es igual a la suma de los parámetros debidos a cada una de las fuentes por separado. Por otro lado, y supuesta dispersión simple, los parámetros de Stokes de la luz dispersada por un conjunto de partículas separadas es la suma de los parámetros de Stokes de la luz dispersada por cada una de las partículas. Por tanto, la matriz de dispersión de un sistema de partículas es la suma de las matrices correspondientes a las diferentes partículas si todas ellas puedan suponerse en la misma posición; esto es válido cuando las dimensiones físicas del sistema dispersante son mucho menores que la distancia de éste al detector. Esto es interesante, pues permite tratar colecciones de partículas. Así, por ejemplo, se puede calcular los parámetros de Stokes para una partícula con orientación  $(\alpha\beta\gamma)$  respecto a un sistema de coordenadas, y posteriormente promediar a todos los ángulos; esto nos daría los parámetros de Stokes de un sistema de partículas orientadas aleatoriamente:

$$I_s = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^{\pi} \sin\beta d\beta \int_0^{\pi} I(\alpha\beta\gamma) d\gamma \quad (\text{II.7})$$

Pueden realizarse otros promedios para indicar simetría de la partícula, distribuciones de tamaño, alineamientos parciales, etc.

## 1.4. Matrices de Müller. Matriz de dispersión.

Podemos representar un haz de luz incidente por un vector de Stokes  $I_i = [I_i, Q_i, U_i, V_i]$ . Al interaccionar con un sistema óptico, ya sea un polarizador o una partícula, su estado de polarización variará, de tal manera que la luz dispersada tendrá parámetros de Stokes  $I_d = [I_d, Q_d, U_d, V_d]$ . El efecto del sistema óptico vendrá, por tanto, dado por una matriz cuadrada de dimensión cuatro, la llamada matriz de Müller,  $P(\theta, \phi)$ :

$$I_d = \frac{1}{k^2 R^2} P(\theta, \phi) I_i \quad P(\theta, \phi) = \begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} & P_{13} & P_{14} \\ P_{12} & P_{22} & P_{23} & P_{24} \\ P_{31} & P_{32} & P_{33} & P_{34} \\ P_{41} & P_{42} & P_{43} & P_{44} \end{pmatrix} \quad (\text{II.8})$$

donde  $R$  es la distancia entre el sistema y el observador,  $\theta$  y  $\phi$  son los ángulos de dispersión. Cuando el sistema óptico es nuestra partícula por estudiar, la matriz suele llamarse matriz de dispersión. La matriz de dispersión se puede construir mediante la llamada matriz de amplitud que relaciona las dos componentes (perpendicular y paralela al plano de dispersión) de los campos eléctricos incidente  $(E_{\parallel}, E_{\perp})_i$  y dispersado  $(E_{\parallel}, E_{\perp})_d$ :

$$\begin{pmatrix} E_{\parallel} \\ E_{\perp} \end{pmatrix}_d = \frac{e^{ik(r-z)}}{-ikr} \begin{pmatrix} S_1 & S_2 \\ S_3 & S_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\parallel} \\ E_{\perp} \end{pmatrix}_i \quad (\text{II.9})$$

Dicha matriz de amplitud puede relacionarse con la matriz de dispersión, lo que nos da ciertas relaciones entre los elementos de la matriz de dispersión (Bohren y Huffman 1983, sec. 3.3):

$$\begin{pmatrix} I_s \\ Q_s \\ U_s \\ V_s \end{pmatrix} = \frac{1}{k^2 R^2} \begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} & P_{13} & P_{14} \\ P_{12} & P_{22} & P_{23} & P_{24} \\ P_{31} & P_{32} & P_{33} & P_{34} \\ P_{41} & P_{42} & P_{43} & P_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_i \\ Q_i \\ U_i \\ V_i \end{pmatrix} \quad (\text{II.10})$$



$$\begin{aligned}
P_{11} &= \frac{1}{2}(|S_1|^2 + |S_2|^2 + |S_3|^2 + |S_4|^2) & P_{31} &= \operatorname{Re}(S_1 S_3^* + S_4 S_2^*) \\
P_{12} &= \frac{1}{2}(|S_1|^2 - |S_2|^2 + |S_3|^2 - |S_4|^2) & P_{32} &= \operatorname{Re}(S_1 S_3^* - S_4 S_2^*) \\
P_{13} &= \operatorname{Re}(S_1 S_2^* + S_4 S_3^*) & P_{33} &= \operatorname{Re}(S_4 S_1^* + S_2 S_3^*) \\
P_{14} &= \operatorname{Im}(S_1 S_2^* - S_4 S_3^*) & P_{34} &= \operatorname{Im}(S_1 S_4^* + S_3 S_2^*) \\
P_{21} &= \frac{1}{2}(|S_1|^2 + |S_2|^2 - |S_3|^2 - |S_4|^2) & P_{41} &= \operatorname{Im}(S_1 S_3^* + S_2 S_4^*) \\
P_{22} &= \frac{1}{2}(|S_1|^2 - |S_2|^2 - |S_3|^2 + |S_4|^2) & P_{42} &= \operatorname{Im}(S_1 S_3^* - S_2 S_4^*) \\
P_{23} &= \operatorname{Re}(S_1 S_2^* - S_4 S_3^*) & P_{43} &= \operatorname{Im}(S_4 S_1^* - S_2 S_3^*) \\
P_{24} &= \operatorname{Im}(S_1 S_2^* + S_4 S_3^*) & P_{44} &= \operatorname{Re}(S_4 S_1^* - S_2 S_3^*)
\end{aligned}$$

que pueden emplearse para comprobar la validez de medidas experimentales o simulaciones teóricas (Fry y Kattawar 1981):

$$\begin{aligned}
(P_{11} + P_{22})^2 - (P_{12} + P_{21})^2 - (P_{33} + P_{44})^2 - (P_{43} - P_{34})^2 &\geq 0 \\
(P_{11} - P_{22})^2 - (P_{21} - P_{12})^2 - (P_{33} - P_{44})^2 - (P_{43} + P_{34})^2 &\geq 0 \\
(P_{11} + P_{21})^2 - (P_{12} + P_{22})^2 - (P_{13} + P_{23})^2 - (P_{14} - P_{24})^2 &\geq 0 \\
(P_{11} - P_{21})^2 - (P_{12} - P_{22})^2 - (P_{13} - P_{23})^2 - (P_{14} - P_{24})^2 &\geq 0 \\
(P_{11} + P_{12})^2 - (P_{21} + P_{22})^2 - (P_{31} + P_{32})^2 - (P_{41} + P_{42})^2 &\geq 0 \\
(P_{11} - P_{12})^2 - (P_{21} - P_{22})^2 - (P_{31} - P_{32})^2 - (P_{41} - P_{42})^2 &\geq 0
\end{aligned} \tag{II.11}$$

En lo que sigue, elegiremos una matriz de dispersión  $F(\theta)$  correspondiente a la matriz  $\mathbf{P}$  normalizada por la condición:

$$\frac{1}{2} \int_{-1}^1 F_{11}(\theta) d(\cos\theta) = 1 \tag{II.12}$$

Los 16 elementos de matriz  $F_{ij}$  pueden reducirse si se emplean relaciones de simetría. Supongamos que el sistema consta de una suspensión de partículas orientadas aleatoriamente que tienen un plano de simetría (entre ellas se contarían las partículas esféricas, dotadas del mayor grado de simetría que pueda imaginarse). En este caso, la matriz de dispersión tiene la siguiente forma (Bohren y Huffman 1983, sec. 13.6):

$$F(\theta) = \begin{pmatrix} F_{11}(\theta) & F_{12}(\theta) & 0 & 0 \\ F_{12}(\theta) & F_{22}(\theta) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & F_{33}(\theta) & F_{34}(\theta) \\ 0 & 0 & -F_{34}(\theta) & F_{44}(\theta) \end{pmatrix} \tag{II.13}$$

En el caso partículas esféricas se tiene  $F_{11}(\theta)=F_{22}(\theta)$ ,  $F_{11}(\theta)=F_{22}(\theta)$ . Por contra, si no existe simetría sobre un plano ecuatorial, la matriz tiene la forma más general:

$$F(\theta) = \begin{pmatrix} F_{11}(\theta) & F_{12}(\theta) & F_{13}(\theta) & F_{14}(\theta) \\ F_{12}(\theta) & F_{22}(\theta) & F_{23}(\theta) & F_{24}(\theta) \\ -F_{13}(\theta) & -F_{23}(\theta) & F_{33}(\theta) & F_{34}(\theta) \\ F_{14}(\theta) & F_{24}(\theta) & -F_{34}(\theta) & F_{44}(\theta) \end{pmatrix} \quad (\text{II.14})$$

Como puede verse, las matrices correspondientes a partículas esféricas y no esféricas son esencialmente diferentes en forma. En consecuencia, habrá propiedades de dispersión de luz para partículas no-esféricas que no puedan ser reproducidas por ninguna colección de esferas "equivalentes" (independientemente de cómo se defina esa "equivalencia"). Las diferencias son especialmente acusadas para direcciones de dispersión cercanas a  $180^\circ$ . En palabras de Bohren y Singham (1991), "es posible encontrar ejemplos donde la diferencia entre dispersión para partículas no esféricas y por esferas equivalentes ... es arbitrariamente grande. Esto no significa que el error sea siempre grande, sino que existen longitudes de onda, tamaños, formas y propiedades observables (p. ej. extinción, polarización, retrodispersión) para los cuales es grande."

Finalmente, las desigualdades entre elementos de matriz toman la siguiente forma para partículas con un plano de simetría:

$$\begin{aligned} (F_{11}+F_{22})^2 - (F_{33}+F_{44})^2 - 4F_{12}^2 - 4F_{34}^2 &\geq 0 \\ F_{11}-F_{22} - |F_{33}-F_{44}| &\geq 0 \\ F_{11}+F_{12} - |F_{12}+F_{22}| &\geq 0 \\ F_{11}-F_{12} - |F_{12}-F_{22}| &\geq 0 \end{aligned} \quad (\text{II.15})$$

### 1.5. Secciones eficaces y eficiencias.

Una colección de partículas dispersará una cierta cantidad de energía  $I_{dis}$  por unidad de tiempo. El cociente entre la intensidad disipada en todas direcciones y la intensidad incidente  $I_{inc}$  permite definir un parámetro, llamado sección eficaz, para medir la capacidad dispersora del sistema. La sección eficaz recibe este nombre porque tiene dimensiones de superficie. Su sentido físico sería el siguiente: la energía dispersada es la misma que incidiera sobre una superficie igual a la sección eficaz. Su expresión matemática es:

$$I_{inc} C_{dis} = \int_{4\pi} I_{dis} R^2 d\Omega \quad (\text{II.16})$$

donde  $d\Omega$  es el elemento de ángulo sólido. Al relacionar  $I_{inc}$  e  $I_{dis}$  por medio de la matriz de dispersión (ec. II.8), se obtiene:

$$C_{dis} = \frac{2\pi}{k^2} \int_0^\pi P_{11}(\theta) \sin\theta d\theta \quad (\text{II.17})$$

lo que nos permitirá en adelante relacionar los parámetros de Stokes de los haces incidentes  $I_i$  y dispersado  $I_d$  mediante la matriz de dispersión normalizada:

$$I_d = \frac{4\pi}{k^2 C_{dis}} F(\theta, \phi) I_i \quad (\text{II.18})$$

Además de dispersar, un sistema puede absorber energía. En ese caso, es conveniente definir una sección eficaz de absorción  $C_{abs}$ . La sección eficaz de extinción (absorción + dispersión) vendrá dada por  $C_{ext} = C_{dis} + C_{abs}$ . Sus expresiones en función de los campos eléctricos incidente  $E_i$  y dispersado  $E_s$ , es la siguiente (Bohren y Huffman 1983, sec. 3.4):

$$C_{dis} = \frac{1}{k^2} \int_{4\pi} \frac{|E_s|^2}{|E_i|^2} d\Omega, \quad C_{ext} = \frac{4\pi}{k^2 |E_i|^2} \text{Re}[(E_i^* \cdot E_s)_{\theta=0}] \quad (\text{II.19})$$

Normalmente se definen las eficiencias (o factores de extinción) como las secciones eficaces correspondientes divididas por alguna superficie característica de la partícula  $G$ :

$$Q_{ext} = \frac{C_{ext}}{G}, \quad Q_{dis} = \frac{C_{dis}}{G}, \quad Q_{abs} = \frac{C_{abs}}{G} \quad (\text{II.20})$$

Muy a menudo  $G$  es el área geométrica media proyectada por las partículas de la suspensión. Para partículas elipsoidales con semiejes mayor y menor  $a, b$  y  $e = (1 - (b/a)^2)^{1/2}$ , se tiene:

$$\begin{aligned}
 G &= \frac{1}{4} \left[ 2\pi b^2 + 2\pi ab \frac{\arcsen(e)}{e} \right] && \text{elipsoides alargados} \\
 G &= \frac{1}{4} \left[ 2\pi a^2 + \frac{\pi b^2}{e} \ln \left( \frac{1+e}{1-e} \right) \right] && \text{elipsoides achatados}
 \end{aligned}
 \tag{II.21}$$

En este caso, no obstante, puede darse el caso de que la eficiencia de extinción sea mayor que la unidad, lo que parece indicar que la partícula dispersada y absorbe más energía que la que recibe. Esta paradoja se debe a consideraciones de óptica geométrica (Bohren y Huffman, Sec. 4.4) y no tiene mayor trascendencia, pero es un indicativo de la prudencia que es preciso tener a la hora de emplear estas cantidades y compararlas con las definidas por otros autores. Mugnai y Wiscombe (1986), por ejemplo, definen  $G$  como la superficie de la esfera de volumen equivalente a las partículas dispersoras. En esta tesis se elegirá el área de la partícula de volumen equivalente.

Un haz de luz que atraviesa un sistema de partículas resulta atenuado a la salida ( $\theta=0$ ). Supongamos solamente dispersión simple; si el sistema contiene  $N$  partículas por unidad de volumen, la intensidad  $I$  después de atravesar una longitud  $l$  está relacionado con la intensidad inicial  $I_0$  como:

$$I = I_0 \exp(-NC_{ext}l) \tag{II.22}$$

El producto  $NC_{ext} = \tau$  suele recibir el nombre de turbidez, y tiene dimensiones de  $l^{-1}$ . Dividiendo por la fracción de volumen de las partículas en la suspensión se obtiene la turbidez específica,  $\tau/\phi$ , utilizada en la literatura (Kerker 1969; Delgado y Matijevic 1991). Otros autores eligen dividir la turbidez  $\tau$  entre la concentración  $c$  (Heller y Pangonis 1957; Wales 1962), o bien emplear la cantidad adimensional  $\tau\lambda/\phi$  (Melik y Fogler 1983; Wallach y Heller 1964; Wallach et al. 1961).

La sección eficaz, y por tanto la atenuación del sistema, dependerá de la forma, composición y tamaño (respecto a la longitud de onda incidente  $\lambda$ ), de la partícula, de manera que un barrido  $\tau$  vs.  $\lambda$  nos dará una curva distinta para cada caso. Existen múltiples casos donde la única información disponible es la luz transmitida a  $\theta=0$ , lo que hace este procedimiento especialmente útil (nubes interestelares, por ejemplo). Como desventajas, hemos de citar una que no suele tenerse en cuenta: el índice de refracción de la partícula suele depender de la longitud de onda incidente. Por tanto, usar un único índice de refracción (o un promedio) para un intervalo amplio de longitudes de onda suele ser engañoso y puede dar lugar a errores (Zollars 1980).

Se hace necesario, en estos casos, medir el índice de refracción complejo  $m=n+ik$  para el conjunto de longitudes de onda empleado. Existen relaciones  $n(\lambda)$  empíricas, llamadas relaciones de dispersión de Cauchy, para algunos materiales. Para el poliestireno p. ej. se tiene  $n=1.5683+10087/\lambda_0^2$ , donde  $\lambda_0$  es la longitud de la onda en el vacío, expresada en nanómetros. La figura 2 ilustra este punto; se han efectuado los cálculos para la sección eficaz de dispersión del poliestireno en dos situaciones: índice de refracción "auténtico" (dado por su relación de dispersión de Cauchy) e índice de refracción medio igual a 1.6 (valor medio aproximado en el intervalo de luz visible).

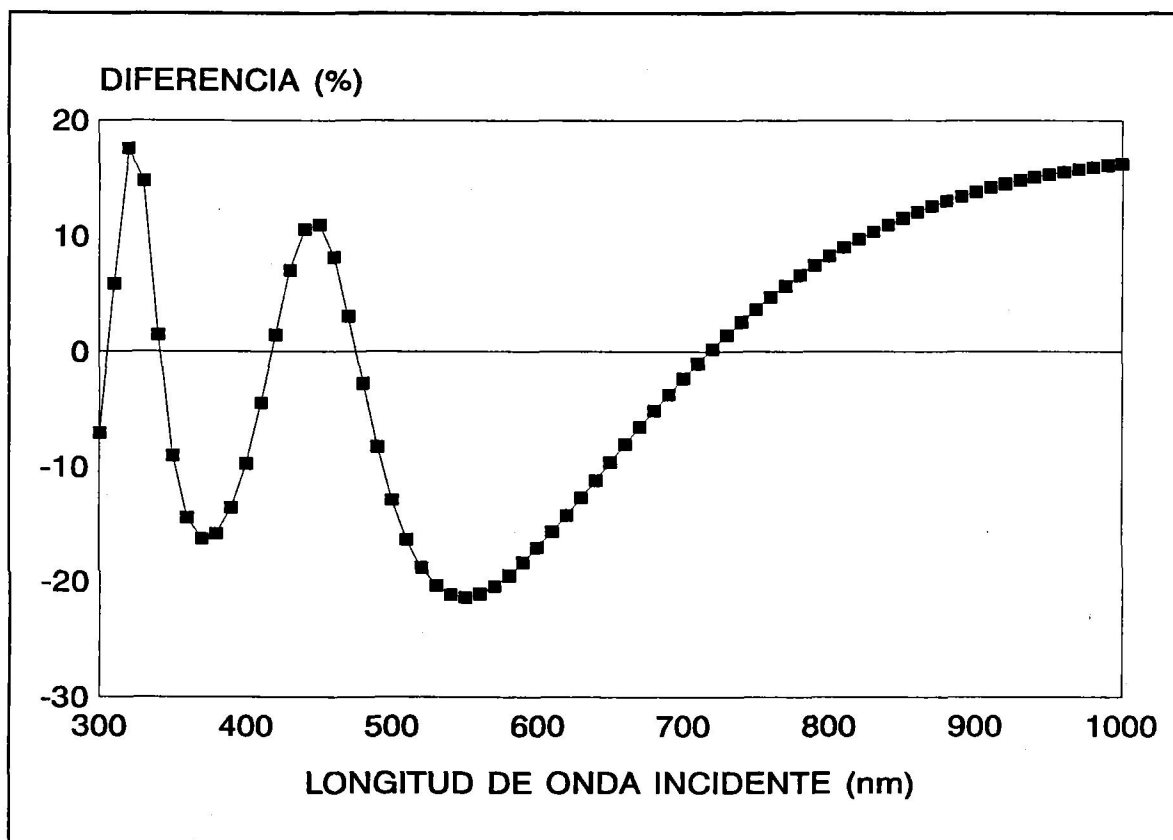


Fig. 2. Diferencias relativas (en %) de las secciones eficaces de dispersión para el poliestireno tomando los índices de refracción auténtico y medio  $m=1.6$

Como puede verse, la diferencia entre los dos métodos es apreciable, dándose diferencias de más del 20% en algunos casos. En el espectro ultravioleta no representado ( $\lambda < 300$  nm) las discrepancias llegan a ser mayores que los propios valores de las secciones eficaces.

Si el medio en el que se encuentra la partícula es asimismo dispersivo, hay que obtener el índice de refracción de aquél para cada longitud de onda, puesto que el parámetro importante en los cálculos es el índice de refracción de la partícula relativo al

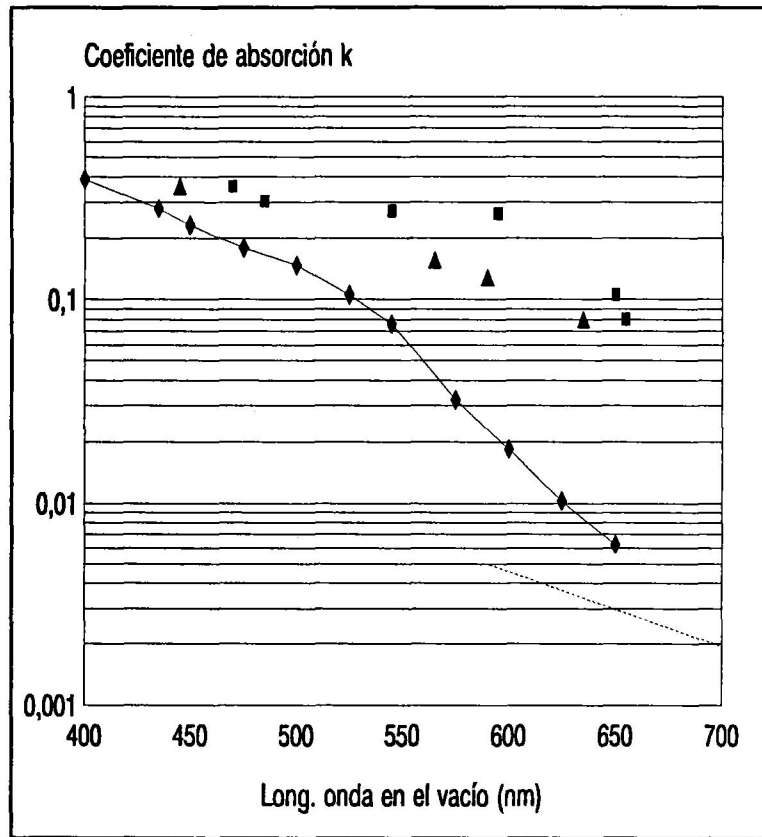
medio,  $n_p/n_m$ . Otra posibilidad consiste en determinar  $m$  experimentalmente por las técnicas usuales, tales como elipsometría o inmersión.

En ambos casos se suele prestar poca atención a la parte imaginaria de  $m$ . La tradición impone que el material no absorbe ( $k=0$ ), o bien el término de absorción simplemente no afecta los resultados (esto último suele estar basado en ferviente esperanza simplificadora, que no en evidencia experimental). La situación resulta especialmente grave para materiales altamente absorbentes, donde puede desconocerse incluso el orden de magnitud de  $k$ .

Kerker et al (1979) han realizado un interesante planteamiento inverso: emplear la relación  $C_{ext}(n,k)$  para partículas esféricas pequeñas (aproximación de Rayleigh) de hematita junto con el conocimiento previo aproximado de  $n$  para estimar  $k$  mediante un método de iteración; se supone que el índice de refracción de la partícula respecto al medio (en este caso agua) viene dado por  $m=n(1-ik)$ . Los resultados obtenidos indican que el valor de  $k$  (fuertemente dependiente de la longitud de onda) obtenido por este método difiere sustancialmente del estimado por métodos de elipsometría tradicional (Fig. 3). Por ejemplo, a  $\lambda=590$  nm dos autores distintos midieron valores de  $k$ , mediante elipsometría, de 0.13 y 0.26; Kerker obtuvo  $k=0.02$ , un orden completo de magnitud por debajo; aún un tercer autor encuentra  $k=0.005$ . Dicho de otro modo, el porcentaje de luz transmitida por una lámina de hematita de  $1 \mu\text{m}$ . de grosor sumergida en agua oscila entre 77.5% y 0.0004% según el valor de  $k$  elegido.

Precaución debe ser, por tanto, la tónica dominante cuando nos encontremos en situaciones donde la parte absorbente del índice de refracción pueda ser considerable, ya sea por el sistema natural estudiado (aerosoles, polvo interestelar), el material (hematita, carbono) o el rango de longitudes de onda utilizado (cuarzo, poliestireno y cloruro de sodio en el infrarrojo; hielo y agua en infrarrojo y en ultravioleta).

Fig. 3. Índice de absorción  $k$  de la hematita frente a longitud de onda en el vacío. Los puntos ■ y ▲ representan medidas obtenidas por técnicas de elipsometría. La línea de trazos representa otras mediciones experimentales. La curva continua representa determinaciones de  $k$  a partir de cálculos teóricos de extinción y turbidez en aproximación de Rayleigh. Ilustración adaptada de Kerker et al (1979).



## 2. Teoría de Mie para partículas esféricas.

Los primeros esfuerzos para obtener los campos eléctricos y magnéticos dispersados por una partícula a partir de las ecuaciones de Maxwell se orientaron al caso de esferas; el motivo fundamental es que las condiciones de frontera partícula-medio resultan especialmente sencillas en este caso ( $r = \text{cte}$  en coordenadas esféricas). Se atribuye a Mie (1908) el establecimiento de la teoría y ecuaciones que gobiernan los fenómenos de dispersión de luz por esferas, si bien otros autores de su época, principalmente Debye y Lorenz, hicieron importantes contribuciones al respecto (el lector interesado en un breve resumen histórico puede encontrarlo en Kerker 1969, pp. 54-63).

El siguiente desarrollo está basado fundamentalmente en Bohren y Huffman (1983); otros autores, como Van de Hulst (1981) y Kerker (1969), tratan asimismo el problema con claridad. Stratton (1941) resulta especialmente útil para el desarrollo y descripción de los campos electromagnéticos mediante funciones vectoriales y escalares.

Partamos de la suposición que se tiene una onda electromagnética en un medio isótropo y homogéneo. En tales condiciones, los campos eléctrico  $E$  y magnético  $H$  deben satisfacer las ecuaciones de Maxwell. Supuesto que se tienen densidad de carga y de corriente cero, ambos campos deben satisfacer la ecuación de onda:

$$\nabla^2 X - \sigma\mu \frac{\partial X}{\partial t} - \epsilon\mu \frac{\partial^2 X}{\partial t^2} = 0, \quad X = E, H \quad (\text{II.23})$$

donde  $\epsilon$ ,  $\mu$  y  $\sigma$  son respectivamente la permitividad dieléctrica, la permeabilidad magnética y la conductividad del medio. El término en derivada parcial primera da idea de la atenuación de la onda, lo cual puede ocurrir cuando el medio es conductor o disipativo ( $\sigma > 0$ ). Suponiendo una dependencia temporal sinusoidal  $e^{-i\omega t}$ , se obtiene:

$$\begin{aligned} \nabla^2 E + k^2 E &= 0 & \nabla^2 H + k^2 H &= 0 \\ \nabla \cdot E &= 0 & \nabla \cdot H &= 0 \\ \nabla \times E &= i\omega\mu H & \nabla \times H &= -(i\omega\epsilon + \sigma)E \end{aligned} \quad (\text{II.24})$$

donde la constante de propagación viene dada por  $k^2 = \mu\epsilon\omega^2 + i\mu\sigma\omega$ . Cuando el medio es no conductor,  $\sigma = 0$  y la constante de propagación es real, convirtiéndose en el llamado vector de onda:  $k = 2\pi/\lambda$ , donde  $\lambda = \lambda_0/n$  es la longitud de onda en un medio con índice de refracción  $n$ .

Deseamos obtener soluciones para  $E$  y  $H$ . Para ello, consideremos una función escalar  $\psi$  y construyamos dos funciones vectoriales  $M$  y  $N$  definidas por:

$$M = \nabla \times (c\psi) \quad N = \frac{\nabla \times M}{k} \quad (\text{II.25})$$

donde  $c$  es un vector constante arbitrario. Puesto que la divergencia del rotacional de cualquier vector es nula, por construcción se tiene

$$\nabla \cdot M = 0 \quad (\text{II.26})$$

lo cual, junto con ciertas identidades vectoriales, nos permite obtener

$$\nabla^2 M + k^2 M = \nabla \times [c(\nabla^2 \psi + k^2 \psi)] \quad (\text{II.27})$$

En consecuencia,  $M$  será solución de la ecuación de onda escalar si el término de la derecha en la igualdad se hace cero, esto es,



$$\nabla^2\psi+k^2\psi=0 \quad (\text{II.28})$$

La función  $N$  ha sido asimismo construida como el rotacional de otro vector, por lo que también tendrá divergencia nula

$$\nabla \cdot N=0 \quad (\text{II.29})$$

y asimismo cumplirá la ecuación de ondas

$$\nabla^2N+k^2N=0 \quad (\text{II.30})$$

finalmente se obtiene:

$$\nabla \times (\nabla \times M) = k \nabla \times N = k^2 M \quad (\text{II.31})$$

Existe una tercera solución vectorial independiente, dada por  $L = \nabla\psi$ ; de este modo el potencial vector  $A$  puede representarse como combinación lineal de funciones  $M_n$ ,  $N_n$  y  $L_n$  (relacionadas con soluciones particulares  $\psi_n$  de la ecuación escalar de onda). No obstante, la relación  $\mu H = \nabla \times A$  y el hecho de que, por construcción,  $\nabla \times L = 0$  lleva a que los campos eléctrico y magnético tienen un desarrollo en serie donde solamente aparecen las funciones vectoriales  $M_n$  y  $N_n$ . Por tanto, las funciones  $M_n$  y  $N_n$  tienen todas las propiedades exigidas para que representen un campo electromagnético, y el problema de hallarlas se reduce al de encontrar una solución a la ecuación de onda escalar para  $\psi_n$ . Con ella, podrá desarrollarse el campo eléctrico (y, a partir de él, el campo magnético) como

$$E = \sum_n (a_n M_n + b_n N_n) = \sum_n [a_n (\nabla \times c \psi_n) + b_n \frac{1}{k} (\nabla \times (\nabla \times c \psi_n))] \quad (\text{II.32})$$

Es importante reseñar que  $n$  es en el caso más general un subíndice compuesto que representa una combinación de otros subíndices.

La resolución de la función escalar de ondas para  $\psi_n$  vendrá dada por el tipo de simetría del sistema. Si la superficie de la partícula coincide con la superficie de algún sistema de coordenadas para el que la ecuación escalar de onda sea separable, podría obtenerse la solución con relativa facilidad mediante técnicas de separación de variables. Asano y Yamamoto (1975) obtuvieron así la solución para la dispersión de luz por partículas esferoidales.

El sistema natural de coordenadas para una partícula esférica es claramente el sistema en coordenadas esféricas. La ecuación escalar de onda para  $\psi$  en coordenadas

esféricas  $(r, \theta, \phi)$  tiene la siguiente forma:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right] + \frac{1}{r^2 \text{sen} \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[ \text{sen} \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right] + \frac{1}{r^2 \text{sen} \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + k^2 \psi = 0 \quad (\text{II.33})$$

En este caso la solución es separable en funciones de las tres coordenadas:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi) \quad (\text{II.34})$$

que, al sustituirlas en la ecuación escalar de onda, satisfacen las ecuaciones diferenciales ordinarias siguientes:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr} \left[ r^2 \frac{dR}{dr} \right] + [k^2 r^2 - n(n+1)] r R &= 0 \\ \frac{1}{\text{sen} \theta} \frac{d}{d\theta} \left[ \text{sen} \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right] + \left[ n(n+1) - \frac{m^2}{\text{sen}^2 \theta} \right] \Theta &= 0 \\ \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + m^2 \Phi &= 0 \end{aligned} \quad (\text{II.35})$$

donde  $n$  y  $m$  son números enteros con  $m = -n, -n+1, \dots, n-1, n$ . Las soluciones angulares linealmente independientes son  $\cos(m\phi)$ ,  $\text{sen}(m\phi)$  para la coordenada acimutal  $\phi$ , y las funciones asociados de Legendre  $P_n^m(\cos\theta)$  para la coordenada  $\theta$ . Respecto a la coordenada radial  $r$ , las soluciones  $R(r)$  linealmente independientes son las funciones esféricas de Bessel:

$$j_n(kr) = \sqrt{\pi/2kr} J_{n+\frac{1}{2}}(kr) \quad y_n(kr) = \sqrt{\pi/2kr} Y_{n+\frac{1}{2}}(kr) \quad (\text{II.36})$$

definidas a partir de las funciones de Bessel de primera y segunda clase  $J_\nu$ ,  $Y_\nu$ , con  $\nu = n + 1/2$ . De especial interés son las llamadas funciones esféricas de Hankel definidas como:

$$\begin{aligned} h_n^{(1)}(kr) &= j_n(kr) + iy_n(kr) \\ h_n^{(2)}(kr) &= j_n(kr) - iy_n(kr) \end{aligned} \quad (\text{II.37})$$

Tanto las funciones esféricas de Bessel como los polinomios asociados de Legendre pueden obtenerse mediante relaciones de recurrencia a partir de los órdenes  $n$ ,  $m$  menores. Las funciones que se obtienen a partir de aquí son:

$$\begin{aligned}
\psi_{1mn} &= \cos(m\phi) P_n^m(\cos\theta) z_n(kr) \\
\psi_{2mn} &= \text{sen}(m\phi) P_n^m(\cos\theta) z_n(kr) \\
z_n &= j_n, y_n, h_n^{(1)}, h_n^{(2)}
\end{aligned} \tag{II.38}$$

Ambas funciones generan dos funciones  $M$  y otras dos funciones  $N$  soluciones de la ecuación de onda vectorial si se toma  $c=r$ :

$$\begin{aligned}
M_{1nm} &= \nabla \times (r\psi_{1nm}) & N_{1nm} &= \frac{\nabla \times M_{1nm}}{k} \\
M_{2nm} &= \nabla \times (r\psi_{2nm}) & N_{2nm} &= \frac{\nabla \times M_{2nm}}{k}
\end{aligned} \tag{II.39}$$

describibles de forma explícita:

$$M_{1nm} = \frac{-m}{\text{sen}\theta} \text{sen}(m\phi) P_n^m(\cos\theta) z_n(kr) e_\theta - \cos(m\phi) \frac{dP_n^m(\cos\theta)}{d\theta} z_n(kr) e_\phi \tag{II.40}$$

$$M_{2nm} = \frac{m}{\text{sen}\theta} \cos(m\phi) P_n^m(\cos\theta) z_n(kr) e_\theta - \text{sen}(m\phi) \frac{dP_n^m(\cos\theta)}{d\theta} z_n(kr) e_\phi \tag{II.41}$$

$$\begin{aligned}
N_{1nm} &= \frac{z_n(kr)}{kr} \cos(m\phi) n(n+1) P_n^m(\cos\theta) e_r \\
&+ \cos(m\phi) \frac{dP_n^m(\cos\theta)}{d\theta} \frac{1}{kr} \frac{d}{d(kr)} [krz_n(kr)] e_\theta \\
&- m \text{sen}(m\phi) \frac{P_n^m(\cos\theta)}{\text{sen}\theta} \frac{1}{kr} \frac{d}{d(kr)} [krz_n(kr)] e_\phi
\end{aligned} \tag{II.42}$$

$$\begin{aligned}
N_{2nm} &= \frac{z_n(kr)}{kr} \text{sen}(m\phi) n(n+1) P_n^m(\cos\theta) e_r \\
&+ \text{sen}(m\phi) \frac{dP_n^m(\cos\theta)}{d\theta} \frac{1}{kr} \frac{d}{d(kr)} [krz_n(kr)] e_\theta \\
&+ m \cos(m\phi) \frac{P_n^m(\cos\theta)}{\text{sen}\theta} \frac{1}{kr} \frac{d}{d(kr)} [krz_n(kr)] e_\phi
\end{aligned} \tag{II.43}$$

El paso siguiente es desarrollar los campos eléctrico y magnético (incidente, dispersado e interior a la partícula) en armónicos esféricos (el desarrollo, algo complejo

desde el punto de vista matemático, puede ser consultado en p. ej. Bohren y Huffman 1983). Los campos incidente (subíndice i), interno (subíndice c) y dispersado (subíndice d) tienen la siguiente expresión:

$$E_i = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (M_{21n}^{(1)} - iN_{11n}^{(1)}) , \quad H_i = -\frac{k}{\omega\mu} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (M_{11n}^{(1)} + iN_{21n}^{(1)}) \quad (\text{II.44})$$

$$E_c = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (c_n M_{21n}^{(1)} - id_n N_{11n}^{(1)}) , \quad H_c = -\frac{k_1}{\omega\mu_1} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (d_n M_{11n}^{(1)} + ic_n N_{21n}^{(1)}) \quad (\text{II.45})$$

$$E_d = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (-b_n M_{21n}^{(3)} + ia_n N_{11n}^{(3)}) , \quad H_d = \frac{k}{\omega\mu} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (a_n M_{11n}^{(3)} + ib_n N_{21n}^{(3)}) \quad (\text{II.46})$$

donde

$$E_n = i^n E_0 \frac{(2n+1)}{n(n+1)} \quad (\text{II.47})$$

$k_l$  es el número de ondas y  $\mu_l$  la permeabilidad magnética de la partícula ( $k, \mu$  corresponden al medio circundante), y donde los superíndices añadidos a las funciones  $M$  y  $N$  son: (1), para  $z_n = j_n(kr)$ ; (3), para  $z_n = h_n^{(l)}(kr)$ . (hay que recordar que, aunque  $j_n$ ,  $y_n$  y combinaciones lineales de ellas son todas soluciones de la ecuación de onda, es preciso imponer otras condiciones tales como finitud en el origen y comportamiento asintótico adecuado a  $r = \infty$  que limitan el tipo de soluciones).

La continuidad de las componentes tangenciales de  $E$  y  $H$  a lo largo de la superficie permite obtener ecuaciones para derivar las constantes  $a_n, b_n, c_n, d_n$ :

$$\begin{aligned} (E_i + E_d - E_c) \times \hat{e}_r &= 0 \\ (H_i + H_d - H_c) \times \hat{e}_r &= 0 \end{aligned} \quad (\text{II.48})$$

Esta condición, junto con las ecs. II.44 - II.47 da lugar a las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} j_n(mkr)c_n + h_n^{(1)}(kr)b_n &= j_n(kr) \\ \mu[mkrj_n(mkr)]'c_n + \mu_1[krh_n^{(1)}(kr)]'b_n &= \mu_1[krj_n(kr)]' \\ \mu mj_n(mkr)d_n + \mu_1 h_n^{(3)}(kr)a_n &= \mu j_n(kr) \\ [mkrj_n(mkr)]'d_n + m[krh_n^{(1)}(kr)]'a_n &= m[krj_n(kr)]' \end{aligned} \quad (\text{II.49})$$

(Las primas indican derivada con respecto al argumento). Nuestro interés se centrará en el campo dispersado, lo que hace que solamente dos de las constantes,  $a_n$  y  $b_n$ ,

sean de interés. Sean  $n$  y  $n_1$  los índices de refracción del medio y de la partícula, respectivamente;  $x = ka$  ( $a$ =radio de la esfera); definamos las funciones de Ricatti-Bessel

$$\psi(kr) = krj_n(kr) \quad \zeta(kr) = kry_n(kr) \quad (\text{II.50})$$

y supongamos  $\mu_1 = \mu$  (igual permeabilidad magnética para partícula y medio). Con esa notación, los coeficientes  $a_n$  y  $b_n$  adoptan la siguiente forma:

$$a_n = \frac{m\psi(mx)\psi'(x) - \psi(x)\psi'(mx)}{m\psi(mx)\zeta'(x) - \zeta(x)\psi'(mx)} \quad (\text{II.51})$$

$$b_n = \frac{\psi(mx)\psi'(x) - m\psi(x)\psi'(mx)}{\psi(mx)\zeta'(x) - m\zeta(x)\psi'(mx)} \quad (\text{II.52})$$

A continuación se definen las funciones angulares

$$\pi_n = \frac{P_n^1(\theta)}{\text{sen}\theta} \quad \tau_n = \frac{dP_n^1(\theta)}{d\theta} \quad (\text{II.53})$$

donde  $P_n^1$  son las funciones asociadas de Legendre de orden  $n$  y grado 1. Las componentes del campo eléctrico paralela ( $E_\theta$ ) y perpendicular ( $E_\phi$ ) al plano de dispersión cuando se observa en la dirección  $(\theta, \phi)$  son:

$$E_\theta = E_0 \frac{e^{ikr}}{-ikr} S_2(\cos\theta) \cos\phi \quad (\text{II.54})$$

$$E_\phi = -E_0 \frac{e^{ikr}}{-ikr} S_1(\cos\theta) \text{sen}\phi$$

donde

$$S_1 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(2n+1)}{n(n+1)} [a_n \pi_n(\cos\theta) + b_n \tau_n(\cos\theta)]$$

$$S_2 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(2n+1)}{n(n+1)} [a_n \tau_n(\cos\theta) + b_n \pi_n(\cos\theta)] \quad (\text{II.55})$$

La relación entre los parámetros de Stokes incidente y dispersado viene dada por:

$$\begin{pmatrix} I_d \\ Q_d \\ U_d \\ V_d \end{pmatrix} = \frac{1}{k^2 r^2} \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & S_{33} & S_{34} \\ 0 & 0 & -S_{34} & S_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_i \\ Q_i \\ U_i \\ V_i \end{pmatrix} \quad (\text{II.56})$$

$$\begin{aligned} S_{11} &= \frac{1}{2}(|S_1|^2 + |S_2|^2) & S_{33} &= \frac{1}{2}(S_1 S_2^* + S_2 S_1^*) \\ S_{12} &= \frac{1}{2}(|S_2|^2 - |S_1|^2) & S_{34} &= \frac{i}{2}(S_1 S_2^* - S_2 S_1^*) \end{aligned} \quad (\text{II.57})$$

con la restricción adicional  $S_{11}^2 = S_{12}^2 + S_{33}^2 + S_{34}^2$ .

Si la luz incidente está polarizada con el vector de vibración paralelo al plano de dispersión, la luz dispersada está caracterizada por los parámetros de Stokes siguientes:

$$I_d = \frac{I_i}{k^2 r^2} |S_2|^2 \quad Q_d = I_d \quad U_d = V_d = 0 \quad (\text{II.58})$$

esto es, la luz dispersada tiene la misma polarización que la incidente. Lo mismo ocurre cuando el vector de vibración de la luz incidente es perpendicular al plano de dispersión, en cuyo caso se tiene

$$I_d = \frac{I_i}{k^2 r^2} |S_1|^2 \quad Q_d = -I_d \quad U_d = V_d = 0 \quad (\text{II.59})$$

y nuevamente tiene igual polarización a entrada y salida. Esto no ocurre siempre: en general, si la luz incidente tiene su plano de vibración a un cierto ángulo (no  $0^\circ$  ni  $90^\circ$ ) respecto al plano de dispersión, la luz dispersada estará elípticamente polarizada. Un sistema dispersor habitual consta de un volumen  $v$  donde hay un número de partículas por unidad de volumen  $N$ . Si se suponen condiciones de dispersión simple e inexistencia de interacciones entre partículas (lo que implicaría ordenamiento aleatorio), la intensidad total dispersada es igual a la intensidad dispersada por una partícula multiplicada por el número de partículas presentes en el volumen iluminado. En este caso se tiene p. ej.

$$I_d = \frac{I_i}{k^2 r^2} N v |S_1|^2 \quad (\text{II.60})$$

para polarización incidente perpendicular al plano de dispersión. En general, la intensidad dispersada a un cierto ángulo dependerá de  $N$ , sea cual sea el estado de polarización de la radiación incidente.

Suelen definirse y utilizarse las irradiancias dispersadas por unidad de irradiancia incidente cuando la luz incidente está polarizada paralela o perpendicularmente al plano de dispersión:

$$i_{\perp} = |S_{12}|^2 \quad i_{\parallel} = |S_{11}|^2 \quad (\text{II.61})$$

así como el grado de polarización

$$P = -\frac{S_{12}}{S_{11}} = \frac{i_{\perp} - i_{\parallel}}{i_{\perp} + i_{\parallel}} \quad (\text{II.62})$$

Como ejemplo de la dependencia angular de la dispersión, se muestran en la figura 4 las irradiancias unitarias  $i_{\perp}$  e  $i_{\parallel}$  para una partícula de 500 nm de diámetro e índice de refracción relativo  $m=1.2+i0$  (supuesto que tanto la partícula como el medio no son ni absorbentes ni dispersivos), y para dos longitudes de onda incidentes de 633 nm y 488 nm; esto significa parámetros de tamaño  $x$  iguales a 2.48 y 3.22, respectivamente. Aunque la partícula y el índice de refracción son los mismos, el tamaño *respecto a la longitud de onda* es diferente para los dos casos.

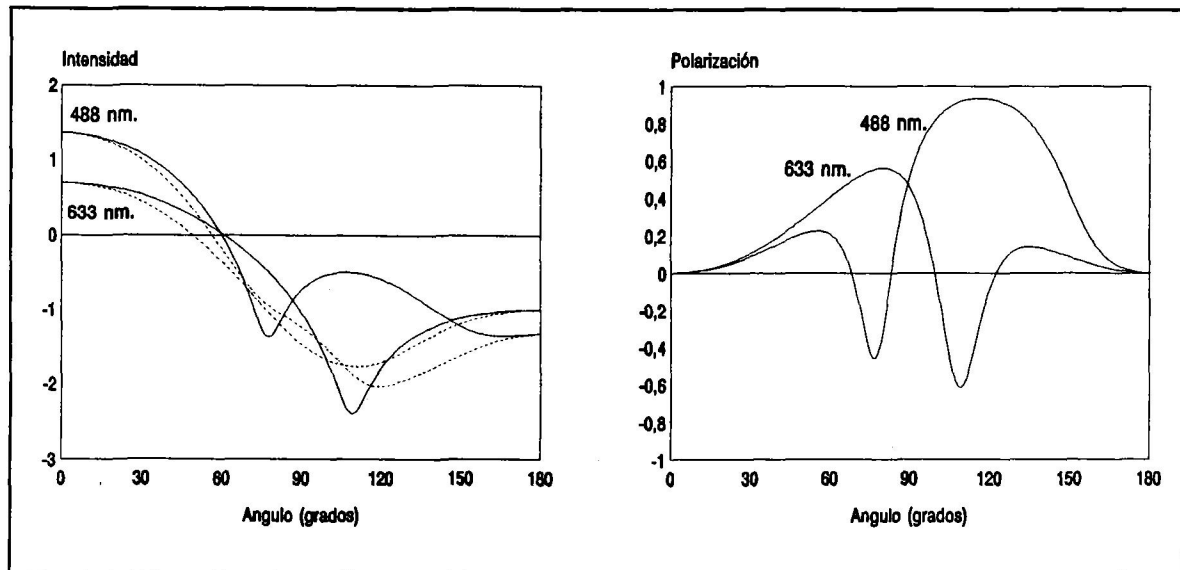


Fig. 4. Irradiancias con polarización perpendicular (trazos) y paralela (línea continua) al plano de dispersión, y polarización, para  $\lambda=488$  nm y 633 nm.

Podemos asimismo obtener las secciones eficaces de dispersión y extinción:

$$C_{sca} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (\text{II.63})$$

$$C_{ext} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}(a_n + b_n) \quad (\text{II.64})$$

que nos da la transmisión de luz que atraviesa una suspensión de partículas . Si  $I_0$ ,  $I$  son las intensidades de luz incidente y transmitida por una suspensión de longitud  $l$  que contiene  $N$  partículas por unidad de volumen, se tiene

$$I = I_0 \exp(-\tau l) = I_0 \exp(-NC_{ext} l) \quad (\text{II.65})$$

De aquí la turbidez específica se podría expresar como:

$$\frac{\tau}{\phi} = \frac{3\lambda^2}{\pi^2 d^3} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (\text{II.66})$$

Antiguamente, el cálculo de las funciones de dispersión ( $i_{\parallel}$ ,  $i_{\perp}$ ,  $C_{ext}$ , etc.) era lento y laborioso, y a menudo se compilaban extensas tablas para ciertos valores de  $m$ ,  $x$  y  $\theta$ . Con el advenimiento de los ordenadores modernos este procedimiento resulta cada vez menos necesario. Las sumatorias para  $S_1$  y  $S_2$  se truncan en un valor igual a  $N_{max}$ . Generalmente suele elegirse un valor  $N_{max}$  tal que las funciones  $S_1$  y  $S_2$ , al añadirles un término más, varían en una cantidad inferior a un parámetro de precisión previamente establecido. Un procedimiento empírico, basado en extensos cálculos y hoy día utilizado ampliamente, consiste en detener los cálculos cuando  $N_{max} = x + 4.05x^{1/3} + 2$  (Wiscombe 1980).

Finalmente, todas las funciones que intervienen (polinomios asociados de Legendre y sus derivadas, funciones de Ricatti-Bessel reales y complejas) pueden calcularse mediante relaciones de recurrencia sencillas. Como ejemplo, la figura 4 fue construida a partir de 724 valores de  $i_{\parallel}$  e  $i_{\perp}$ . Los cálculos fueron efectuados mediante la hoja de cálculo Lotus 1-2-3 versión 1.0 en un ordenador personal PC 80486 a 33 MHz. El tiempo total de cálculo fue de 44.5 seg.



### 3. Extensión a polidispersiones.

Cuando se tiene una suspensión de esferas, lo más usual es que no sean todas del mismo tamaño, de tal manera que no puede hablarse de tamaño de la partícula, sino de distribución de tamaño del conjunto. Así, si  $p(d)$  es dicha distribución, entonces habrá  $p(d)d(d)$  partículas con radio comprendido entre  $d$  y  $d+d(d)$  que dispersen luz, y las propiedades de dispersión vendrían pesadas por una función de distribución:

$$i_{\perp} = \int_0^{\infty} |S_1(m, d, \theta)|^2 p(d) d(d) \quad (\text{II.67})$$

$$i_{\parallel} = \int_0^{\infty} |S_2(m, d, \theta)|^2 p(d) d(d) \quad (\text{II.68})$$

$$C_{\text{ext}} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \int_0^{\infty} \left[ \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}(a_n(m, d) + b_n(m, d)) \right] p(d) d(d) \quad (\text{II.69})$$

y, en general, cualquier propiedad de dispersión de luz  $X$  vendrá dada por un valor igual al promedio

$$\bar{X} = \int_0^{\infty} X(d) p(d) d(d) \quad (\text{II.70})$$

donde la función de distribución está normalizada a la unidad

$$\int_0^{\infty} p(d) d(d) = 1 \quad (\text{II.71})$$

Claramente, la distribución de tamaños que tomen las partículas no será predecible, a menos que se efectúen mediciones de un número representativo de partículas mediante microscopía electrónica. No obstante, se suelen usar diversas funciones de distribución que representan razonablemente bien la distribución en los sistemas reales. Sin ánimo de agotar el rango de posibilidades, se mencionarán aquí algunas. Las más conocidas son:

la distribución normal

$$p(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} \exp \left[ -\frac{(d-\bar{d})^2}{2\sigma^2} \right] \quad (\text{II.72})$$

y, asociadas a ella, la distribución logarítmica normal (a menudo llamada simplemente log-normal)

$$p(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_g d} \exp \left[ -\frac{(\ln d - \ln d_m)^2}{2\sigma_g^2} \right] \quad (\text{II.73})$$

y la distribución logarítmica de orden cero, o ZOLD por sus siglas en inglés

$$p(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_0 d_m e^{\sigma_0^2/2}} \exp \left[ -\frac{(\ln d - \ln d_m)^2}{2\sigma_0^2} \right] \quad (\text{II.74})$$

Otras distribuciones diferentes son la distribución exponencial

$$p(d) = C d^q \exp(-d^{1/q}) \quad (\text{II.75})$$

la distribución gamma modificada

$$p(d) = C d^\alpha \exp(-\beta d^\gamma) \quad (\text{II.76})$$

la distribución de Maxwell

$$p(d) = \frac{2}{\Gamma[(n-2)/2]} d^{n-3} e^{-d} \quad (\text{II.77})$$

la distribución de Heller y Wallach (1963)

$$p(d) = C(d-d_0) \exp[-(d-d_0)/s]^3 \quad d \geq d_0, \quad = 0 \quad d < d_0 \quad (\text{II.78})$$

y otras modalidades que no se incluirán aquí. Cualquiera que sea la distribución que se emplee, estará caracterizada por dos parámetros, uno de los cuales dará idea de un cierto "tamaño medio;" el otro será un indicativo de la estrechez o anchura de la distribución. En esta tesis se empleará la distribución logarítmica de orden cero, o ZOLD, caracterizada por su diámetro modal  $d_m$  y su anchura  $\sigma_0$  (figura 5). En ella, el momento n-ésimo de la distribución se puede expresar como

$$(\bar{d}^n) = (d_m)^n \exp\left[\frac{n(n+2)}{2} \sigma_0^2\right] \quad (\text{II.79})$$

el diámetro medio es

$$(\bar{d}) = d_m e^{1.5\sigma_0^2} \quad (\text{II.80})$$

y la desviación estándar es

$$\sigma = \sqrt{e^{4\sigma_0^2} - e^{3\sigma_0^2}} \quad (\text{II.81})$$

Esta distribución se suele elegir por su versatilidad y facilidad de uso; no implica ni presupone que los sistemas naturales polidispersos tiendan espontáneamente a adoptar esta o alguna otra distribución de tamaños en particular.

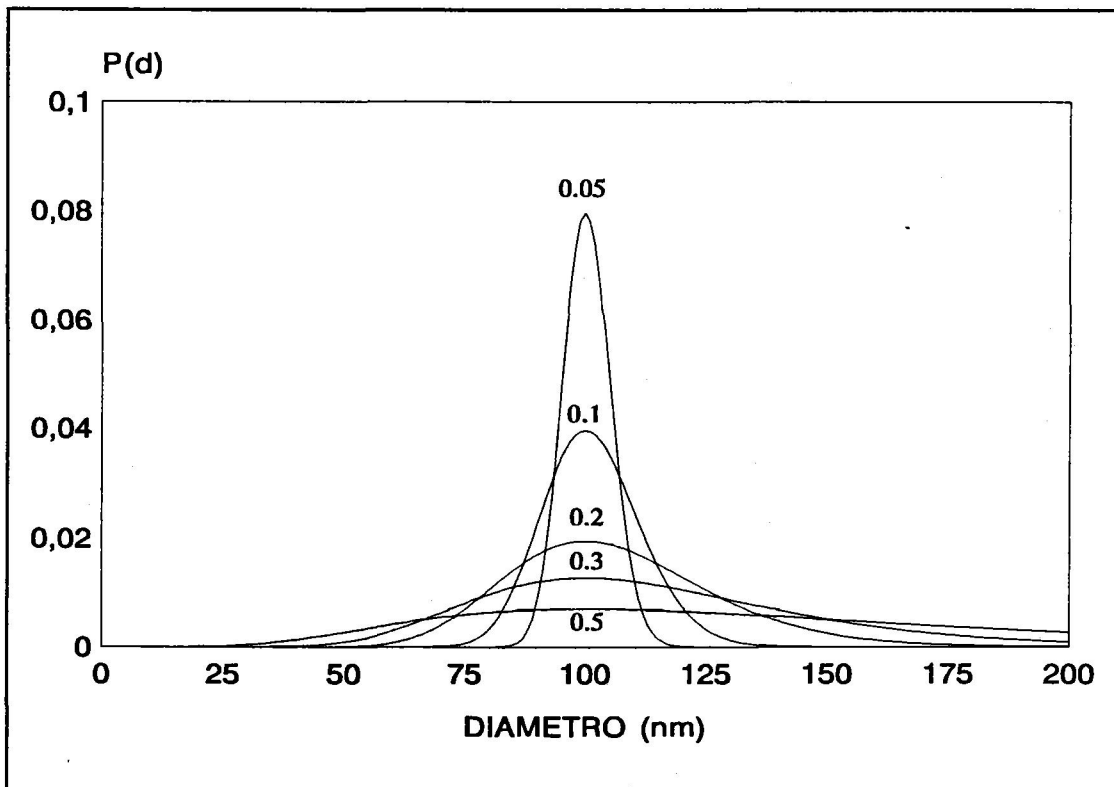


Fig. 5. Valores de la distribución logarítmica de orden cero (ZOLD) para  $d_m = 100$  nm. y diversos valores de la anchura  $\sigma_0$

Al tratar con distribuciones de tamaño se suele simplificar y definir una distribución equivalente formada por esferas iguales entre sí; la "equivalencia" viene definida de tal manera que la propiedad observada sea igual para la suspensión polidispersa y para la monodispersa de partículas iguales. Así, si una suspensión polidispersa muestra

la misma turbidez específica que una suspensión monodispersa de cierto diámetro, dicho diámetro será el "diámetro equivalente de turbidez." Si dicha suspensión muestra bajo microscopía el mismo tamaño medio que una segunda suspensión monodispersa (no necesariamente idéntica a la primera), se podrá hablar de "diámetro equivalente de microscopía," y así sucesivamente.

Es preciso, por tanto a) identificar con claridad el tipo de "equivalencia" que estemos considerando en cada momento (y que vendrá en función de la propiedad medida), b) calcular adecuadamente dicha propiedad para realizar comparaciones o ajustes con el experimento, y c) hallar una forma de relacionar el tamaño "equivalente" con los parámetros de la distribución de tamaño.

Existe abundancia de artículos en la literatura científica sobre el particular, y llama poderosamente la atención el hecho de que gran número de ellos se limitan a tratar tamaños "equivalentes" dentro de la aproximación de Rayleigh (partículas muy pequeñas) o alguna otra aproximación variante de ella (p. ej. la de Rayleigh-Gans, donde se cumple  $x|m-1| \ll 1$ ), algo más amplia pero igualmente restrictiva. En tales casos no es difícil encontrarnos con afirmaciones del estilo de "el radio de partícula hallado mediante métodos de turbidez (tamaño promedio de turbidez) es el correspondiente a la masa de la partícula promediado por la masa," lo cual nos deja en la duda de cuál será la justificación de tal afirmación y en qué casos será válida. Ejemplos no faltan. Hunter (1987, p.155) utiliza datos de dispersión de luz  $I(\theta)$  en la aproximación de Rayleigh para obtener masas moleculares, que afirma vienen promediadas por la masa molar:

$$\bar{M} = \frac{\int_0^{\infty} M^2 p(d) d(d)}{\int_0^{\infty} M p(d) d(d)} = (\bar{M}^2) / (\bar{M}) \quad (\text{II.82})$$

Maron y Elder (1963a, 1963b, 1963c) utilizan asimismo una cantidad que llaman diámetro promediado por el peso y definido como

$$D_w = \left[ \frac{\int_0^{\infty} d^6 p(d) d(d)}{\int_0^{\infty} d^3 p(d) d(d)} \right]^{1/3} = [(\bar{d}^6) / (\bar{d}^3)]^{1/3} \quad (\text{II.83})$$

Estos promedios son válidos, pero solamente en la aproximación de Rayleigh, donde el parámetro de tamaño ( $x = \pi d / \lambda$ ) es mucho menor que la unidad. En general, una suspensión polidispersa con distribución de tamaño  $p(d)$  normalizada a la unidad dispersará luz a diversos ángulos de la siguiente forma:

$$I = K N \int_0^{\infty} i(d)p(d)d(d) = \frac{6}{\pi} K \phi \int_0^{\infty} i(d)p(d)d(d) / \int_0^{\infty} d^3 p(d)d(d) = \frac{6}{\pi} K \phi (\bar{i}) / (\bar{d}^3) \quad (\text{II.84})$$

( $K = \text{cte.}$ ), puesto que

$$\phi = \frac{\pi}{6} N (\bar{d}^3) = \frac{\pi}{6} N \int_0^{\infty} d^3 p(d)d(d) \quad (\text{II.85})$$

Una distribución equivalente monodispersa, donde todas las partículas tienen el mismo diámetro  $d_{eq}$ , dispersaría igual cantidad de luz:

$$I = K N i(d_{eq}) = \frac{6}{\pi} K \phi i(d_{eq}) / d_{eq}^3 \quad (\text{II.86})$$

Para que  $d_{eq}$  representase la distribución polidispersa a efectos de intensidad de luz dispersada, ambas suspensiones (polidispersa y "equivalente") han de comportarse de la misma manera; esto implica

$$i(d_{eq}) / d_{eq}^3 = (\bar{i}) / (\bar{d}^3) \quad (\text{II.87})$$

Puede tomarse esta ecuación como definición de "diámetro equivalente de intensidades." Puesto que  $d_{eq}$  no puede despejarse fácilmente, no tiene expresión fácil; el procedimiento usual consiste en calcular valores de  $i(d_{eq}) / d_{eq}^3$  hasta que la ecuación anterior se cumpla.

En la aproximación de Rayleigh, el término más importante en el desarrollo de  $S_1$  o  $S_2$  es el primero. Puesto que las funciones  $\pi_n$  y  $\tau_n$  son independientes del tamaño de la partícula y que tanto  $a_1$  como  $b_1$  varían con el diámetro como  $d^3$ , la intensidad dispersada por partícula varía como  $d^6$ . En ese caso, y aprovechando la relación  $i(d)$  para el caso general, se tiene

$$d_{eq} = [(\bar{d}^6) / (\bar{d}^3)]^{1/3} \quad (\text{II.88})$$

lo que nos reconcilia con anteriores autores, toda vez que tanto  $V$  (volumen de la partícula) como  $M$  (masa de ésta), dependen de  $d^3$ , así que este diámetro equivalente de intensidad en aproximación de Rayleigh puede escribirse de diversas formas:

$$d_{eq}^3 = (\bar{V}^2) / (\bar{V}) = (\bar{M}^2) / (\bar{M}) = (\bar{M}\bar{V}) / (\bar{M}) \quad (\text{II.89})$$

El razonamiento anterior es aplicable asimismo al caso de turbidez que, para una distribución de partículas en condiciones de dispersión simple e interacción interparticular nula, vendrá dada por:

$$\tau = NC_{ext} = N \frac{\lambda^2}{2\pi} \int_0^{\infty} \sum p(d) d(d) = N \frac{\lambda^2}{2\pi} (\bar{\Sigma}) \quad (\text{II.90})$$

donde  $\Sigma = \Sigma_n(2n+1) \text{Re}(a_n + b_n)$ . Nuevamente puede emplearse la relación entre la fracción de volumen  $\phi$  y el número de partículas por unidad de volumen  $N$  para obtener

$$\tau = \frac{3\lambda^2\phi}{\pi^2} (\bar{\Sigma}) / (\bar{d}^3) \quad (\text{II.91})$$

Por otro lado, una suspensión monodispersa con diámetro  $d_{eq}$  mostrará una turbidez dada por

$$\tau_{eq} = \frac{3\lambda^2\phi}{\pi^2} \Sigma(d_{eq}) / d_{eq}^3 \quad (\text{II.92})$$

La condición  $\tau = \tau_{eq}$  nos da la relación que debe cumplir  $d_{eq}$  para que sea el "diámetro equivalente de turbidez:"

$$\frac{\Sigma(d_{eq})}{d_{eq}^3} = (\bar{\Sigma}) / (\bar{d}^3) \quad (\text{II.93})$$

La reducción al caso  $d \ll \lambda$  (aproximación de Rayleigh) es inmediata; para ello hay que tener en cuenta que  $a_1$  y  $b_1$  dependen del diámetro como  $d^3$  y  $d^5$ , respectivamente, pero que la parte *real* de  $a_1$  varía como  $d^6$  (la dependencia de  $\text{Re}(b_1)$  es de orden mayor que 7). De este modo,  $\Sigma \sim d^6$  y

$$\begin{aligned} (d_{eq}^6) / (d_{eq}^3) &= (\bar{d}^6) / (\bar{d}^3) \\ d_{eq} &= [(\bar{d}^6) / (\bar{d}^3)]^{1/3} \end{aligned} \quad (\text{II.94})$$

Este diámetro equivalente de turbidez resulta igual al diámetro equivalente de intensidad obtenido anteriormente. Si se utiliza la distribución logarítmica de orden cero (ZOLD) con diámetro modal  $d_m$  y anchura  $\sigma_0$ , puede calcularse su valor con facilidad:

$$d_{eq} = \left[ \frac{d_m^6 \exp(24\sigma_0^2)}{d_m^3 \exp(7.5\sigma_0^2)} \right]^{1/3} = d_m e^{5.5\sigma_0^2} \quad (\text{II.95})$$

#### 4. Espectroscopía de correlación de fotones (PCS).

##### 4.1. Introducción.

La espectroscopía de correlación de fotones (en adelante, PCS por sus siglas en inglés) es un medio para determinar los parámetros de tamaño de una distribución de partículas coloidales dispersadas. Uno de los procedimientos para extraer información, el llamado método de los cumulantes, se utiliza en gran medida en los aparatos comerciales construidos al efecto. Sin embargo, un mal uso de las hipótesis de trabajo generalmente admitidas (y raramente discutidas) puede llevar al usuario a obtener datos del todo discordantes con los obtenidos mediante otros procedimientos, verbigracia, microscopía electrónica.

Un uso más correcto de este método implica comprender las limitaciones inherentes a las hipótesis de trabajo habitual (aproximación de Rayleigh, partículas esféricas) y, en su caso, generalizar los resultados a un caso general. Dicho procedimiento general es más tedioso y complicado, pero es preciso tenerlo en cuenta so pena de falsear los resultados con valores de tamaño inadecuados.

##### 4.2. Teoría PCS.

La teoría de los procedimientos PCS se basa en análisis de la llamada función de autocorrelación del campo eléctrico, que relaciona los valores de la intensidad de campo en dos instantes diferentes de tiempo. Existen diversas aproximaciones para extraer información, que no se detallarán aquí. La mayoría de ellas implican una inversión de funciones por medio de transformadas de tipo Fourier. Aunque de cierta utilidad y elegancia teórica, estas inversiones dan resultados inestables (esto es, que pueden variar ampliamente con una ligera modificación de la función invertida).

La correlación consiste en relacionar el campo eléctrico en dos instantes de tiempo  $t$  y  $t+\tau$  (Chu 1991). Cuando  $\tau \ll t$ , los valores  $E(t)$  y  $E(t+\tau)$  se hallan altamente correlacionados; en el caso opuesto  $\tau \gg t$ , ambas cantidades no dependerán en absoluto la una de la otra. Este fenómeno puede representarse por una función de autocorrelación del campo eléctrico  $g^{(1)}(\tau)$  que, en el caso de que el campo obedezca la estadística gaussiana, viene dada por:

$$\langle E^*(t)E(t+\tau) \rangle = g^{(1)}(\tau) \langle E^*(t)E(t) \rangle \quad (\text{II.96})$$

$$\langle x(t)x(t+\tau) \rangle \equiv \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T}^T x(t)x(t+\tau) dt \quad (\text{II.97})$$

donde  $\tau$  suele llamarse tiempo de retardo y el superíndice \* indica complejo conjugado. Normalmente suele medirse la intensidad del campo eléctrico (más concretamente, el número de fotocuentas en un fotomultiplicador), en cuyo caso la función de autocorrelación  $g^{(2)}(\tau)$  asociada a ésta viene relacionada con la anterior por medio de la relación de Siegert:

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + |g^{(1)}(\tau)|^2 \quad (\text{II.98})$$

En un caso real, el detector no funcionará de modo perfecto debido a múltiples motivos de índole práctica (ruido de fondo, eficiencia cuántica limitada, fluctuaciones estadísticas en la intensidad, área del detector, etc), aunque podremos seguir empleando una relación similar:

$$G^{(2)}(\tau) = \langle n(t)n(t+\tau) \rangle = \langle n \rangle^2 [1 + A |g^{(1)}(\tau)|^2] \quad (\text{II.99})$$

donde  $n(t)$  es el número de fotocuentas detectadas en un instante de tiempo  $t$  y  $A$  es una constante que da cuenta de los efectos mencionados anteriormente ( $A < 1$ ). En su caso más general, la función de autocorrelación tiene una expresión muy compleja:

$$g^{(1)}(\tau) = \int_0^{\infty} G(\Gamma) e^{-\Gamma\tau} d\Gamma \quad (\text{II.100})$$

donde se relaciona con una función de distribución de anchuras de línea  $\Gamma$  o de tiempos de relajación  $1/\Gamma$ ,  $G(\Gamma)$ ; esta función encierra información dinámica sobre el sistema: forma y tamaño de partículas, modos de vibración, traslación y rotación, etc.



Existen métodos analíticos para extraer información a partir de la función  $g^{(1)}(\tau)$  mediante técnicas de inversión de Laplace, apoyadas en métodos de regularización de la solución (programa CONTIN, Provencher 1982), máxima entropía de información (método MEM de Nyeo y Chu), y también mediante estudio de intensidad en el espacio de momentos (Glatter et al 1985), suposiciones a priori de la forma de  $G(\Gamma)$ , etc. La mayoría de estos métodos son matemática y computacionalmente complejos y muy sensibles a los datos iniciales (lo que quiere decir que dos conjuntos de datos muy similares pueden arrojar resultados completamente distintos). En cualquier caso, hay que tener siempre presente que las medidas experimentales no son ni instantáneas ni eternas, por lo que tenemos siempre unos límites superior e inferior  $\Gamma_{min}$  y  $\Gamma_{max}$  asociados con el tiempo mínimo de respuesta del fotomultiplicador y con la duración del experimento.

Uno de los métodos más empleados por su sencillez es el llamado método de los cumulantes (Brown y Pusey 1974; Brown et al 1975; Koppel 1972). En él, la función de autocorrelación se desarrolla en serie de potencias en  $\tau$ :

$$\ln |g^{(1)}(\tau)| = \frac{1}{2} \left[ \frac{G^{(2)}(\tau)}{\langle n \rangle^2} - 1 \right] - \frac{1}{2} \ln(A) = K - \bar{\Gamma}\tau + \frac{1}{2!}\mu_2\tau^2 - \frac{1}{3!}\mu_3\tau^3 + \dots \quad (\text{II.101})$$

$$\bar{\Gamma} = \langle \Gamma \rangle = \int_0^{\infty} \Gamma G(\Gamma) d\Gamma \quad , \quad \mu_i = \int_0^{\infty} (\Gamma - \bar{\Gamma})^i G(\Gamma) d\Gamma \quad (\text{II.102})$$

Para distribuciones  $G(\Gamma)$  no muy anchas, basta con los dos primeros términos en  $\tau$  y  $\tau^2$ . Tiene la ventaja de que no precisa suposiciones a priori sobre la forma de  $G(\Gamma)$ , y es fácil de implementar. Por contra, si existen diversos fenómenos que contribuyan a dicha distribución (traslación, rotación, flexión, distribuciones de tamaño), el valor obtenido de  $\langle \Gamma \rangle$  no representa más que un cierto promedio desplazado de tal manera que las contribuciones de mayor frecuencia  $\Gamma$  son más importantes.

Las contribuciones más buscadas suelen ser las asociadas a la traslación de la partícula debida al movimiento browniano. La expresión que nos liga la constante de decaimiento  $\Gamma$  con su tamaño físico suele expresarse como  $\Gamma = Dk^2$ , donde  $k = 4\pi/\lambda$  es el vector de dispersión y  $D$ , es el llamado coeficiente de difusión traslacional, que según la relación de Stokes-Einstein es:

$$D_i = \frac{k_b T}{6\pi\eta_0 a} F \quad (\text{II.103})$$

donde  $k_b$  es la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura absoluta,  $\eta_0$  la viscosidad del medio,  $a$  es una longitud característica de la partícula y  $F$  es un factor que da cuenta de la forma de la partícula (por ejemplo, para una esfera  $a$  es su radio y  $F=1$ ).

La constante de decaimiento está pesada por la intensidad  $i(d)$ , de manera que para un conjunto de partículas caracterizado por una distribución de tamaños  $p(d)$  se tendría:

$$(\Gamma)_i = \int_0^{\infty} \Gamma p(d)i(d)d(d) / \int_0^{\infty} p(d)i(d)d(d) \quad (\text{II.104})$$

Para relacionar este parámetro de tamaño  $d_{pcs}$  con otros (por ejemplo, los valores de la distribución de tamaños), tendremos que tener en cuenta que la constante de decaimiento, y por tanto el diámetro  $d_{pcs}$ , se encuentran pesados por la función de intensidad. Para una partícula esférica (o una suspensión de partículas esféricas iguales), la constante de decaimiento viene relacionada con el diámetro  $d$  por

$$d = \frac{k_b T}{3\pi\eta_0\Gamma} k^2 \equiv \frac{A}{\Gamma} \quad (\text{II.105})$$

de manera que una suspensión polidispersa de partículas con constante de decaimiento  $(\Gamma)_i$  arrojará un "tamaño medio de PCS"  $d_{pcs}$  dado por

$$d_{pcs} = \frac{A}{(\Gamma)_i} = A \left[ \frac{\frac{A}{d} i(d)p(d)d(d)}{\int_0^{\infty} p(d)i(d)d(d)} \right]^{-1} = [(d^{-1})_i]^{-1} \quad (\text{II.106})$$

lo que nos da un tamaño medio igual a la inversa del promedio de  $1/d$ ; otros autores identifican incorrectamente  $d_{pcs}$  como un promedio en intensidades (ver Thomas 1987). Los experimentos PCS suelen dar como datos experimentales  $d_{pcs}$  y el llamado índice de polidispersión  $Q$ , definido como

$$Q = \frac{(\Gamma^2)_i - (\Gamma)_i^2}{(\Gamma)_i^2} \quad (\text{II.107})$$

Generalizando la expresión  $(\Gamma^n)_i$  para  $n \geq 1$  se tiene

$$(\Gamma^n)_i = (A^n d^{-n})_i = A^n (d^{-n})_i \quad (\text{II.108})$$

Lo que permite relacionar el índice  $Q$  con momentos de la distribución pesados por la intensidad:

$$Q = \frac{(\Gamma^2)_i - (\Gamma)_i^2}{(\Gamma)_i^2} = \frac{(d^{-2})_i}{(d^{-1})_i^2} - 1 \quad (\text{II.109})$$

Normalmente se hace la aproximación de que el ángulo de dispersión es pequeño, o bien que las esferas son pequeñas (aproximación de Rayleigh). En dicha aproximación,  $i(d) \propto d^6$  y se obtiene:

$$(d^n)_i = \int_0^\infty d^6 d^n p(d) d(d) / \int_0^\infty p(d) d^6 d(d) = \frac{(\bar{d}^{6+n})}{(\bar{d}^6)} \quad (\text{II.110})$$

$$d_{pcs} = (\bar{d}^{-1})_i^{-1} = \frac{(\bar{d}^6)}{(\bar{d}^5)} = \frac{\int_0^\infty d^6 p(d) d(d)}{\int_0^\infty d^5 p(d) d(d)} \quad (\text{II.111})$$

$$1+Q = \frac{(d^{-2})_i}{(d^{-1})_i^2} = \frac{(\bar{d}^4)(\bar{d}^6)}{(\bar{d}^5)^2} = \frac{\int_0^\infty d^4 p(d) d(d) \int_0^\infty d^6 p(d) d(d)}{\left[ \int_0^\infty d^5 p(d) d(d) \right]^2} \quad (\text{II.112})$$

donde los momentos (normalizados) de la distribución son:

$$(\bar{d}^n) = \int_0^\infty d^n p(d) d(d) / \int_0^\infty p(d) d(d) \quad (\text{II.113})$$

La elección de la función de distribución  $p(d)$  no ha de cumplir otra condición que la de representar razonablemente bien la distribución de tamaños. En la presente memoria se ha elegido la distribución logarítmica de orden cero (ZOLD), dada por

$$p(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_0 d_m e^{\sigma_0^2/2}} \exp \left[ -\frac{(\ln d - \ln d_m)^2}{2\sigma_0^2} \right] \quad (\text{II.114})$$

caracterizada por su diámetro modal  $d_m$  y por su anchura  $\sigma_0$ . Los momentos de la distribución vienen dados por:

$$(\bar{d}^n) = (d_m)^n \exp \left[ \frac{n(n+2)}{2} \sigma_0^2 \right] \quad (\text{II.115})$$

Con ello, los parámetros experimentales  $d_{pcs}$  y  $Q$  tienen la siguiente expresión en la aproximación de Rayleigh:

$$d_{pcs} = d_m \exp(6.5\sigma_0^2), \quad Q = \exp(\sigma_0^2) - 1 \quad (\text{II.116})$$

Es importante resaltar que estas ecuaciones solamente son válidas en la aproximación de Rayleigh, en la que la partícula es bastante menor que la longitud de onda. Suele abusarse de dicha aproximación y emplearse en situaciones inapropiadas. Esto puede dar resultados erróneos -especialmente con distribuciones moderadamente polidispersas-, por lo que es preciso tener precaución.

#### 4.3. Teoría PCS para partículas no esféricas: dispersión despolarizada.

Supongamos que tenemos un conjunto de partículas idénticas. Si las partículas no son esféricas, además del coeficiente de traslación existirá un coeficiente de rotación asociado al giro de la partícula en torno a algún eje. Por ejemplo, las relaciones de Perrin para elipsoides de revolución en el caso de dispersión despolarizado (donde se recoge la componente de luz dispersada con polarización perpendicular a la de la luz incidente) dan una constante de decaimiento dada por (Pecora 1985):

$$\Gamma = Dk^2 + 6D_r = \left[ \frac{k_b T}{6\pi\eta_0 a} F(\epsilon) \right] k^2 + 6 \left[ \frac{k_b T}{8\pi\eta_0 a^3} \frac{3}{2} \left( \frac{(2-\epsilon^2)F(\epsilon) - 1}{(1-\epsilon^4)} \right) \right] \quad (\text{II.117})$$

donde  $a$  y  $b$  son los semiejes mayor y menor,  $\epsilon = b/a$  y el factor de forma  $F(\epsilon)$  toma distinta expresión según el elipsoide sea alargado ( $\epsilon < 1$ ) o achatado ( $\epsilon > 1$ ):

$$F(\epsilon) = \frac{1}{\sqrt{1-\epsilon^2}} \ln \left[ \frac{1+\sqrt{(1-\epsilon^2)}}{\epsilon} \right] \quad (\epsilon < 1), \quad F(\epsilon) = \frac{\text{arctg} \sqrt{\epsilon^2-1}}{\sqrt{\epsilon^2-1}} \quad (\epsilon > 1) \quad (\text{II.118})$$

Esto se traducirá en una función de distribución  $G(\Gamma)$  con dos picos, correspondientes al movimiento de traslación y de rotación de la partícula. Este hecho podría llevar a pensar que la función de distribución de tamaños  $p(d)$  es bimodal, lo cual no se corresponde con la realidad: uno de los dos modos no es auténtico (en el sentido de que no representa partículas de cierto tamaño) sino un artificio debido a la geometría de las partículas. Los procedimientos de análisis basados en la presunción de un tamaño "medio" de partículas -como el método de los cumulantes- darán valores erróneos: al hacer un promedio en una distribución bimodal de tamaños (inexistente en la realidad), el tamaño medio no se corresponderá con la realidad (será mayor o menor, dependiendo del diámetro medio y la forma de las partículas), y los valores de polidispersión serán mucho más elevados que los reales (al promediar valores de tamaño reales y ficticios). Puesto que la constante de decaimiento depende irregularmente con el vector de dispersión (uno de los dos diámetros aparentes vendrá multiplicado por  $k^2$ , el otro no), la función de distribución obtenida variará fuertemente de un ángulo a otro. Un experimento de dispersión no-despolarizada daría lugar a una función de distribución  $G(\Gamma)$  aún más compleja, cuyo análisis se escapa de los objetivos de esta memoria.

Puede obtenerse la forma y tamaño de la partícula efectuando un barrido angular y estudiando la variación de la constante de decaimiento con el vector de onda en un experimento de dispersión despolarizada (Piazza et al 1989, 1990; Degiorgio et al 1991). La relación anterior puede escribirse de la siguiente manera:

$$\Gamma = \frac{k_b T}{3\pi\eta_0} \left[ \frac{F(\epsilon)k^2}{2a} + \frac{9}{8a^3} \frac{(2-\epsilon^2)F(\epsilon)-1}{(1-\epsilon^4)} \right] \equiv X[Ak^2+B] \quad (\text{II.119})$$

Un ajuste experimental  $\Gamma - k^2$  permitiría determinar A y B. Si definimos

$$\alpha = \frac{(2-\epsilon^2)F(\epsilon)-1}{1-\epsilon^4} \quad (\text{II.120})$$

puede obtenerse fácilmente la siguiente relación:

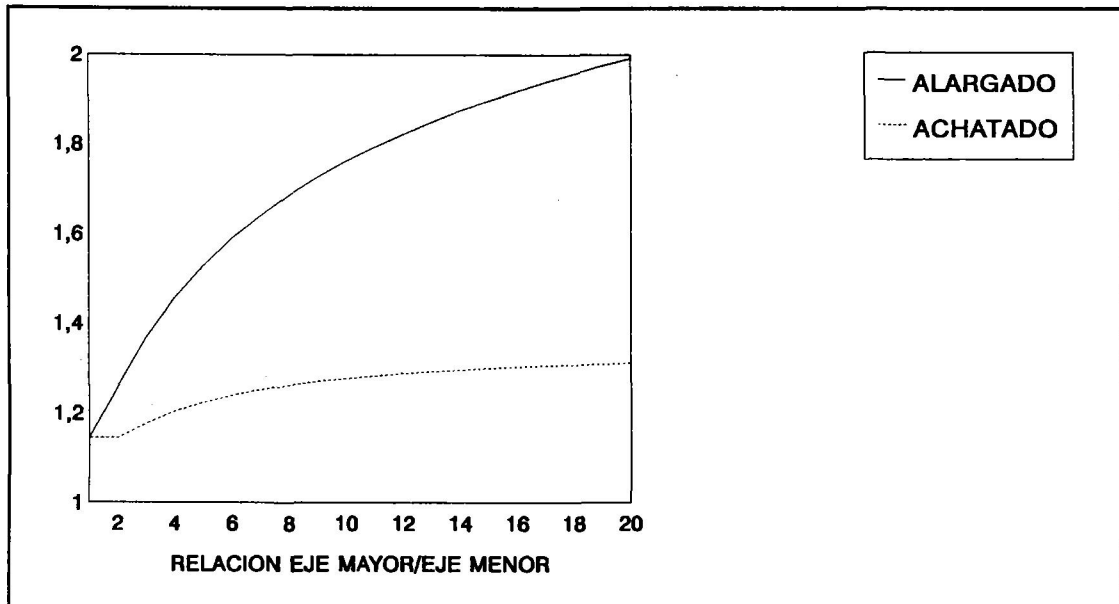


Fig. 6. Relación  $F(\epsilon)/\alpha^{1/3}$  para elipsoides, en función de la relación entre sus ejes mayor y menor ( $=\epsilon$  si es achatado,  $=1/\epsilon$  si es alargado).

$$\frac{F(\epsilon)}{\alpha^{1/3}} = \frac{3A}{B^{1/3}} \quad (\text{II.121})$$

cuya propiedad más importante radica en que no depende del tamaño, sino solamente de la forma ( $\epsilon$ ) de la partícula. Si sabemos el tipo de elipsoide que es, ya achatado (oblado), ya alargado (prolado), podemos conocer  $\epsilon$ , ya que la función  $F/\alpha^{1/3}$  es univaluada (figura 6). Es importante efectuar las mediciones con precisión, ya que una pequeña variación en  $A$  o en  $B$  puede dar valores sensiblemente diferentes de  $\epsilon$ .

## 5. Teoría EBCM.

### 5.1. Introducción.

Como hemos visto en el apartado 1.4, un haz de luz incidente caracterizado por un vector de Stokes  $I_i = [I_i, Q_i, U_i, V_i]$  es transformado en otro haz distinto de parámetros  $I_d = [I_d, Q_d, U_d, V_d]$  al ser dispersado por una partícula. Ambos vectores de Stokes estarán relacionados entre sí mediante la llamada matriz de Müller,  $F_i(\theta, \phi)$ :

$$I_d = \frac{C_{dis}}{4\pi R^2} F_i(\theta, \phi) I_i \quad (\text{II.122})$$

donde  $R$  es la distancia entre el sistema y el observador,  $\theta$  y  $\phi$  son los ángulos de dispersión y  $C_{dis}$  es la sección eficaz de dispersión. La condición de normalización viene dada por la ec. II.12.

Supóngase ahora que el elemento dispersor se compone de un conjunto de  $N$  partículas independientes. En este caso se deben añadir los vectores de Stokes de las ondas dispersadas por cada partícula individual para obtener el vector de Stokes del haz de radiación dispersado por todo el sistema. Esto nos dará la matriz de Müller siguiente:

$$F(\theta, \phi) = \sum_{n=1}^N F_n(\theta, \phi) \quad (\text{II.123})$$

Para evaluar la matriz de Müller promedio, resulta conveniente definir un sistema de coordenadas  $A$  asociado a la partícula dispersora. Este sistema de coordenadas suele llamarse sistema de referencia natural de la partícula. La relación con el sistema de coordenadas de laboratorio  $B$  viene dada por medio de los ángulos de rotación de Euler  $\alpha, \beta$  y  $\gamma$ . Si las partículas están orientadas aleatoriamente, el cálculo de la matriz de Müller del sistema se reduce a hallar la matriz correspondiente a una partícula con orientación  $(\alpha\beta\gamma)$  y promediar para todos los ángulos:

$$F_s(\theta, \phi) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^{\pi} \sin\beta d\beta \int_0^{2\pi} F(\theta, \phi; \alpha\beta\gamma) d\gamma \quad (\text{II.124})$$

Finalmente, puede demostrarse que en el caso de que las partículas estén orientadas aleatoriamente y tengan un plano de simetría la matriz de Müller adopta la siguiente forma:

$$F(\theta) = \begin{pmatrix} F_{11}(\theta) & F_{12}(\theta) & 0 & 0 \\ F_{12}(\theta) & F_{22}(\theta) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & F_{33}(\theta) & F_{34}(\theta) \\ 0 & 0 & -F_{34}(\theta) & F_{44}(\theta) \end{pmatrix} \quad (\text{II.125})$$

En el caso de partículas esféricas, se tiene  $F_{22}(\theta) = F_{11}(\theta)$ ,  $F_{44}(\theta) = F_{33}(\theta)$

### 5.2. Coeficientes de desarrollo.

El método descrito por la ec. II.124 es el más sencillo para calcular la matriz de Müller del sistema; pero no es el más eficiente, ya sea en términos de tiempo de computación como en volumen de cálculo. Un procedimiento más eficaz consiste en desarrollar los elementos de matriz por medio de las llamadas funciones esféricas generalizadas,  $P_{nm}^s(\cos\theta)$  (Hovenier y van der Mee 1983; Siewert 1982):

$$\begin{aligned}
 F_{11}(\theta) &= \sum_{s=0}^{\infty} a_1^s P_{00}^s(\cos\theta) & F_{44}(\theta) &= \sum_{s=0}^{\infty} a_4^s P_{00}^s(\cos\theta) \\
 F_{22}(\theta) + F_{33}(\theta) &= \sum_{s=2}^{\infty} (a_2^s + a_3^s) P_{22}^s(\cos\theta) & F_{12}(\theta) &= \sum_{s=2}^{\infty} b_1^s P_{02}^s(\cos\theta) \\
 F_{22}(\theta) - F_{33}(\theta) &= \sum_{s=2}^{\infty} (a_2^s - a_3^s) P_{2-2}^s(\cos\theta) & F_{34}(\theta) &= \sum_{s=2}^{\infty} b_2^s P_{02}^s(\cos\theta)
 \end{aligned} \quad (\text{II.126})$$

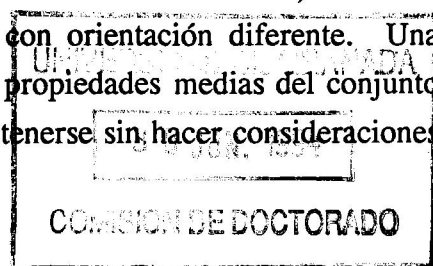
Este método se revela especialmente valioso por las siguientes razones:

- Una vez hallados los coeficientes de desarrollo  $a_i^s \dots b_i^s$ , los elementos de la matriz de dispersión se hallan rápidamente para cualquier ángulo, puesto que el cálculo de las funciones esféricas generalizadas es inmediato. Así, en vez de calcular y almacenar un gran número de elementos de matriz de dispersión para múltiples ángulos, es suficiente con un número finito (y generalmente pequeño) de coeficientes de desarrollo. Esto resulta especialmente conveniente en aplicaciones tales como integración de la luz dispersada en un ángulo extenso y promedios en tamaños y/o formas.

- En cálculos de dispersión múltiple, solamente se utilizan los coeficientes de desarrollo en sí. Dichos coeficientes son obtenidos directamente por este método.

- La serie de coeficientes de desarrollo puede (y debe) truncarse para un valor  $s_{\max}$  dado, lo que facilita los criterios de precisión de los cálculos. Por contra, en la ec. II.124 es necesario evaluar las condiciones de integración numérica (por ejemplo, el número de puntos de integración si se utiliza el método de Gauss) para los tres ángulos de integración, lo que no es inmediato ni sencillo. La misma necesidad de efectuar integraciones numéricas queda eliminada a este nivel.

- La filosofía de trabajo hace énfasis en el carácter "estadístico" al calcular un caso particular (sistema de referencia natural) y extenderlo a la totalidad del sistema, en vez de considerar matrices de dispersión para cada partícula con orientación diferente. Una analogía sería la teoría cinética de los gases, donde las propiedades medias del conjunto (presión, temperatura, energía cinética media) puede obtenerse sin hacer consideraciones





sobre el comportamiento de una partícula individual. Esta aproximación estadística, sugerida por Bohren y Singham (1991), tiene fácil generalización para colecciones con mezclas de partículas de distinto tamaño, composición y distribución de tamaño.

- Este procedimiento resulta más rápido en los cálculos de la matriz de dispersión.

El número de autores que toman esta opción, si bien limitado, va en aumento. Sin embargo, la mayoría de las aplicaciones se limitan a, de un modo u otro, trasladar el método de integraciones angulares numéricas al cálculo de los coeficientes de desarrollo. Recientemente se ha desarrollado un método (Mishchenko 1991, 1993) para el cálculo de dichos coeficientes de desarrollo mediante el llamado método de la matriz T ( o Método de Condición de Frontera Extendida, EBCM) que prescinde casi totalmente de integraciones. Básicamente, se calcula la matriz T de la partícula respecto a su sistema de referencia natural y con el eje z en la dirección del eje de simetría. [matriz T(A)]. A continuación, se emplean métodos analíticos para relacionarla con los coeficientes de desarrollo.

### 5.3. Matriz T.

El método de la matriz T (también llamado método EBCM) fue enunciado por primera vez por Waterman (1965) y desarrollado en toda su extensión por diversos autores (Barber 1977; Iskander et al 1982, 1983; Wang y Barber 1979; Waterman 1971, 1979). La línea de actuación consiste en relacionar los campos eléctricos incidente  $E_i(r)$  y dispersado  $E_d(r)$  para una sola partícula con una orientación fija respecto al sistema de referencia de laboratorio. Expandiendo dichos campos en ondas esféricas vectoriales (Mishchenko 1991; Stratton 1941), se tiene:

$$E_i(r) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n [a_{mn} RgM_{mn}(kr) + b_{mn} RgN_{mn}(kr)] \quad (\text{II.127})$$

$$E_d(r) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n [p_{mn} M_{mn}(kr) + q_{mn} N_{mn}(kr)] \quad (\text{II.128})$$

donde

$$M_{mn}(kr) = (-1)^m d_n h_n^{(1)}(kr) C_{mn}(\theta) e^{im\phi} \quad (\text{II.129})$$

$$N_{mn}(kr) = (-1)^m d_n \left[ \frac{n(n+1)}{kr} h_n^{(1)}(kr) P_{mn}(\theta) + \frac{1}{kr} [kr h_n^{(1)}(kr)]' B_{mn}(\theta) \right] e^{im\phi} \quad (\text{II.130})$$

$$B_{mn}(\theta) = \hat{\theta} \frac{d}{d\theta} d_{0m}^n(\theta) + \hat{\phi} \frac{im}{\text{sen}\theta} d_{0m}^n(\theta) \quad (\text{II.131})$$

$$C_{mn}(\theta) = \hat{\theta} \frac{im}{\text{sen}\theta} d_{0m}^n(\theta) - \hat{\phi} \frac{d}{d\theta} d_{0m}^n(\theta) \quad (\text{II.132})$$

$$P_{mn}(\theta) = \hat{r} d_{0m}^n(\theta) \quad (\text{II.133})$$

$$d_n = \sqrt{\frac{2n+1}{4\pi n(n+1)}} \quad (\text{II.134})$$

$$d_{mn}^n(\theta) = i^{m'-m} P_{mn}^n(\cos\theta) \quad (\text{II.135})$$

Las expresiones de las funciones Rg  $M_{mn}$  y Rg  $N_{mn}$  se obtienen de las ec. II.129 y II.130 sustituyendo las funciones de Hankel  $h_n^{(1)}(kr)$  por funciones esféricas de Bessel  $j_n$ .

La relación entre los coeficientes  $a_{mn}$ ,  $b_{mn}$  y  $p_{mn}$ ,  $q_{mn}$  viene dada por una matriz de transición T:

$$\begin{aligned} p_{mn} &= \sum_{n'=1}^{\infty} \sum_{m'=-n'}^{n'} (T_{mnm'n'}^{11} a_{m'n'} + T_{mnm'n'}^{12} b_{m'n'}) \\ q_{nm} &= \sum_{n'=1}^{\infty} \sum_{m'=-n'}^{n'} (T_{mnm'n'}^{21} a_{m'n'} + T_{mnm'n'}^{22} b_{m'n'}) \end{aligned} \quad (\text{II.136})$$

donde los elementos de dicha matriz dependen de la partícula (tamaño, forma, composición y orientación), pero no de la naturaleza o polarización de los campos incidente o dispersado. En la práctica, las sumatorias en n se extienden hasta una cantidad  $n_{max}$ , con lo que la matriz T, de dimensión infinita en principio, se convierte en finita. En el caso general, la matriz tendrá  $2n_{max} * (n_{max} + 2)$ . En el caso de que la partícula tenga un eje de simetría, la matriz T se divide en submatrices independientes, correspondientes cada una a un valor del parámetro acimutal m:

$$T_{mnm'n'}^{ij} = \delta_{mm'} T_{mnn'}^{ij} \quad (\text{II.137})$$

$$T_{mnn'}^{ij} = (-1)^{i+j} T_{-mnn'}^{ij} \quad (\text{II.138})$$

En tal caso, las submatrices se calculan como (Barber y Hill 1990):

$$T = -BA^{-1} = - \begin{bmatrix} B^{11} & B^{12} \\ B^{21} & B^{22} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} A^{11} & A^{12} \\ A^{21} & A^{22} \end{bmatrix}^{-1} \quad (\text{II.139})$$

Las fórmulas para calcular los elementos de matriz vienen indicados en el apéndice del presente capítulo.

#### 5.4. Desarrollo de coeficientes de dispersión.

El cálculo de los coeficientes de dispersión a partir de la matriz T (matriz T calculada para una partícula axisimétrica respecto a su sistema de referencia natural y con su eje de simetría paralelo al eje z) ha sido efectuado recientemente por Mishchenko (1991). Las secciones eficaces de dispersión y extinción para un conjunto de partículas orientadas aleatoriamente pueden calcularse directamente como:

$$C_{dis} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{n'=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\min(n,n')} \sum_{i,j=1,2} (2 - \delta_{m0}) |T_{mnn'}^{ij}|^2 \quad (\text{II.140})$$

$$C_{ext} = -\frac{2\pi}{k^2} \text{Re} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n (T_{mnn}^{11} + T_{mnn}^{22}) \quad (\text{II.141})$$

y los coeficientes de dispersión se calculan mediante las siguientes fórmulas:

$$\begin{aligned} a_1^s &= g_{00}^s + g_{0-0}^s & a_2^s &= g_{22}^s + g_{2-2}^s & a_3^s &= g_{22}^s + g_{2-2}^s \\ b_1^s &= 2\text{Re} g_{02}^s & b_2^s &= 2\text{Im} g_{02}^s \end{aligned} \quad (\text{II.142})$$

$$g_{00}^s = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{\hat{n}=\max(1,|n-s|)}^{n+s} h_{s\hat{n}} C_{n1s0}^{\hat{n}1} \sum_{m=-M}^M C_{nms0}^{\hat{n}m} D_{m\hat{n}}^{00} \quad (\text{II.143})$$

$$g_{0-0}^s = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{\hat{n}=\max(1,|n-s|)}^{n+s} h_{s\hat{n}} (-1)^{n+\hat{n}+s} C_{n1s0}^{\hat{n}1} \sum_{m=-M}^M C_{nms0}^{\hat{n}m} D_{m\hat{n}}^{0-0} \quad (\text{II.144})$$

$$g_{22}^s = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{\hat{n}=\max(1,|n-s|)}^{n+s} h_{s\hat{n}} C_{n-1s2}^{\hat{n}1} \sum_{m=m_{\min}}^{m_{\max}} C_{n-ms2}^{2-m} D_{m\hat{n}}^{22} \quad (\text{II.145})$$

$$g_{2-2}^s = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{\hat{n}=\max(1,|n-s|)}^{n+s} h_{s\hat{n}} (-1)^{n+\hat{n}+s} C_{n-1s2}^{\hat{n}1} \sum_{m=m_{\min}}^{m_{\max}} C_{n-ms2}^{\hat{n}(2-m)} D_{m\hat{n}}^{2-2} \quad (\text{II.146})$$

$$g_{02}^s = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{\hat{n}=\max(1,|n-s|)}^{n+s} h_{s\hat{n}} C_{n1s0}^{\hat{n}1} \sum_{m=m_{\min}}^{m_{\max}} C_{n-ms2}^{\hat{n}(2-m)} D_{m\hat{n}}^{02} \quad (\text{II.147})$$

$$M = \min(n, \hat{n}), \quad m_{\min} = \max(-n, -\hat{n}+2), \quad m_{\max} = \min(n, \hat{n}+2) \quad (\text{II.148})$$

$$h_{s\hat{n}} = \frac{(2s+1)\pi}{k^2 C_{dis}} \sqrt{\frac{(2n+1)}{(2\hat{n}+1)}} \quad (\text{II.149})$$

$$D_{m\hat{n}}^{00} = \sum_{n_1=|m-1|}^{\infty} (2n_1+1) B_{m\hat{n}n_1}^1 (B_{m\hat{n}n_1}^1)^* \quad (\text{II.150})$$

$$D_{m\hat{n}}^{0-0} = \sum_{n_1=|m-1|}^{\infty} (2n_1+1) B_{m\hat{n}n_1}^2 (B_{m\hat{n}n_1}^2)^* \quad (\text{II.151})$$

$$D_{m\hat{n}}^{22} = \sum_{n_1=|m-1|}^{\infty} (2n_1+1) B_{m\hat{n}n_1}^1 (B_{(2-m)\hat{n}n_1}^1)^* \quad (\text{II.152})$$

$$D_{m\hat{n}}^{2-2} = \sum_{n_1=|m-1|}^{\infty} (2n_1+1) B_{m\hat{n}n_1}^2 (B_{(2-m)\hat{n}n_1}^2)^* \quad (\text{II.153})$$

$$D_{m\hat{n}}^{02} = \sum_{n_1=|m-1|}^{\infty} (2n_1+1) B_{m\hat{n}n_1}^2 (B_{(2-m)\hat{n}n_1}^1)^* \quad (\text{II.154})$$

$$B_{m\hat{n}n_1} = \sum_{n'=\max(1,|n-n_1|)}^{n+n_1} C_{nm\hat{n}_1(1-m)}^{n'1} A_{n\hat{n}'n_1}^j \quad j=1,2 \quad (\text{II.155})$$

$$A_{nn'n_1}^j = \frac{i^{n'-n}}{\sqrt{(2n'+1)}} \sum_{m_1=-M_1}^{M_1} C_{nm,n_1,0}^{n'm_1} T_{m,nn'}^j, \quad M_1 = \min(n, n') \quad (\text{II.156})$$

$$T_{mnn'}^1 = T_{mnn'}^{11} + T_{mnn'}^{12} + T_{mnn'}^{21} + T_{mnn'}^{22} \quad (\text{II.157})$$

$$T_{mnn'}^2 = T_{mnn'}^{11} + T_{mnn'}^{12} - T_{mnn'}^{21} - T_{mnn'}^{22} \quad (\text{II.158})$$

donde  $C_{abcd}^{ef}$  son los coeficientes de Clebsch-Gordan con  $n_1=a$ ,  $n_2=c$ ,  $n_3=e$ ,  $m_1=b$ ,  $m_2=d$ ,  $m_3=f$ . La condición de normalización implica  $a_i^0=1$

Los elementos de la matriz de dispersión pueden obtenerse a partir de los coeficientes de desarrollo  $a_1^s \dots b_2^s$  y de las llamadas funciones esféricas generalizadas, definidas como:

$$P_{pq}^s(x) = 0 \quad s < s^* = \max(|p|, |q|) \quad (\text{II.159})$$

$$P_{pq}^s(x) = A_{pq}^s (1-x)^{(p-q)/2} (1+x)^{-(p+q)/2} \cdot \frac{d^{s-q}}{dx^{s-q}} [(1-x)^{s-p} (1+x)^{s+p}] \quad s \geq s^* \quad (\text{II.160})$$

y que pueden calcularse mediante la relación de recurrencia:

$$\begin{aligned} s\sqrt{(s+1)^2-p^2} \sqrt{(s+1)^2-q^2} P_{pq}^{s+1}(x) &= \\ &= (2s+1)[s(s+1)x-pq]P_{pq}^s(x) \\ &\quad - (s+1)\sqrt{s^2-p^2} \sqrt{s^2-q^2} P_{pq}^{s-1}(x) \end{aligned} \quad (\text{II.161})$$

partiendo de

$$P_{pq}^{(s^*-1)}(x) = 0 \quad (\text{II.162})$$

$$P_{pq}^{s^*}(x) = \frac{(-i)^{|p-q|}}{2^{s^*}} \left[ \frac{(2s^*)!}{(|p-q|)! (|p+q|)!} \right]^{1/2} (1-x)^{|p-q|/2} (1+x)^{|p+q|/2} \quad (\text{II.163})$$

**Apéndice: Cálculo de la matriz T natural.**

Los elementos de la matriz  $T = -BA^{-1}$  se calculan de la siguiente forma (Barber y Hill 1990, Tsang et al 1984):

$$(A^{11})_{mnn'} = i(-1)^m \frac{\gamma}{2} \int_0^\pi h_n^{(1)}(kr) j_{n'}(m, kr) [(kr)ab + c] \text{sen}\theta d\theta \quad (\text{II.164})$$

$$(A^{22})_{mnn'} = i(-1)^m \frac{\gamma}{2} \frac{1}{m_r} \int_0^\pi h_n^{(1)}(kr) j_{n'}(m, kr) [(kr)a'b + c'] \text{sen}\theta d\theta \quad (\text{II.165})$$

$$(A^{12})_{mnn'} = -(-1)^m \frac{\gamma}{2} \frac{m}{m_r} \int_0^\pi h_n^{(1)}(kr) j_{n'}(m, kr) [(kr)de + f] \text{sen}\theta d\theta \quad (\text{II.166})$$

$$(A^{21})_{mnn'} = -(-1)^m \frac{\gamma}{2} m \int_0^\pi h_n^{(1)}(kr) j_{n'}(m, kr) [(kr)d'e + f] \text{sen}\theta d\theta \quad (\text{II.167})$$

donde los términos  $a, b, c, d, e, f$  y primas son:

$$a = kr \left[ m_r \frac{j_{n'-1}(mkr)}{j_n(mkr)} - \frac{h_{n-1}(kr)}{h_n(kr)} \right] + n - n' \quad (\text{II.168})$$

$$b = I_1 [m^2 + nn' \cos^2 \theta] - [I_2 n \cos \theta (n' + m) + I_3 n' (n + m) \cos \theta - I_4 (n + m) (n' + m)] \quad (\text{II.169})$$

$$c = \left[ n' (n' + 1) [I_1 n \cos \theta - I_3 (n + m)] - n (n + 1) [I_1 n' \cos \theta - I_2 (n' + m)] \right] \frac{d(kr)}{d\theta} \text{sen}\theta \quad (\text{II.170})$$

$$d = kr \left[ m_r^2 + \frac{h_{n-1}^{(1)}(kr)}{h_n^{(1)}(kr)} m_r \frac{j_{n'-1}(m, kr)}{J_n(m, kr)} \right] - n' \frac{h_{n-1}^{(1)}(kr)}{h_n^{(1)}(kr)} - nm_r \frac{j_{n'-1}(m, kr)}{j_n(m, kr)} + \frac{nn'}{kr} \quad (\text{II.171})$$

$$e = I_1(n+n') \cos \theta - I_3(n+m) - I_2(n'+m) \quad (\text{II.172})$$

$$f = I_1 \left[ n(n+1) m_r \frac{j_{n'-1}(m, kr)}{j_n(m, kr)} + n'(n'+1) \frac{h_{n-1}^{(1)}(kr)}{h_n^{(1)}(kr)} - \frac{nn'(n+n'+2)}{kr} \right] \frac{d(kr)}{d\theta} \operatorname{sen} \theta \quad (\text{II.173})$$

$$a' = a + (1 - m_r^2) kr \frac{h_{n-1}(kr)}{h_n(kr)} + (m_r^2 - 1)n \quad (\text{II.174})$$

$$c' = c + (1 - m_r^2)n(n+1)[n' \cos \theta I_1 - (n+m') I_2] \frac{d(kr)}{d\theta} \operatorname{sen} \theta \quad (\text{II.175})$$

$$d' = d + (1 - m_r^2) kr \quad (\text{II.176})$$

$$I_1 = \frac{P_n^m(\cos \theta) P_n^m(\cos \theta)}{\operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \theta} \quad I_2 = \frac{P_n^m(\cos \theta) P_{n-1}^m(\cos \theta)}{\operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \theta} \quad (\text{II.177})$$

$$I_3 = \frac{P_{n-1}^m(\cos \theta) P_n^m(\cos \theta)}{\operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \theta} \quad I_4 = \frac{P_{n-1}^m(\cos \theta) P_{n-1}^m(\cos \theta)}{\operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \theta}$$

$$\gamma = \sqrt{\frac{(2n+1)(2n'+1)(n-m)!(n'-m)!}{n(n+1)n'(n'+1)(n'+m)!(n+m)!}} \quad (\text{II.178})$$

Las funciones y argumentos utilizados son los siguientes:

- \*  $h_n^{(1)}(kr)$  : función de Hankel de orden  $n$
- \*  $j_n(m, kr)$  : función de Bessel compleja de orden  $n'$
- \*  $P_n^m(\cos \theta)$  : función asociada de Legendre
- \*  $m_r$  : índice de refracción de la partícula relativo al medio.
- \*  $k = 2\pi/\lambda$  : vector de onda

La matriz **B** se calcula de igual forma, sin más que sustituir las funciones de Hankel de argumento  $kr$  por funciones de Bessel de primera clase con el mismo argumento. Un desarrollo similar para partículas no axisimétricas, donde  $r=r(\theta, \phi)$  arroja unas ecuaciones ligeramente distintas (Schneider y Peden 1988).

Las funciones empleadas pueden calcularse mediante relaciones de recurrencia sencillas. Para el caso de las funciones de Hankel y Bessel dependientes del radio, se tiene:

$$z_n(x) = \frac{2n-1}{x} z_{n-1}(x) - z_{n-2}(x) \quad z_n(x) = h_n^{(1)}(kr) j_n(m, kr) \quad (\text{II.179})$$

partiendo de

$$\begin{aligned} j_0(x) &= \frac{\text{sen}x}{x} & j_1(x) &= \frac{\text{sen}x}{x^2} - \frac{\text{cos}x}{x} \\ y_0(x) &= -\frac{\text{cos}x}{x} & y_1(x) &= -\frac{\text{cos}x}{x^2} - \frac{\text{sen}x}{x} \end{aligned} \quad (\text{II.180})$$

y recordando que  $h_n^{(1)}(x) = j_n^{(1)}(x) + iy_n^{(1)}(x)$ . El valor de  $x$  es  $kr$  (funciones de Bessel reales) o  $m,kr$  (funciones de Bessel complejas).

Si se conoce la función  $z_n(x)$  para dos valores consecutivos de  $n$ , las funciones para otros índices  $n$  pueden calcularse mediante las relaciones de recurrencia, ya sea "hacia arriba" (hallar el término  $n$  a partir del  $n-1$  y del  $n-2$ ) o "hacia abajo" (hallar  $n$  conocidos  $n+1$  y  $n+2$ ). Puesto que los cálculos se realizan con errores (siquiera de redondeo), es conveniente saber si la recurrencia usada (hacia arriba o hacia abajo) es estable, esto es, si el error se hará mayor o menor durante el proceso. La estabilidad depende del tipo de función y del sentido en el que se aplica la recurrencia. Abramowitz y Stegun (1964, p.

xiii) incluyen  $y_n(x)$  dentro del grupo de las funciones estables mediante recurrencia hacia arriba. Por contra, las funciones de Bessel  $j_n(x)$  (reales y complejas) son estables mediante recurrencia hacia abajo.

El algoritmo desarrollado por Miller (Abramowitz y Stegun 1964, p. 697) permite un proceso de recurrencia hacia abajo sin necesidad de conocer ningún valor para  $n$  grandes. Consiste en tomar dos valores arbitrarios para las

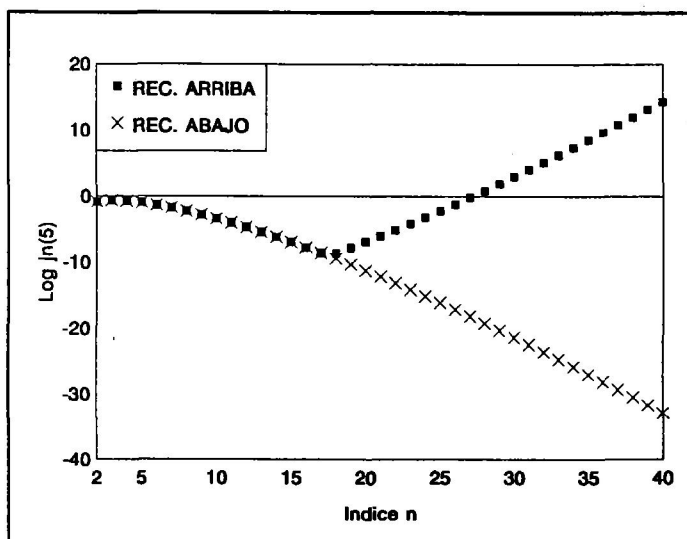


Fig. 7. Logaritmos decimales de las funciones de Bessel  $j_n(x=5)$ , calculadas mediante los métodos de recurrencia hacia arriba y hacia abajo.



funciones  $z_n(x)$ ,  $z_{n-1}(x)$ , donde  $n'$  es un número lo bastante grande, y usar recurrencia hacia abajo. Las funciones obtenidas  $z_n(x)$  son proporcionales a las deseadas; éstas pueden calcularse haciendo  $z_n(x) = z_n(x) * z_0(x) / z_0(x)$ . En concordancia con otros autores, se ha considerado aquí  $n' = n_m + 15$ , donde  $n_m$  es el valor máximo de  $n$  cuyas funciones se desea calcular, y se ha partido de  $z_{n_m} = 0$ ,  $z_{n_m-1} = 10^{-35}$  (el cálculo no depende crucialmente de estos valores, y por tanto no son los únicos posibles). La desventaja de calcular más funciones de las necesarias y de almacenarlas previamente queda compensada con creces por un aumento de la precisión, ya que en caso contrario la inestabilidad de la recurrencia hacia arriba daría funciones erróneas incluso en orden de magnitud, tal y como puede apreciarse en la figura 7.

Las funciones asociadas de Legendre se han calculado mediante las siguientes relaciones de recurrencia:

$$P_n^m(\cos\theta) = \frac{1}{n-m} \left[ (2n-1)\cos\theta P_{n-1}^m - (n+m-1)P_{n-2}^m \right] \quad (\text{II.181})$$

con la siguiente forma para las primeras funciones:

$$\begin{aligned} P_n^m(\cos\theta) &= 0 & n < m \\ P_n^m(\cos\theta) &= \frac{(2m)! \text{sen}^m(\theta)}{2^m m!} & n = m \end{aligned} \quad (\text{II.182})$$

cuando  $m \neq 0$ , y

$$\begin{aligned} P_0^0(\cos\theta) &= 1 \\ P_1^0(\cos\theta) &= \cos\theta \end{aligned} \quad (\text{II.183})$$

cuando  $m=0$ .

Abramowitz y Stegun recomiendan recurrencia hacia abajo para  $P_n^m(x)$  ( $x < 1$ ). Otros autores, no obstante, siguen el procedimiento de recurrencia hacia arriba (Bohren y Huffman 1983; Barber y Hill 1990), sin mencionar problemas de estabilidad para estas funciones. Puesto que este procedimiento resulta más sencillo, se usará aquí la recurrencia hacia arriba.

**Referencias.**

M. Abramowitz e I.A. Stegun (1964): "Handbook of Mathematical Functions." Dover Publications, Nueva York.

S. Asano y G. Yamamoto (1975): "Light scattering by a spheroidal particle." *Appl. Opt* 14, 29-49.

P.W. Barber (1977): "Resonance electromagnetic absorption by nonspherical dielectric objects." *IEEE MTT-25*, 373-381.

P.W. Barber y S.C. Hill (1990): "Light Scattering by Particles: Computational Methods." World Scientific, Singapur.

C.F. Bohren y D.R. Huffman (1983): "Absorption and Scattering of Light by Small Particles." Wiley & Sons, Nueva York.

C.F. Bohren, S.B. Singham (1991): "Backscattering by nonspherical particles: a review of methods and suggested new approaches." *J. Geophys. Res.* 96, 5269-5277.

J.C. Brown, P.N. Pusey (1974): "Measurement of diffusion coefficients of polydisperse solutes by photon correlation spectroscopy." *J. Phys. D: Appl. Phys.* 7, L31-L35.

J.C. Brown, P.N. Pusey. R. Dietz (1975): " Photon correlation study of polydisperse samples of polystyrene in cyclohexane." *J. Chem. Phys.* 62, 1136-1144.

J. Casas (1985): "Optica." Cooperativa de Artes Gráficas, Zaragoza.

B. Chu (1991): "Laser Light Scattering." Academic Press Inc, San Diego.

V. Degiorgio, R. Piazza, M. Conti y J. Stavans (1991): "Dynamic light scattering

study of concentrated dispersions of anisotropic spherical colloids." *Chem. Soc. Faraday Trans.* 87, 431-434

A. Delgado y E. Matijevic (1991): "Particle size distribution of inorganic dispersions: a comparison of different techniques." *Part. Part. Syst. Charact.* 8, 128-135.

E.S. Fry, G.W. Kattawar (1981): "Relationships between elements of the Stokes matrix." *Appl. Opt.* 20, 2811-2814.

O. Glatter, M. Hofer, C. Jorde, W.D. Eigner (1985): "Interpretation of elastic light-scattering data in real space." *J. Coll. Int. Sci.* 105, 577-586.

W. Heller y W.J. Pangonis (1957): "Theoretical investigations on the light scattering of colloidal spheres. I. The specific turbidity." *J. Chem. Phys.* 26, 498-506.

W. Heller y M.L. Wallach (1963): "Experimental investigations on the light scattering of colloidal spheres. V. Determination of size distribution curves by means of spectra of the scattering ratio." *J. Chem. Phys.* 67, 2577-2583.

J.W. Hovenier y C.V.M. van der Mee (1983): "Fundamental relationships relevant to the transfer of polarized light." *Astron. Astrophys.* 128, 1-16.

H.C. van de Hulst (1957): "Light Scattering by Small Particles." Dover Publications, Nueva York.

R. J. Hunter (1987): "Foundations of Colloid Science. Volume I." Clarendon Press, Oxford.

M.F. Iskander, A. Lakhtakia y C.H. Durney (1982): "A new iterative procedure to solve for scattering and absorption by dielectric objects." *Proc. IEEE* 70, 1361-1362.

M.F. Iskander, A. Lakhtakia y C.H. Durney (1983): "A new procedure for improving the solution stability and extending the frequency range of the EBCM." *IEEE AP-31*, 317-324.

M. Kerker (1969): "The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation."

Academic Press, San Diego.

M. Kerker, P. Scheiner, D.D. Cooke y J.P. Kratochvil (1979): "Absorption index and color of colloidal hematite." *J. Coll. Int. Sci.* 71, 176-187.

D.E. Koppel (1972): "Analysis of macromolecular polydispersity in intensity correlation spectroscopy: the method of cumulants." *J. Chem. Phys.* 57, 4814-4820.

F. Kuik (1992): "Single Scattering of Light by Ensembles of Particles with Various Shapes." Tesis Doctoral, Universidad de Amsterdam.

S.H. Maron y M.E. Elder (1963a): "Determination of latex particle size by light scattering. I. Minimum intensity method." *J. Coll. Sci.* 18, 107-118.

S.H. Maron y M.E. Elder (1963b): "Determination of latex particle size by light scattering. II. Higher order Tyndall spectra." *J. Coll. Sci.* 18, 199-207.

S.H. Maron y M.E. Elder (1963c): "Determination of latex particle size by light scattering. III. Minima and maxima in angular dependence of intensity." *J. Coll. Sci.* 18, 391-399.

D.H. Melik y H.S. Fogler (1983): "Turbidimetric Determination of particle size distribution of colloidal systems." *J. Coll. Int. Sci.* 92, 161-180.

G. Mie (1908): "Beitrage zur Optik trüber Medien speziell kolloidaler Metallösungen." *Ann. Phys.* 25, 377-445.

M.I. Mishchenko (1991): "Light scattering by randomly oriented axially symmetric particles." *J. Opt Soc. Am. A* 8, 871-882.

M.I. Mishchenko (1993): "Light scattering by size-shape distributions of randomly oriented axially symmetric particles of size comparable to a wavelength." *Appl. Opt.* 32, 4652-4666.

A. Mugnai, W.J. Wiscombe (1986): "Scattering from nonspherical Chebyshev particles. I: cross section, single-scattering albedo, asymmetry factor, and backscattered

fraction." *Appl. Opt.* 25, 1235-1244.

R. Pecora, Ed. (1985): "Dynamic Light Scattering." Plenum Press, New York.

R. Piazza, J. Stavans, T. Bellini y V. Degiorgio (1989): "Light scattering study of crystalline latex particles." *Opt. Comm.* 73, 263-267.

R. Piazza, V. Degiorgio, M. Corti y J. Stavans (1990): "Rotational and translational self-diffusion of interacting spherical Brownian particles." *Phys. Rev. B* 42, 4885-4888.

S.W. Provencher (1982): "A constrained regularization method for inverting data represented by lineal algebraic or integral equation." *Comp. Phys. Comm.* 27, 213-227.

J.B. Scheiner e I.C. Peden (1988): "Differential cross-section of a dielectric ellipsoid by the T-matrix Extended Boundary Condition Method." *IEEE AP-36*, 1317-1321.

C.E. Siewert (1982): "On the phase matrix basic to the scattering of polarized light." *Astron. Astrophys.* 109, 195-200.

J.A. Stratton (1941): "Electromagnetic Theory." McGraw-Hill, Nueva York.

J.C. Thomas (1987): "The determination of log normal particle size distribution by dynamic light scattering." *J. Coll. Int. Sci.* 117, 187-192.

L. Tsang, J.A. Kong y R.T. Shin (1984): "Radiative transfer theory for active remote sensing of a layer of nonspherical particles." *Radio Science* 19, 629-642.

M. Wales (1962): "Particle size distribution in rubber latex." *J. Phys Chem.* 66, 1768-1772.

M.L. Wallach y W. Heller (1964): "Experimental investigations on the light scattering of colloidal spheres. VI. Determination of size distribution curves by means of turbidity spectra." *J. Phys. Chem.* 68, 924-930.

M.L. Wallach, W. Heller y A.F. Stevenson (1961): "Theoretical investigations on the light scattering spheres. XII. The determination of size distribution curves from turbidity spectra." *J. Chem Phys* 34, 1796-1802.

D.-S. Wang y P.W. Barber (1979): "Scattering by inhomogeneous nonspherical objects." *Appl. Opt.* 18, 1190-1197.

P.C. Waterman (1965): "Matrix formulation of electromagnetic scattering." *Proc. IEEE* 53, 805-812.

P.C. Waterman (1971): "Symmetry, unitarity and geometry in electromagnetic scattering." *Phys. Rev. D* 3, 825-839.

P.C. Waterman (1979): "Matrix methods in potential theory and electromagnetic scattering." *J. Appl. Phys.* 50, 4550-4566.

W.J. Wiscombe (1980): "Improved Mie scattering algorithms." *Appl. Opt.* 19, 1505-1509.

R.L. Zollars (1980): "Turbidimetric method for on-line determination of latex particle number and particle size distribution." *J. Coll. Int. Sci.* 74, 163-172.



## CAPITULO III. METODOS NUMERICOS.

### 1. Dispersión de Mie para partículas esféricas.

#### 1.1. Introducción.

Como se vio en el capítulo II de la presente memoria, la comprensión de cualquier modalidad de dispersión de luz por partículas esféricas (dispersión de Mie) pasa por el cálculo de las cantidades llamadas  $S_1$  y  $S_2$ , definidas como:

$$S_1 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(2n+1)}{n(n+1)} [a_n \pi_n(\cos\theta) + b_n \tau_n(\cos\theta)] \quad (\text{III.1})$$

$$S_2 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(2n+1)}{n(n+1)} [a_n \tau_n(\cos\theta) + b_n \pi_n(\cos\theta)] \quad (\text{III.2})$$

En efecto: las componentes del campo eléctrico en la dirección paralela y perpendicular, respectivamente, al plano de dispersión son:

$$E_{\theta} = E_0 \frac{e^{ikr}}{-ikr} S_2(\cos\theta) \cos\phi \quad (\text{III.3})$$

$$E_{\phi} = -E_0 \frac{e^{ikr}}{-ikr} S_1(\cos\theta) \sin\phi \quad (\text{III.4})$$

y la matriz de Müller (no normalizada) del sistema viene dada por:



$$P(\theta) = \begin{bmatrix} S_{11}(\theta) & S_{12}(\theta) & 0 & 0 \\ S_{12}(\theta) & S_{22}(\theta) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & S_{33}(\theta) & S_{34}(\theta) \\ 0 & 0 & -S_{34}(\theta) & S_{44}(\theta) \end{bmatrix} \quad (\text{III.5})$$

donde

$$\begin{aligned} S_{11}(\theta) &= \frac{1}{2}(|S_1(\theta)|^2 + |S_2(\theta)|^2) & S_{33}(\theta) &= \frac{1}{2}(S_1(\theta)S_2(\theta)^* + S_2(\theta)S_1(\theta)^*) \\ S_{12}(\theta) &= \frac{1}{2}(|S_2(\theta)|^2 - |S_1(\theta)|^2) & S_{34}(\theta) &= \frac{i}{2}(S_1(\theta)S_2(\theta)^* - S_2(\theta)S_1(\theta)^*) \end{aligned} \quad (\text{III.6})$$

En particular, la luz incidente con polarización paralela (perpendicular) al plano de dispersión abandona el sistema con la misma polarización, y la intensidad de luz dispersada es proporcional al módulo cuadrado de  $S_2$  ( $S_1$ ). Las irradiancias paralela y perpendicular al plano de dispersión son, respectivamente, iguales a dichos módulos cuadrados. Finalmente, las secciones eficaces de dispersión y extinción son:

$$C_{dis} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(|a_n|^2 + |b_n|^2), \quad C_{ext} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}(a_n + b_n) \quad (\text{III.7})$$

Los coeficientes  $a_n$  y  $b_n$  se calculan de la siguiente manera:

$$a_n = \frac{m\psi(mx)\psi'(x) - \psi(x)\psi'(mx)}{m\psi(mx)\zeta'(x) - \zeta(x)\psi'(mx)} \quad (\text{III.8})$$

$$b_n = \frac{\psi(mx)\psi'(x) - m\psi(x)\psi'(mx)}{\psi(mx)\zeta'(x) - m\zeta(x)\psi'(mx)} \quad (\text{III.9})$$

donde  $x=2\pi r/\lambda$  es el parámetro de tamaño para una esfera de radio  $r$  y una radiación incidente sobre ella  $\lambda$ ,  $m$  es el índice de refracción de la partícula relativo al medio ( $m=n_p/n_m$ ),  $\psi(z)=zj_n(z)$  y  $\zeta(z)=zy_n(z)$  son las funciones de Ricatti-Bessel definidas a partir de las funciones esféricas de Bessel  $j_n(z)$  e  $y_n(z)$  y las primas indican derivada con respecto al argumento. Por su parte, las funciones angulares  $\pi_n$  y  $\tau_n$  se definen como:

$$\pi_n(\theta) = \frac{P_n^1(\cos\theta)}{\text{sen}\theta}, \quad \tau_n(\theta) = \frac{d}{d\theta} P_n^1(\cos\theta) \quad (\text{III.10})$$

siendo  $P_n^1$  los polinomios asociados de Legendre de orden  $n$  y grado 1

En el caso de que se tenga una colección de partículas con distribución de tamaños (esto es, no monodispersas), es preciso efectuar una integración sobre tamaños. Si  $p(d)$  es la función de distribución normalizada que nos representa la polidispersión del sistema, entonces se tendría:

$$i_{\perp} = \int_0^{\infty} |S_1(d)|^2 p(d) d(d) \quad (\text{III.11})$$

$$i_{\parallel} = \int_0^{\infty} |S_2(d)|^2 p(d) d(d) \quad (\text{III.12})$$

$$C_{dis} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \int_0^{\infty} \left[ \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n(d)|^2 + |b_n(d)|^2) \right] p(d) d(d) \quad (\text{III.13})$$

$$C_{ext} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \int_0^{\infty} \left[ \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}(a_n(d) + b_n(d)) \right] p(d) d(d) \quad (\text{III.14})$$

Una vez definido el problema desde el punto de vista matemático, su aplicación práctica requiere una planificación adecuada de los algoritmos necesarios para el proceso completo de cálculo de los parámetros deseados y un cálculo preciso y eficiente tanto de las funciones necesarias en los cómputos intermedios como de las integrales en tamaños que aparecen en la dispersión por partículas polidispersas. Se hace especial énfasis en el término "eficiente", con el cual se quiere aquí resaltar la necesidad de realizar todo el proceso con estrategias de cómputo que minimicen el tiempo necesario para su realización práctica, no sólo por las limitaciones inherentes de tiempo de CPU, sino por la tentación de intentar obtener ganancias marginales en la precisión a costa de forzar las subrutinas de cálculo más allá de los límites para los que han sido diseñadas.

### 1.2. Estrategias de cómputo.

Aunque la ecuaciones de Mie expresadas anteriormente dan en principio los valores de intensidad y secciones eficaces para unos parámetros de tamaño y composición dados, su traslación directa a un algoritmo no es deseable por motivos de ineficacia. Las

expresiones de  $a_n$  y  $b_n$ , tal como vienen históricamente dadas, resultan poco manejables y consumen gran cantidad de tiempo de computación; requieren, por otra parte, el cálculo de funciones de Bessel y de Legendre de, en principio, todos los órdenes. Finalmente, nos veríamos obligado a efectuar una sumatoria de un número infinito de términos, cosa claramente inviable.

Afortunadamente, durante las últimas décadas se han dedicado grandes esfuerzos a la simplificación de las ecuaciones de Mie con vistas a su implementación en ordenadores. La primera de ellas concierne a la forma de los coeficientes  $a_n$  y  $b_n$ . su expresión puede simplificarse gracias al empleo de la derivada logarítmica (Kattawar y Plass 1967)

$$D_n(x) = \frac{d}{dx} \ln(\psi_n(x)) = \frac{\psi'_n(x)}{\psi_n(x)} \quad (\text{III.15})$$

que permite reescribir  $a_n$  y  $b_n$  de la siguiente forma:

$$a_n = \frac{\left[ \frac{D_n(mx)}{m} + \frac{n}{x} \right] \psi_n(x) - \psi_{n-1}(x)}{\left[ \frac{D_n(mx)}{m} + \frac{n}{x} \right] \zeta_n(x) - \zeta_{n-1}(x)} \quad b_n = \frac{\left[ mD_n(mx) + \frac{n}{x} \right] \psi_n(x) - \psi_{n-1}(x)}{\left[ mD_n(mx) + \frac{n}{x} \right] \zeta_n(x) - \zeta_{n-1}(x)} \quad (\text{III.16})$$

Por otro lado, tanto las funciones que intervienen en las expresiones  $a_n$  y  $b_n$  como estas mismas derivadas logarítmicas pueden obtenerse mediante sencillas relaciones de recurrencia:

$$\psi_0(x) = \text{sen}x \quad \chi_0(x) = \text{cos}x \quad (\text{III.17})$$

$$\psi_1(x) = \frac{\psi_0(x)}{x} - \text{cos}x \quad \chi_1(x) = \frac{\chi_0(x)}{x} + \text{sen}x \quad (\text{III.18})$$

$$\zeta_0(x) = \psi_0(x) + i\chi_0(x) \quad \zeta_1(x) = \psi_1(x) + i\chi_1(x) \quad D_0(mx) = \text{ctg}x \quad (\text{III.19})$$

$$\psi_n(x) = \frac{2n-1}{x} \psi_{n-1}(x) - \psi_{n-2}(x) \quad n \geq 2 \quad (\text{III.20})$$

$$\zeta_n(x) = \frac{2n-1}{x} \zeta_{n-1}(x) - \zeta_{n-2}(x) \quad n \geq 2 \quad (\text{III.21})$$

$$D_n(mx) = \frac{mx}{n-mxD_{n-1}(mx)} - \frac{n}{mx} \quad n \geq 1 \quad (\text{III.22})$$

También las funciones angulares pueden calcularse mediante relaciones de recurrencia sencillas:

$$\pi_0(\cos\theta) = 0 \quad \pi_1(\cos\theta) = 1 \quad (\text{III.23})$$

$$\tau_0(\cos\theta) = 0 \quad \tau_1(\cos\theta) = \cos\theta \quad (\text{III.24})$$

$$\pi_n(\cos\theta) = \frac{2n-1}{n-1} \pi_{n-1}(\cos\theta) - \frac{n}{n-1} \pi_{n-2}(\cos\theta) \quad n \geq 2 \quad (\text{III.25})$$

$$\tau_n(\cos\theta) = n \cos(\theta) \pi_n(\cos\theta) - (n+1) \pi_{n-1}(\cos\theta) \quad n \geq 2 \quad (\text{III.26})$$

Las funciones  $\chi_n(x)$  fueron calculadas mediante el proceso de recurrencia hacia arriba: la función  $\chi_n(x)$  se calcula a partir de  $\chi_{n-1}(x)$  e  $\chi_{n-2}(x)$ ; por contra, las funciones  $\psi_n(x)$  y  $D_n$  son estables en recurrencia hacia abajo (en la que se calcula el término  $n$  en función de los términos  $n+1$  y  $n+2$ ). En el capítulo II se explica este punto con más detalle (apéndice).

Las sumatorias del cálculo de  $S_1$  y  $S_2$  han de truncarse en un cierto valor de  $n$ . Es importante efectuar dicha truncamiento de una forma a la vez eficiente y precisa: valores de  $n_{\max}$  demasiado bajos introduciría graves errores en el cálculo; por contra, dar a  $n_{\max}$  valores muy grandes incrementaría sensiblemente el tiempo de computación para aumentos marginales de precisión y, en casos extremos, podría dar lugar a valores divergentes por errores de redondeo. Tradicionalmente, la finalización de la sumatoria se analizaba caso por caso, dando ésta por terminada cuando ciertas cantidades convergían dentro de unos límites de precisión, p. ej. que los módulos de  $a_n$  y  $b_n$  sean menores que un cierto valor.

En los últimos años, no obstante, se ha desarrollado un criterio empírico basado en extensos cómputos para múltiples valores de  $x$  y  $m$ . Se ha comprobado (Wiscombe 1980) que los módulos cuadrados de  $a_n$  y  $b_n$  se hacen menores que  $10^{-14}$  cuando las sumatorias se llevan hasta un valor de  $n_{\max}$  tal que

$$n_{\max} = x + 4x^{1/3} + 2 \quad (\text{III.27})$$

dando con ello un excelente criterio de convergencia que no requiere comprobaciones previas. Este criterio de Wiscombe es en la actualidad empleado universalmente y se ha adoptado aquí. Como ejemplo, la siguiente tabla da los valores de  $a_n$  y  $b_n$ , así como la suma de sus módulos, para el caso  $x=3$  y  $m=1.33$

n	$a_n$	$b_n$	$ a_n ^2 +  b_n ^2$
1	$5.16306 \cdot 10^{-1} + i4.99734 \cdot 10^1$	$7.37672 \cdot 10^{-1} + i4.39900 \cdot 10^{-1}$	$1.25398 \cdot 10^0$
2	$3.41921 \cdot 10^{-1} + i4.74353 \cdot 10^1$	$4.00793 \cdot 10^{-1} + i4.90059 \cdot 10^{-1}$	$7.42713 \cdot 10^{-1}$
3	$4.84668 \cdot 10^{-2} + i2.14750 \cdot 10^1$	$9.35527 \cdot 10^{-3} + i9.62692 \cdot 10^{-2}$	$5.78220 \cdot 10^{-2}$
4	$1.03458 \cdot 10^{-3} + i3.21483 \cdot 10^2$	$6.88102 \cdot 10^{-5} + i8.29491 \cdot 10^{-3}$	$1.10339 \cdot 10^{-3}$
5	$9.03746 \cdot 10^{-6} + i3.00622 \cdot 10^3$	$2.83068 \cdot 10^{-7} + i5.32042 \cdot 10^{-4}$	$9.32053 \cdot 10^{-6}$
6	$3.92279 \cdot 10^{-8} + i1.98060 \cdot 10^4$	$6.48966 \cdot 10^{-10} + i2.54748 \cdot 10^{-5}$	$3.98769 \cdot 10^{-8}$
7	$9.13571 \cdot 10^{-11} + i9.55809 \cdot 10^6$	$8.70164 \cdot 10^{-13} + i9.32826 \cdot 10^{-7}$	$9.22272 \cdot 10^{-11}$
8	$1.22976 \cdot 10^{-13} + i3.50680 \cdot 10^7$	$7.21932 \cdot 10^{-16} + i2.68688 \cdot 10^{-8}$	$1.23698 \cdot 10^{-13}$
9	$1.01987 \cdot 10^{-16} + i1.00989 \cdot 10^8$	$3.89359 \cdot 10^{-19} + i6.23987 \cdot 10^{-10}$	$1.02377 \cdot 10^{-16}$
10	$5.48872 \cdot 10^{-20} + i2.34280 \cdot 10^{10}$	$1.42258 \cdot 10^{-22} + i1.19272 \cdot 10^{-11}$	$5.50295 \cdot 10^{-20}$
11	$1.99970 \cdot 10^{-23} + i4.47180 \cdot 10^{12}$	$3.64440 \cdot 10^{-26} + i1.90903 \cdot 10^{-13}$	$2.00335 \cdot 10^{-23}$
12	$5.10719 \cdot 10^{-27} + i7.14646 \cdot 10^{14}$	$6.73918 \cdot 10^{-30} + i2.59599 \cdot 10^{-15}$	$5.11393 + 10^{27}$

Puesto que en principio las suspensiones de partículas no son monodispersas, debe incorporarse al cálculo una subrutina de integración que permita determinar los parámetros deseados (intensidades y secciones eficaces, principalmente) para una distribución polidispersa de esferas. Aunque la confección de una subrutina de integración resulta relativamente sencilla, se prefirió emplear una subrutina de la librería de programas IMSL para un intervalo semi-infinito (en principio, la función de distribución se extiende entre cero e infinito).

Sin embargo, dicha solución no dio buenos resultados. Para distribuciones con una anchura pequeña las funciones a calcular son bastante picudas, y para distribuciones anchas la subrutina de integración exigía la evaluación de dichas funciones a valores elevados del argumento, lo cual no sólo incrementaba grandemente el tiempo de ejecución, sino que en determinadas circunstancias arrojaba resultados erróneos. La solución vino dada por la adopción de una subrutina de integración para intervalo finito y por sutiles razonamientos de truncación.

Las funciones que deben integrarse son del tipo  $f(x) = |S_i|^{2n} x^n p(x)$ , donde

$x = \pi d/\lambda$ ,  $i=1,2$  y  $p(x)$  es la función de distribución empleada, referida al parámetro de tamaño  $x$ . Puesto que los valores inferiores a aproximadamente  $10^{-38}$  son redondeados a cero por el ordenador, puede reducirse el intervalo de integración desde  $(0, \infty)$  al intervalo (o intervalos)  $(x_1, x_2)$  dentro de los cuales  $f(x) \geq 10^{-38}$ . Este criterio es altamente restrictivo, y puede ser modificado si se desea ganar tiempo de ejecución a costa de precisión.

De los tres términos de la función  $f(x)$ , el primero ( $|S_i|^2$ ) es una función que depende de manera muy complicada con  $x$ , y resulta en principio difícil de acotar a priori (excepto en la aproximación de Rayleigh, donde  $|S_i|^2 \approx x^6$ ). Sin embargo, un conjunto de simulaciones para distintos valores de  $x, m$  y  $\lambda$  muestra que, en los rangos de tamaño en que el programa se movería, este término no se hace mucho más grande que  $10^2 - 10^3$  (ver, como caso ilustrativo, la figura 1). Para valores muy grandes del parámetro de tamaño  $x$ , puede demostrarse que la intensidad dispersada a un ángulo  $\theta$  decrece aproximadamente como  $(x \sin\theta)^{-1}$  (Hodkinson y Greenleaves 1963).

La atención se ha centrado, por tanto, en los otros dos términos, tratables analíticamente. Concretamente, se trata de responder a la siguiente pregunta: ¿para qué valores de  $x$  se cumple que  $x^n p(x) < 10^c$ ?

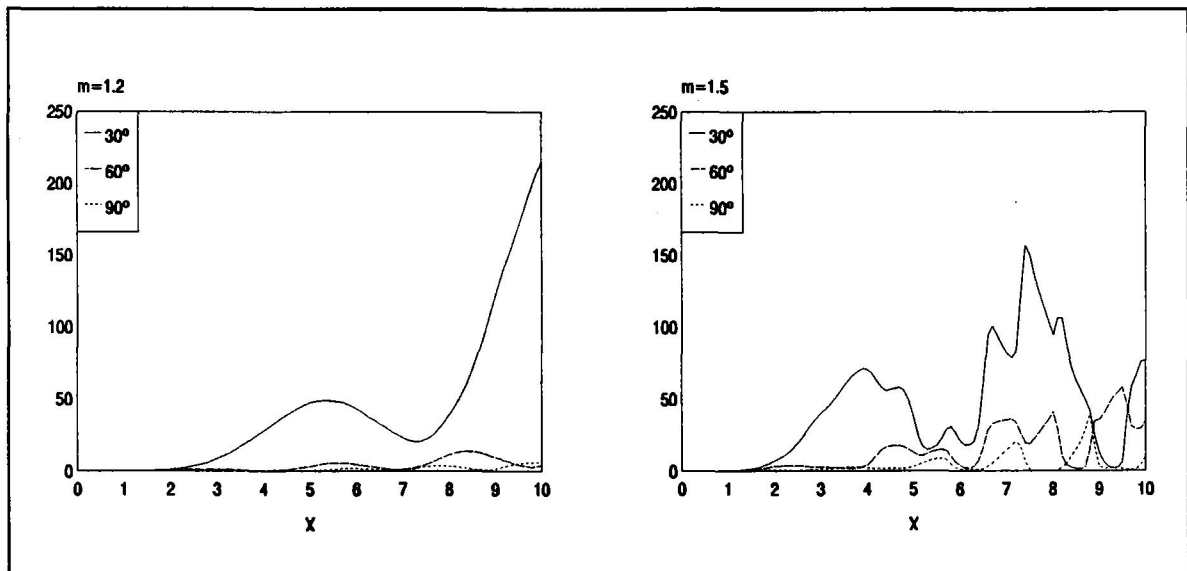


Fig. 1. Representación de la función  $|S_1|^2$  para tres ángulos y dos valores del índice de refracción para una partícula esférica.

En el caso presente,  $p(x)$  es la distribución logarítmica de orden cero (ZOLD) no normalizada (la normalización no es necesaria, ya que lo que se calcula realmente son cocientes entre momentos de la distribución). Un sencillo cálculo algebraico muestra que los valores de  $x$  (llámense  $x_1$  y  $x_2$ ) para los que  $x^n p(x) = 10^c$  vienen dados por la ecuación:

$$x = x_m e^{-n\sigma_0^2} \exp[\pm \sigma_0 (n^2 \sigma_0^2 + 2c \ln 10 - 2n \ln x_m)^{1/2}] \quad (\text{III.28})$$

Los cálculos que hay que realizar incluyen solamente los momentos  $n=0, 1$  y  $2$ . Esta ecuación tiene dos raíces con tal que  $x_m \leq 10^{c/n} \exp(n\sigma^2/2)$ . Incluso para  $n=2$ ,  $\sigma_0=0$  y  $c=16$  esa relación deja de cumplirse solamente para  $x_m \approx 10^8$  ( $d \approx 10$  m. en longitudes de onda del visible). Una simple sustitución demuestra que la región donde  $x^n p(x) > 10^c$  corresponde al intervalo entre los dos valores soluciones de la ecuación ( $x_1, x_2$ ).

El criterio seguido en la presente memoria ha sido tomar  $c=24$ ; tomar valores mayores para forzar un aumento del intervalo de integración no aumenta la precisión más que marginalmente. La acotación en el intervalo de integración es importante. En el caso  $n=0$ , se tendría  $x_1, x_2 = x_m \exp(\pm 10.51\sigma_0)$ . He aquí algunos ejemplos de la restricción del intervalo para diversos valores de  $x_m$  y  $\sigma_0$

$x_m$	$\sigma_0$	$x_1$	$x_2$	$\Delta = x_2 - x_1$
1	0.01	0.900	1.111	0.21
1	0.4	0.015	67.035	67.02
4.4	0.01	3.961	4.888	0.93
4.4	0.4	0.066	294.955	294.89
10	0.01	9.002	11.109	2.11
10	0.4	0.149	670.352	670.20

Como puede comprobarse, los intervalos de integración difieren de un caso a otro. La adopción de un intervalo de integración inadecuado dará lugar a graves errores de cálculo. Un intervalo fijo (digamos, entre 0.01 y 100) significará, bien dejar fuera regiones de integración significativas, bien calcular en regiones donde la función a integrar tome valores excesivamente pequeños; por ejemplo, para  $x_m=5$  y  $\sigma_0=0.01$ , la función tomaría valores tan pequeños como  $10^{-80.000}$ , claramente innecesario. La estrategia de truncamiento adaptada caso por caso -y fácilmente adaptable en cualquier subrutina de integración- aprovecha el comportamiento asintótico de la función de distribución para reducir el intervalo de integración de modo óptimo y así ahorrar tiempo de computación, fin de gran importancia dada la complejidad matemática de las ecuaciones de Mie.

### 1.3. Intensidad frente a ángulo: programa INTMIE.

La intensidad dispersada a un cierto ángulo depende del tamaño (o de la distribución de tamaños) de una forma harto complicada, lo que impide despejar éste. Existen, no obstante, varios procedimientos para extraer información de la luz dispersada. Uno de ellos consiste en efectuar un barrido angular y medir, para cada uno de los  $n$  ángulos, la intensidad dispersada  $I_e(\theta_k)$  (es necesario multiplicar las intensidades por un factor  $\sin\theta$  para compensar el hecho de que, a distintos ángulos, los volúmenes iluminados de suspensión son distintos; si el montaje experimental asegura un volumen irradiado constante, dicha corrección no es necesaria). Para reproducir la distribución de tamaños de la suspensión (se ha elegido la distribución ZOLD, ec. II.74) se elige un valor de la pareja  $(d_m, \sigma_0)$  y se calcula la intensidad para esos mismos ángulos  $I_i(\theta_n)$  (ecs. II.67 y II.68). Tanto  $I_i$  como  $I_e$  se han normalizado respecto a un cierto ángulo de referencia:  $i_e(\theta) = I(\theta)/I(\theta_0)$ .

A continuación se mide la bondad del ajuste con un parámetro  $\Delta$  que mida el error entre las medidas experimentales y teóricas:

$$\Delta = \sum_{k=1}^n \left[ \frac{i_i(\theta_k) - i_e(\theta_k)}{i_e(\theta_k)} \right]^2 \quad (\text{III.29})$$

El proceso se repite con otras parejas de valores  $(d_m, \sigma_0)$  hasta hallar la que más ajuste los datos experimentales, caracterizado por un valor mínimo de  $\Delta$ . Este proceso ha sido puesto en práctica mediante el programa INTMIE, redactado en lenguaje Fortran-77 y ejecutado en el ordenador VAX 6000-520 del Centro de Cálculo de la Universidad de Granada. Dicho programa tiene como entradas los ángulos e intensidades experimentales, así como las características de la luz incidente (longitud de onda en el vacío y dirección del eje de polarización) y los índices de refracción de partícula y medio; estos datos están incluidos dentro del programa y para cambiarlos hay que modificar y recompilar el programa; la incomodidad de este procedimiento se ve compensada por la mayor facilidad y rapidez de manejo en aplicaciones donde es preciso probar con multitud de distribuciones de tamaño.

A continuación, el programa pide al usuario los rangos de  $d_m$  y  $\sigma_0$  que se desean ensayar; una vez hecho esto, se procede al cálculo y ajuste por los métodos y relaciones descritas anteriormente. El único elemento ajeno al propio programa (aparte la petición



inicial de datos) es la subrutina de integración en intervalo finito DQDAGS. Esta subrutina tiene la siguiente forma y argumentos:

DQDAGS (F,A,B,EABS,EREL,RES,ERR)

- F: Valor de la función que va a ser integrada.
- A: Límite inferior de integración.
- B: Límite superior de integración.
- EABS: Precisión absoluta requerida (=0 para especificar sólo error relativo).
- EREL: Precisión relativa requerida (=0 para especificar sólo error absoluto).
- RES: Resultado de la integral (dato de salida).
- ERR: Estimación del valor absoluto del error.

$$RES = \int_A^B F(x)dx \pm ERR \quad (\text{III.30})$$

Se ha escogido aquí un error relativo  $EREL = 10^{-8}$ . DQDAGS puede sustituirse fácilmente por otra subrutina, bien preparada a tal efecto, bien existente en librerías y bases de programas.

#### 1.4. Turbidez frente longitud de onda: programa TAUMIE.

La sección eficaz de extinción (de dispersión, si no hay absorción) para una suspensión de esferas polidispersas puede calcularse mediante II.69. El procedimiento de petición de datos y cómputo de funciones es similar al del programa SUPERMAN; la diferencia estriba en que, en esta ocasión, las funciones que se calculan y comparan con datos experimentales son los de turbidez específica  $\tau/\phi$  a diversas longitudes de onda.

Es necesario, no obstante, tener en cuenta que los índices de refracción tanto de la partícula como del medio pueden sufrir variaciones con la longitud de onda. Existen dos procedimientos: bien emplear la relación de Cauchy  $n(\lambda)$  para la partícula y el medio (caso de que éstas existan y se conozcan), bien trabajar con un índice de refracción "medio"; este último proceder deja todo el proceso de cálculo a merced de errores en ocasiones graves y, sin ser el idóneo, a menudo es el único disponible, por lo que en los casos donde no se conozca la dependencia  $n_p(\lambda)$  es preciso tomar los datos obtenidos con mucha cautela.

En el caso del medio (agua), se empleó la relación de Cauchy dada por Kerker

(1969); se conoce asimismo una relación similar para el poliestireno. Para otras partículas, como las de sílice, el ajuste  $\tau(\lambda)$  será menos fiable y arrojará valores de diámetro modal y anchura (se utilizó nuevamente la distribución ZOLD con parámetros  $d_m$  y  $\sigma_D$ ) que pueden diferir sensiblemente de los reales.

El programa de cálculo, llamado TAUMIE, comparte muchas de los algoritmos y tácticas de cómputo del programa para intensidad-ángulo SUPERMAN (de hecho, es una adaptación modificada de éste), tales como bondad del ajuste mediante un parámetro de error, normalización de la cantidad ajustada (en este caso,  $\tau/\phi$ ) respecto de un valor inicial  $\tau(\lambda_0)$ , relaciones de recurrencia, truncamiento de la integral y subrutina DQDAGS de integración en intervalo finito.

### *1.5. Espectroscopía de correlación de fotones: programa PCSMIE.*

Se trata en este caso de obtener información de la distribución de tamaños de partícula a partir de los datos  $d_{pcs}$  y  $Q$  arrojados por el dispositivo de espectroscopía de correlación de fotones (PCS), ecs. II.106 y II.109. Los momentos de la distribución necesarios para ello fueron calculados, partiendo de la teoría de Mie, por medio del programa PCSMIE. Para cada uno de los momentos calculados, la precisión requerida exigía unos límites de integración diferentes (ec. III.28); dichos límites fueron establecidos automáticamente en función del diámetro modal y anchura probados en cada momento.

Este conjunto de programas (cuyos listados en Fortran 77 pueden consultarse al final de la presente memoria) ha sido comprobado extensamente mediante comparaciones con datos teóricos de la bibliografía (Heller y Pangonis 1957; Abramowitz y Stegun 1964; Bohren y Huffman 1983; Barber y Hill 1990). Una validación adicional consistió en comparar los datos obtenidos para partículas esféricas pequeñas con los que cabría esperar dentro de la aproximación de Rayleigh.

## 2. Teoría EBCM.

### 2.1. Criterios de convergencia.

En teoría, los desarrollos tanto de los campos eléctricos como de los coeficientes de dispersión son infinitas. En la práctica, las series habrán de ser truncadas tras el cálculo de un cierto número de elementos lo suficientemente grande como para que dicha truncación no introduzca errores significativos. Esto quiere decir que los índices  $n$  y  $n'$  en la matriz  $T$  serán menores que un cierto valor. Mishchenko llama  $n_{1\max}$  a este valor para distinguirlo de otro parámetro  $n_{2\max}$  que hace el papel de límite de  $N$  para el cálculo del desarrollo de los coeficientes de dispersión. La razón es que puede ser necesario un valor de  $n_{1\max}$  para calcular la matriz  $T$  con cierto grado de error, pero tal vez sólo sean necesarios unos pocos elementos de dicha matriz. El criterio dado para hallar  $n_{1\max}$  y  $n_{2\max}$  es calcular matrices  $T$  con  $m=0$  para diversos valores de  $N_{\max}$  y obtener  $n_{1\max}$ ,  $n_{2\max}$  como aquellos valores que primero cumplen las desigualdades (Mishchenko 1991):

$$\max \left[ \frac{|C_1(n_{1\max}) - C_1(n_{1\max} - 1)|}{C_1(n_{1\max})}, \frac{|C_2(n_{1\max}) - C_2(n_{1\max} - 1)|}{C_2(n_{1\max})} \right] \leq 0.1\Delta \quad (\text{III.31})$$

$$\max \left[ \frac{|C_1(n_{2\max}) - C_1(n_{2\max} - 1)|}{C_1(n_{2\max})}, \frac{|C_2(n_{2\max}) - C_2(n_{2\max} - 1)|}{C_2(n_{2\max})} \right] \leq 0.1\Delta \quad (\text{III.32})$$

donde

$$C_1(n_{\max}) = -\frac{2\pi}{k^2} \operatorname{Re} \sum_{n=1}^{n_{\max}} (2n+1)(T_{0n0n}^{11} + T_{0n0n}^{22}) \quad (\text{III.33})$$

$$C_2(n_{\max}) = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{n_{\max}} (2n+1)(|T_{0n0n}^{11}|^2 + |T_{0n0n}^{22}|^2) \quad (\text{III.34})$$

y  $\Delta$  es la precisión pedida al cálculo de los coeficientes de dispersión. Si bien no es un criterio demostrado teóricamente, resulta bastante fiable en los cálculos prácticos. La convergencia en  $m$  (el parámetro acimutal) puede estudiarse de modo similar, si bien

puede hacerse simplemente  $m_{\max} = n_{2\max}$ . En cuanto al número de puntos de cuadratura de Gauss necesarios para una convergencia adecuada, se parte estudiando la convergencia en  $n_{1\max}$  con un número  $N_G$  igual a  $4n_{1\max}$  (otros autores -Barber y Hill 1990- lo toman como  $2*n_{1\max}$ ; no obstante, en el presente trabajo se ha comprobado que dicho número de puntos resulta escaso en algunos casos, particularmente cuando se tiene partículas con excentricidades o parámetros de no-esfericidad elevados). Una vez hallado  $n_{1\max}$ , se calcula la matriz T para  $m=0$  y valores de  $N_G$  aumentados en pasos de 4 hasta que las cantidades  $C_1$  y  $C_2$  convergen con la precisión requerida.

Todo este procedimiento fue automatizado e implementado en el programa de cálculo, bautizado como MATRIZT. Los pasos han consistido en:

- Tomar un valor inicial de  $n_{1\max}$  basado en el criterio empleado en la teoría de Mie para partículas esféricas (Wiscombe 1980):  $n_{1\max}$  (inicial) =  $kr + 4*kr^{1/3} + 1$ , donde  $r$  es el radio de la esfera de volumen equivalente (con la provisión adicional  $n_{1\max}$  inicial  $\leq 15$ , para evitar valores demasiado elevados en principio).

- Aumentar el valor de  $n_{1\max}$  hasta obtener la convergencia requerida en  $n_1$ , con  $N_G = 4n_{1\max}$ .

- Tomar un valor inicial de  $n_{2\max} < n_{1\max}$ , hasta obtener la convergencia en  $n_2$ .

- Si es necesario, obtener un valor  $N_G$  mayor que asegure la convergencia en el número de puntos de cuadratura  $N_G$ .

- Calcular la matriz T completa ( $m=0, \dots, n_{2\max}$ )

En la figura 2 se muestra la dependencia de  $n_{1\max}$  y  $N_G$  con la forma y el tamaño. Como puede observarse, el tamaño de la matriz T y el número de puntos de integración dependen tanto del parámetro de tamaño  $kr_{eq}$  (donde  $r_{eq}$  es el radio de la esfera de igual volumen) como de la forma; cuando la partícula se aleja de la forma esférica, los parámetros aumentan sensiblemente, llegando a obtenerse fallos de convergencia para casos extremos (muy alta no-esfericidad y tamaño elevado). La obtención de los valores adecuados de  $n_{1\max}$ ,  $n_{2\max}$ ,  $N_G$  resulta crucial para llevar a cabo satisfactoriamente los cálculos subsiguientes por las siguientes razones:

- Debido al mal comportamiento de la matriz A que ha de invertirse, el cálculo de la matriz T requiere un valor de  $n_{1\max}$  adecuado, ya que si fuese más bajo de lo necesario, se obtendrían valores erróneos. Por otro lado, valores de  $n_{1\max}$  sustancialmente mayores de lo necesario conllevarían errores de redondeo en los cálculos, con lo que el cálculo de la matriz T se haría inestable y podría llegar a diverger.

- El número de operaciones matemáticas por realizar, y por ende el tiempo total de computación, aumenta aproximadamente con la cuarta potencia de  $N_{\max}$ ; si no se logra truncar la serie en valores de  $n_{1\max}$  y  $n_{2\max}$  adecuados, el tiempo necesario y la memoria

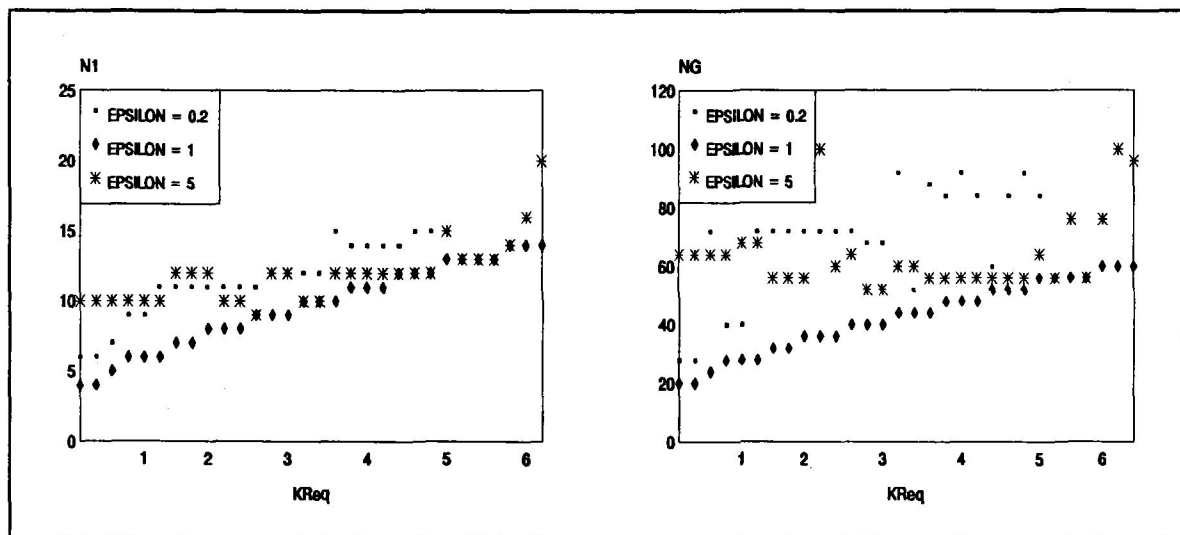


Fig. 2. Variación de los parámetros  $n_{1max}$  y  $N_G$  con la forma y tamaño para partículas elipsoidales con índice  $m_r = 1.5 + i0.01$

requerida aumentarían prohibitivamente. Esto último es especialmente importante al obtener los valores de todos los coeficientes de Clebsch-Gordan necesarios en el desarrollo de los coeficientes de dispersión.

- Incluso en el caso de precisión perfecta y disponibilidades de CPU y memoria ilimitadas, el método de la matriz T está condicionado por su naturaleza teórica. Básicamente, se están empleando funciones armónicas esféricas para ajustar el campo eléctrico producido por un objeto no-esférico. Cuanto mayor sea la desviación respecto a la esfericidad (p. ej. excentricidad para una partícula elipsoidal), más pobre será la convergencia en  $n_{1max}$ , pudiendo llegarse al caso de que, a partir de un cierto tamaño de la matriz, la serie se haga divergente. Esta convergencia se hace asimismo más pobre a medida que aumenta el tamaño de la partícula y su índice de refracción, especialmente la parte imaginaria que da idea de la absorción (Iskander et al 1983; Mugnai y Wiscombe 1986). Una variación de este método, mediante expansiones de ondas en varios puntos de la partícula ha sido desarrollado y aplicado con éxito (Iskander et al 1982; Iskander et al 1983; Lakhtakia et al 1984). Este procedimiento, llamado IEBCM (Método de Condición de Frontera Extendido Iterativo) aumenta la precisión de los resultados en casos difíciles y alivia la necesidad imperiosa de criterios de convergencia sólidos y bien definidos, pero la complicación computacional y la pérdida de intuitividad del método le resta valor. Resulta, no obstante, una posibilidad a tener en cuenta en futuros desarrollos de la teoría de la matriz T.

- Asimismo, el objetivo de convergencia puede resultar inalcanzable si el criterio de precisión resulta tan restrictivo que no pueda lograrse una convergencia (valores del parámetro  $\Delta$  excesivamente pequeños). Normalmente, las "secciones eficaces"  $C_1$  y  $C_2$

utilizadas para evaluar la convergencia tienen el siguiente comportamiento: comienzan por cierto valor; posteriormente van variando en cantidades progresivamente menores hasta que se alcanza un punto (caracterizado por un cierto valor de  $n_{1\max}$ ) pasado el cual  $C_1$  y  $C_2$  se diferencian cada vez más de esos valores "ideales." Para evitarlo, la subrutina de convergencia (subrutina PJJ) incorpora un evaluador que interrumpe el proceso de convergencia cuando se comprueba que matrices de orden mayor degradan cada vez más los resultados, en cuyo caso se toma como  $n_{1\max}$  aquel valor que haya proporcionado una convergencia óptima (si bien no ideal).

- Finalmente, existen situaciones donde se hace conveniente imponer a mano los valores de  $n_{1\max}$ ,  $n_{2\max}$  y  $N_G$ : por ejemplo, cuando hay que comparar coeficientes de desarrollo para partículas distintas, cuando los criterios de convergencia no resultan fiables (alta excentricidad, índice de refracción elevado, etc.) o cuando se hace aconsejable sacrificar precisión en aras de una mayor rapidez.

En la siguiente tabla puede apreciarse la variación del tiempo empleado en los cálculos para una colección de elipsoides alargados con índice de refracción relativo  $n_r=1.5+0.1i$ , semieje mayor  $kb=5.5$  y excentricidad  $a/b=0.5$ . En el caso A se han empleado los métodos de convergencia anteriormente empleados para parámetros de error  $\Delta$  diversos; sólo en el caso  $\Delta=10^{-6}$  se dieron fallos de convergencia debido a la excesiva precisión requerida. El caso B se tomó para valores diversos de  $N_{\max} = n_{1\max} = n_{2\max}$  y  $N_G = 4*N_{\max}$ .  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$  son, respectivamente, los tiempos necesarios para calcular la matriz T, los coeficientes de Clebsch-Gordan y los elementos de matriz de dispersión.  $t_4 = t_1+t_2+t_3$ .

CASO A	$t_1(s)$	$t_2(s)$	$t_3(s)$	$t_4(s)$	CASO B	$t_1(s)$	$t_2(s)$	$t_3(s)$	$t_4(s)$
$\Delta=10^{-1}$	7	10	8	25	$N_{\max}=8$	1	4	3	8
$\Delta=10^{-2}$	7	11	8	26	$N_{\max}=9$	2	6	6	14
$\Delta=10^{-3}$	12	15	12	39	$N_{\max}=10$	3	10	8	21
$\Delta=10^{-4}$	14	25	18	57	$N_{\max}=11$	4	16	12	32
$\Delta=10^{-5}$	19	37	26	82	$N_{\max}=12$	6	25	18	49
$\Delta=10^{-6}$	24	62	37	123	$N_{\max}=13$	8	36	28	72
					$N_{\max}=14$	14	56	42	112
					$N_{\max}=15$	15	83	58	156
					$N_{\max}=16$	18	117	74	209

Un ajuste exponencial para el caso B muestra que el tiempo necesario para completar los cálculos  $t_c$  aumenta como  $N_{\max}^{4.3}$ . Los tiempos dados corresponden a un ordenador VAX 6000-520.

El programa de cálculo ha sido probado de modo intensivo:

- Las funciones utilizadas (Bessel, Hankel, Legendre) han sido comprobadas con datos tabulados (Abramowitz y Stegun 1964), así como los coeficientes de Clebsch-Gordan (Galindo y Pascual 1978)

- Se han comparado resultados para partículas esféricas centradas en el origen de coordenadas tanto con valores tabulados (Heller y Pangonis 1957) como con programas redactados a tal efecto empleando el formalismo de las ecuaciones de Mie. Una validación adicional de dichas ecuaciones, así como de las relaciones de recurrencia de las diversas funciones utilizadas, ha sido posible gracias a la hoja de cálculo Lotus 1-2-3 activada en ordenadores personales PC-80386 y 80486.

- Una prueba adicional para esferas consiste en desplazar la partícula respecto al origen (Wang y Barber 1979). Si bien el problema es matemáticamente distinto (la matriz T, por ejemplo, deja de ser diagonal), los datos obtenidos han de ser iguales. Para ello se emplea la siguiente fórmula que describe la superficie de una esfera de radio  $r$  cuyo centro está desplazado una cantidad  $l=p*r$  del origen (Barber y Hill 1990):

$$r(\theta) = a \left[ p \cos \theta + \sqrt{1 - p^2 \sin^2 \theta} \right] \quad (\text{III.35})$$

- Los cálculos de coeficientes de desarrollo y matrices de dispersión a distintos ángulos para partículas no esféricas fueron comparados con los de Mishchenko (1991) y Kuik (1992), dando excelentes resultados (entre cinco y seis cifras decimales para un parámetro de error  $\Delta=10^{-3}$ ).

- Se comprobó un conjunto de desigualdades entre los elementos de la matriz de dispersión que han de cumplirse para cualquier ángulo (Fry y Kattawar, 1981), comprobando su perfecto cumplimiento salvo por pequeños errores de redondeo. Para evitar éstos, el criterio de desigualdad se comprobó con un margen de error de tres órdenes de magnitud por debajo del parámetro de error  $\Delta$ . Se tiene así un buen método de comprobación de la validez de los resultados, fácil de incorporar al programa en cualquier cálculo.

### 2.2. Resultados numéricos.

Una vez comprobada la validez del procedimiento de cálculo, se ha procedido a computar los coeficientes de desarrollo y los elementos de la matriz de dispersión un conjunto de casos. La motivación para ello es doble. Por un lado, se pretende contribuir al acervo de conocimientos sobre el tema con un conjunto de datos que puedan ser utilizados como comprobación numérica, ya de este, ya de otros métodos teóricos de cálculo en dispersión de luz. Por otro lado, una presentación de los elementos de matriz  $F_{ij}(\theta)$  para varias situaciones puede, si no cubrir rigurosamente todos los casos, sí al menos ilustrar la utilidad o no de dichos elementos a la hora de caracterizar el tamaño, forma y/o composición de las partículas estudiadas.

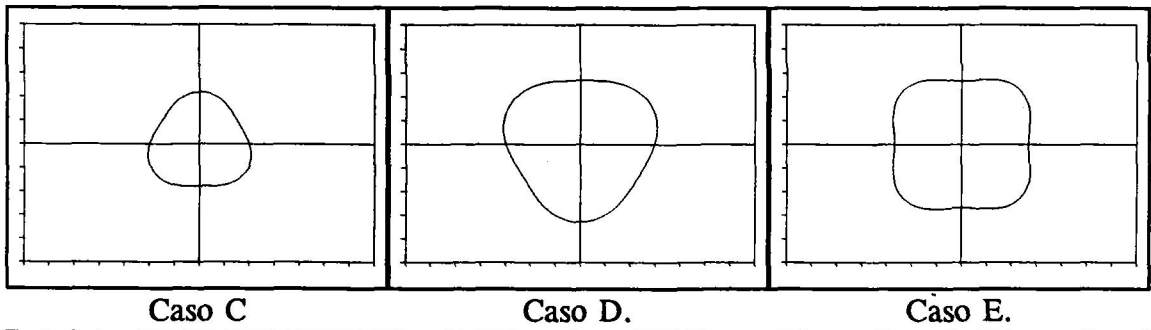
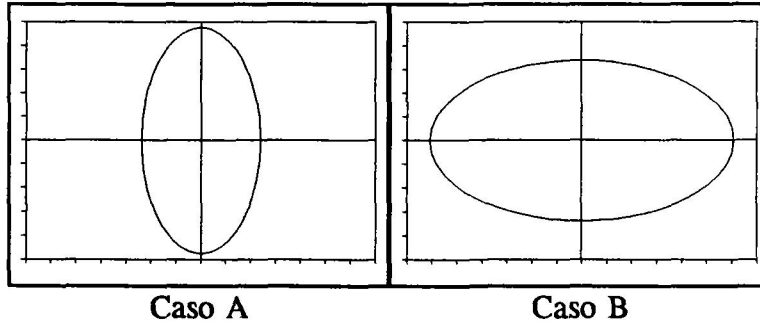
Se han elegido cinco casos correspondientes a partículas con formas, volúmenes e índices de refracción diferentes. La elección no viene guiada por consideraciones acerca de la abundancia de sistemas con tales partículas. Los casos A y B tienen índices de refracción relativos  $m_r$  (de la partícula respecto al medio) iguales, respectivamente, a los del óxido de cerio para una longitud de onda en el vacío de 633 nm. (Delgado y Matijevic 1991) y la hematita a  $\lambda=436$  nm (Kerker et al 1979; Hsu y Matijevic 1985), ambos inmersos en agua. El índice de refracción para los casos C - E no ha sido elegido especialmente, si bien coincide aproximadamente con el índice de refracción relativo del poliestireno en agua para una longitud de onda incidente de 500 nm (la parte imaginaria, que da idea de la absorción, es menor en la realidad que en este ejemplo). En todos ellos, se ha tomado una precisión inicial de  $\Delta=10^{-5}$ . Los cinco sistemas o casos elegidos son los siguientes (figuras 3a - 3e):

CASO A: Elipsoides alargados (prolados) con un radio equivalente tal que  $kr_{eq} = 3$ , una excentricidad  $\epsilon=a/b=0.5$  ( $b$  será en adelante el eje de simetría axial) e índice de refracción relativo  $m_r = (2+i0.05)/1.3316$ . Los parámetros de convergencia son:  $n_{1max}=n_{2max}=13$ ,  $N_g=60$ .

CASO B: Elipsoides aplanados (oblados) con  $kr_{eq}=5$ ,  $\epsilon=1.8$  e índice de refracción relativo  $m_r=(2.18+i0.59)/1.34$ . Este ejemplo corresponde a una partícula con un alto índice de absorción, dado por la elevada parte imaginaria de  $m_r$ , y que al mismo tiempo se aleja de la forma esférica. No es de extrañar que se den ciertos problemas de convergencia para  $\Delta < 10^{-5}$ . Se obtuvo  $n_{1max}=18$ ,  $n_{2max}=16$ ,  $N_g=88$ .



Figs. 3a - 3e. Partículas de los casos A - E. Para todas ellas, la escala es en unidades de  $kr$  y el eje de revolución es el vertical.



CASO C: Partículas de Chebyshev (Mugnai y Wiscombe 1986) definidas como  $r(\theta) = r_0[1 + E \cos(n\theta)]$ , con  $m_r = 1.2 + i0.001$ ,  $E = 0.1$ ,  $n = 3$  y  $kr_{eq} = 2$ , donde  $r_{eq}$  es el radio de la esfera de volumen equivalente. El volumen de una partícula de Chebyshev con una superficie dada por  $r = r_0[1 + E \cos(n\theta)]$  es:

$$V = \frac{4}{3} \pi r_0^3 \left[ 1 + \frac{3E}{1-n^2} + 3\alpha E^2 \frac{1-2n^2}{1-4n^2} + 3\alpha E^3 \frac{1-13n^2}{2(1-n^2)(1-9n^2)} \right] \quad (\text{III.36})$$

donde  $\alpha$  es un parámetro que vale 1 cuando  $n$  es par y 0 cuando  $n$  es impar. En este caso,  $kr_0 = 1.9903790$ . La convergencia se obtuvo para  $n_{1\max} = 12$ ,  $n_{2\max} = 11$ ,  $N_g = 52$ .

CASO D: Partícula de Chebyshev con  $m_r = 1.2 + i0.001$ ,  $E = -0.1$ ,  $n = 3$  y  $kr_{eq} = 3$  ( $kr_0 = 2.9855685$ ). La convergencia se obtiene para  $n_{1\max} = n_{2\max} = 12$ ,  $N_g = 52$ .

CASO E: Partícula de Chebyshev con  $m_r = 1.2 + i0.001$ ,  $E = -0.1$ ,  $n = 4$  y  $kr_{eq} = 3$  ( $kr_0 = 2.9658842$ ). La convergencia se obtiene para  $n_{1\max} = n_{2\max} = 12$ ,  $N_g = 52$ .

La siguiente tabla da los tiempos, en segundos, necesarios para los cálculos de la matriz  $T$   $t_T$ , de los coeficientes de Clebsch-Gordan necesarios  $t_{CG}$  y del cálculo de los coeficientes de desarrollo  $t_{Ex}$  para los cuatro casos y distintos parámetros de error  $\Delta$  (se incluyen las secciones eficaces de dispersión y extinción). El caso  $\Delta=0$  corresponde a valores fijos  $n_{1max}=n_{2max}=16$ ,  $N_g=50$ . Un valor en negrita significa que ha fallado la convergencia para ese valor. El ordenador usado fue un VAX 6000-520.

CASO	$t_T$	$t_{CG}$	$t_{Ex}$	$n1_{max}$	$n2_{max}$	$N_g$	CDIS	CEXT
A $\Delta=10^{-2}$	6	6	5	10	9	44	12.179586	14.223232
A $\Delta=10^{-3}$	9	11	10	11	10	48	12.179590	14.223292
A $\Delta=10^{-4}$	12	16	13	12	11	52	12.179579	14.223287
A $\Delta=10^{-5}$	21	43	28	13	13	60	12.179577	14.223287
A $\Delta=10^{-6}$	27	38	29	13	13	<b>68</b>	12.179602	14.223312
A $\Delta=0$	17	<b>157</b>	<b>87</b>	16	16	50	12.179566	14.223273
B $\Delta=10^{-2}$	16	28	19	13	12	56	16.488038	34.281089
B $\Delta=10^{-3}$	15	29	21	13	12	56	16.488038	34.281089
B $\Delta=10^{-4}$	25	62	138	15	14	64	16.487913	34.280264
B $\Delta=10^{-5}$	68	121	75	18	16	88	16.487972	34.280595
B $\Delta=0$	17	<b>129</b>	<b>80</b>	16	16	50	16.487937	34.280270
C $\Delta=10^{-2}$	4	2	2	8	7	36	0.477185	0.490497
C $\Delta=10^{-3}$	4	2	2	8	7	36	0.477185	0.490497
C $\Delta=10^{-4}$	6	4	3	9	8	40	0.477135	0.490492
C $\Delta=10^{-5}$	17	18	19	12	11	52	0.477164	0.490495
C $\Delta=10^{-6}$	39	54	28	15	14	64	0.477162	0.490495
C $\Delta=0$	25	<b>122</b>	<b>77</b>	16	16	50	0.477162	0.490495
D $\Delta=10^{-2}$	8	6	5	10	9	44	2.897137	2.942785
D $\Delta=10^{-3}$	8	6	5	10	9	44	2.897137	2.942785
D $\Delta=10^{-4}$	8	6	15	10	9	44	2.897137	2.942785
D $\Delta=10^{-5}$	23	23	17	13	12	56	2.897156	2.942804
D $\Delta=10^{-6}$	49	78	41	16	15	68	2.897154	2.942802
D $\Delta=0$	24	<b>115</b>	<b>79</b>	16	16	50	2.897154	2.942802
E $\Delta=10^{-2}$	8	6	5	10	9	44	2.896654	2.942283
E $\Delta=10^{-3}$	12	10	8	11	10	48	2.896522	2.942145
E $\Delta=10^{-4}$	17	20	12	12	11	52	2.896522	2.942145
E $\Delta=10^{-5}$	20	22	16	12	12	52	2.896522	2.942145
E $\Delta=10^{-6}$	20	22	16	12	12	52	2.896522	2.942145
E $\Delta=0$	24	<b>114</b>	<b>76</b>	16	16	50	2.896509	2.942132

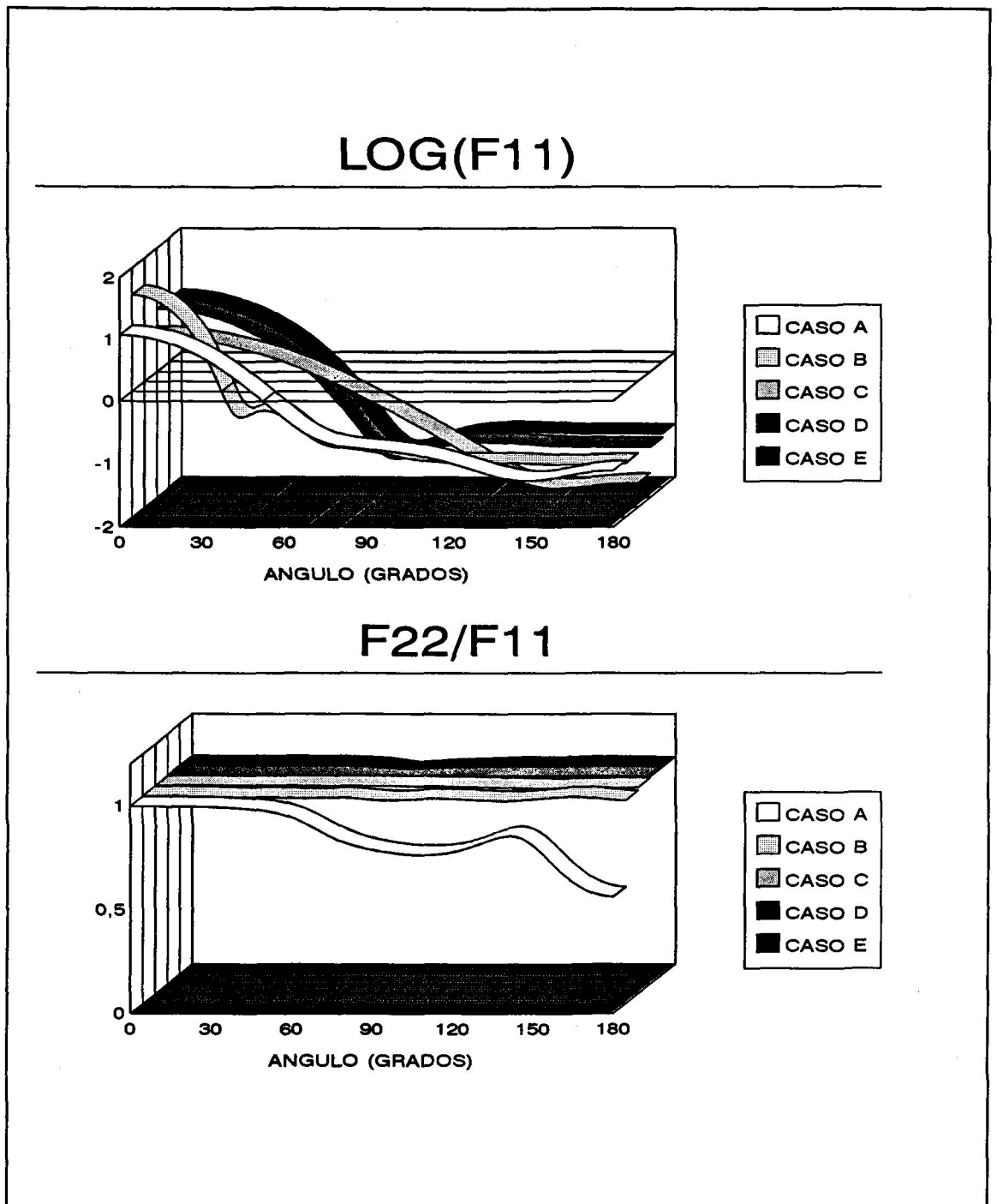


Fig. 4. Valores de los coeficientes  $F_{11}$  y  $F_{22}$  (Casos A - E)

Las figuras 4 a 6 presentan los coeficientes  $F_{ij}$  en función del ángulo; los datos numéricos, tanto coeficientes de desarrollo como términos  $F_{ij}$ , se adjuntan al final del presente capítulo. Los casos D y E, con igual índice de refracción y volumen equivalente, son prácticamente indistinguibles, toda vez que sus matrices de Müller son casi idénticas, excepción hecha de  $F_{12}$  y  $F_{34}$ , donde se notan leves diferencias en, respectivamente, el

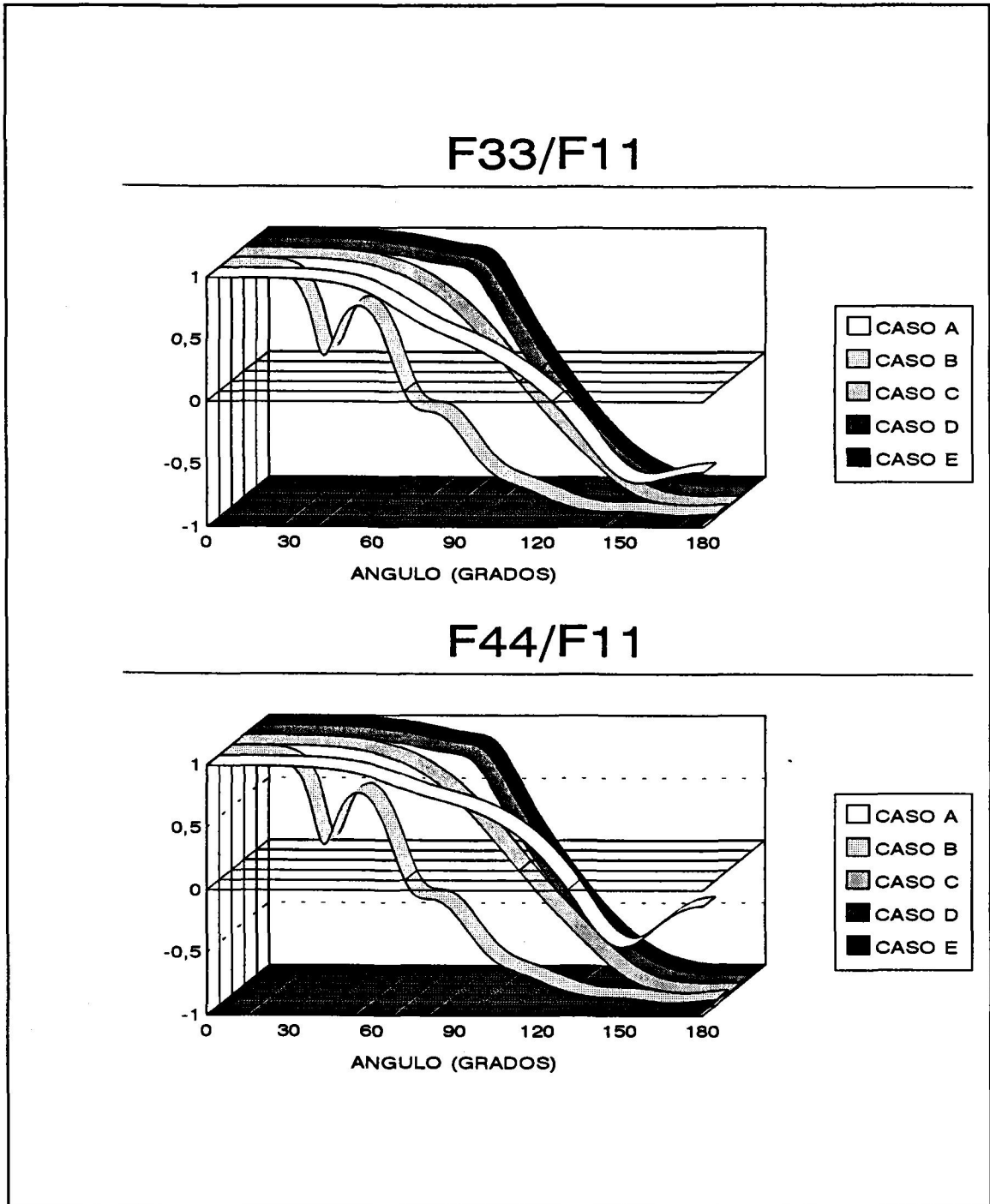


Fig. 5. Valores de los coeficientes  $F_{33}$  y  $F_{44}$  (Casos A - E)

máximo a  $\theta=90^\circ$  y el tramo  $\theta=120^\circ - 180^\circ$ . Fuera de ello, no resultaría serio intentar establecer relaciones entre unos casos y otros, toda vez que los índices de refracción difieren fuertemente.

A pesar de ello, ha de prestarse atención al cociente  $F_{22}/F_{11}$ , el cual ha de ser igual a uno para partículas esféricas. A pesar de que algunos autores han conjeturado con la

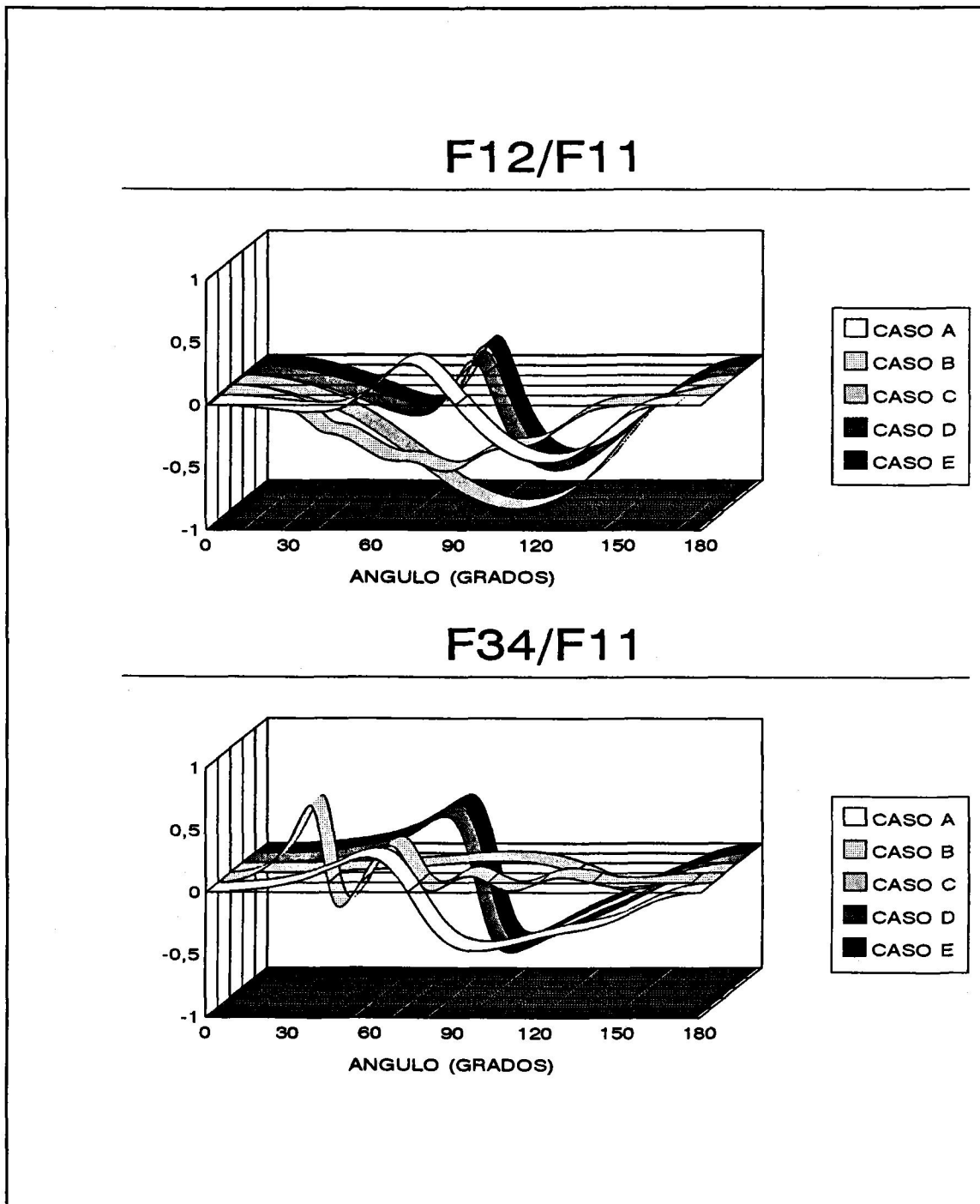


Fig. 6. Valores de los coeficientes  $F_{12}$  y  $F_{34}$  (Casos A - E)

posibilidad de que una desviación respecto de la unidad sería un buen indicativo de no-esfericidad, el opuesto no es necesariamente válido: partículas no esféricas dan valores de  $F_{22}/F_{11}$  muy cercanos a uno. En nuestro caso, solamente el caso A no se ajusta a esta descripción. Puede conjeturarse con que los casos C-E constan de partículas no muy alejadas de la esfericidad, pero ¿cómo se puede justificar en esos términos el caso B,

donde un eje del elipsoide es casi dos veces mayor que el otro y, además, hay una fuerte componente de absorción, tal y como nos indica la parte imaginaria de  $m_r$ ? Es obvio que el criterio "si  $F_{22}/F_{11} \neq 1$ , entonces no hay esfericidad," aunque válido, no puede invertirse: partículas no-esféricas pueden cumplir  $F_{22}/F_{11} \approx 1$ .

Es de resaltar, asimismo, la diferencia en los valores de  $F_{12}$  y  $F_{34}$  para los diversos casos. No pueden compararse entre sí por corresponder a situaciones diversas, pero nos indican que, junto con otros elementos de la matriz de dispersión, pueden ser parámetros valiosos a la hora de caracterizar el tamaño y forma de las partículas.

Una de las preguntas más inmediatas cuando se efectúan truncaciones y redondeos es: ¿cuándo he afinado lo bastante? Un criterio de convergencia flojo nos dará datos de poco valor; por contra, pretender la perfección absoluta no consigue más que agotar la memoria o el tiempo de CPU de los más rápidos superordenadores y, en su caso, forzar un deterioro de los cálculos por problemas de redondeo o de divergencia de series.

Una extensa serie de computaciones, algunas de las cuales se presentan aquí, muestran que una precisión de  $\Delta=10^{-3}$  es más que suficiente a efectos prácticos; una convergencia más rigurosa suele dar solamente aumentos marginales en la bondad de los

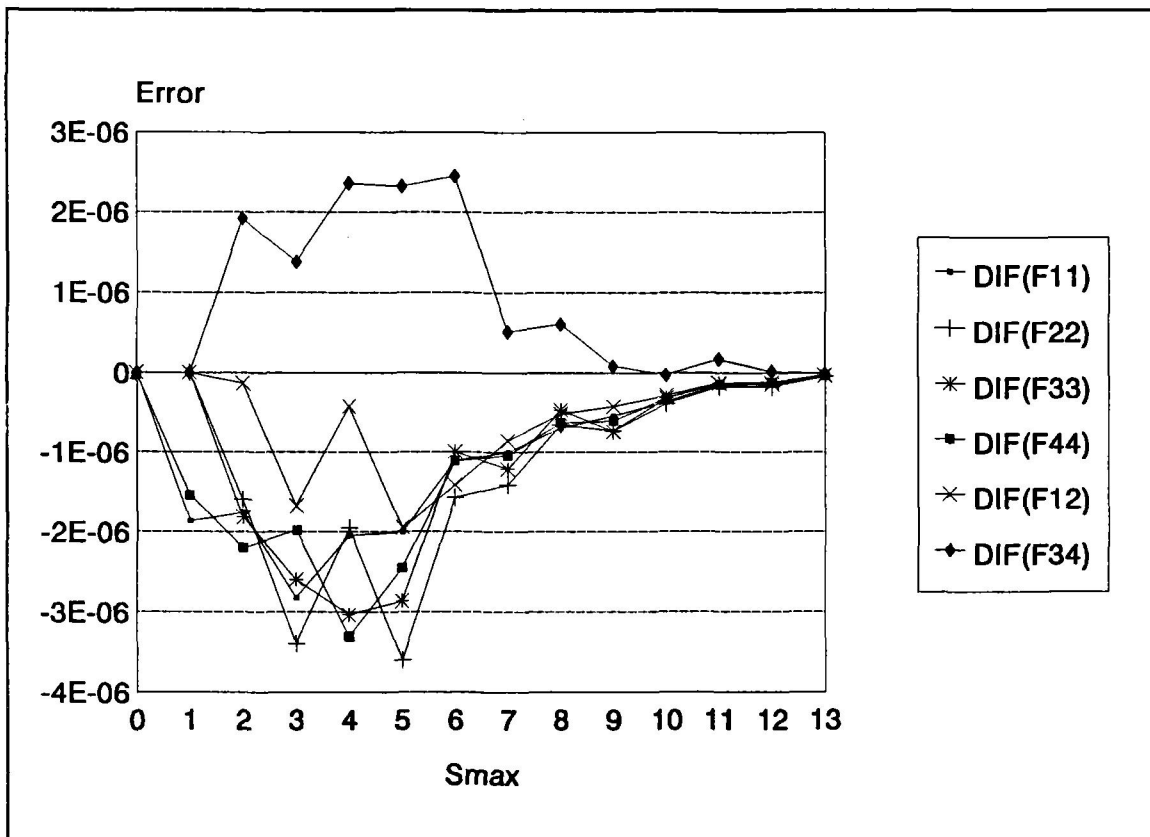


Fig. 7: Diferencias entre los valores  $F_{ij}$  (la sumatoria de cuyo desarrollo se ha truncado en un valor  $s_{max}$ ) para  $\Delta=10^{-4}$  y  $\Delta=10^{-5}$  (Caso A)









Coeficientes de la matriz de dispersión - Caso A

$\theta$	F11	F22	F33	F44	F12	F34
000	11.72848	11.68664	11.68664	11.64481	0.00000	0.00000
015	9.46305	9.42402	9.42167	9.38924	-0.13399	0.14851
030	5.00306	4.96980	4.94893	4.93723	-0.23334	0.35463
045	1.79466	1.76538	1.72371	1.73095	-0.08303	0.33003
060	0.51802	0.48851	0.44510	0.46430	0.06803	0.14402
075	0.21730	0.18419	0.14258	0.16933	0.07067	-0.01383
090	0.17243	0.13591	0.08627	0.11782	0.00257	-0.07438
100	0.14617	0.11189	0.04953	0.07976	-0.04540	-0.06645
120	0.10538	0.08196	0.01126	0.03112	-0.04821	-0.03918
135	0.06763	0.05690	-0.01646	-0.00901	-0.02636	-0.02060
150	0.05441	0.04393	-0.03304	-0.02492	-0.00710	-0.01154
165	0.06753	0.04266	-0.04179	-0.01775	-0.00040	-0.00405
180	0.07880	0.04442	-0.04442	-0.01005	0.00000	0.00000

Coeficientes de la matriz de dispersión - Caso B

$\theta$	F11	F22	F33	F44	F12	F34
000	36.37781	36.31338	36.31338	36.24895	0.00000	0.00000
015	18.70933	18.65995	18.57742	18.54616	-0.61900	1.60539
030	1.81110	1.79854	1.45835	1.45294	-0.29570	0.92860
045	0.46722	0.46434	0.28175	0.28280	-0.15453	-0.09128
060	0.26726	0.26409	0.11104	0.11351	-0.13639	0.07299
075	0.12802	0.12688	-0.02006	-0.01911	-0.07205	-0.00671
090	0.10469	0.10249	-0.04458	-0.04254	-0.05806	0.00517
105	0.08045	0.07934	-0.05820	-0.05716	-0.03389	-0.00509
120	0.07375	0.07249	-0.06317	-0.06199	-0.02401	0.00188
135	0.07274	0.07102	-0.06929	-0.06765	-0.00943	0.00026
150	0.06914	0.06831	-0.06620	-0.06545	-0.00555	-0.00246
165	0.06868	0.06819	-0.06761	-0.06726	-0.00335	-0.00030
180	0.07185	0.07028	-0.07028	-0.06871	0.00000	0.00000

Coeficientes de la matriz de dispersión - Caso C

$\theta$	F11	F22	F33	F44	F12	F34
000	5.51941	5.51939	5.51939	5.51936	0.00000	0.00000
015	5.05260	5.05254	5.05050	5.05044	-0.14316	0.00800
030	3.88594	3.88578	3.85958	3.85943	-0.44959	0.02674
045	2.53298	2.53271	2.44042	2.44042	-0.67591	0.04443
060	1.42454	1.42417	1.24863	1.24828	-0.68289	0.05107
075	0.71209	0.71166	0.48907	0.48869	-0.51479	0.04435
090	0.32833	0.32790	0.12194	0.12160	-0.30250	0.02923
105	0.14334	0.14295	-0.00283	-0.00309	-0.14157	0.13354
120	0.06013	0.05979	-0.02369	-0.02383	-0.05383	0.00226
135	0.02749	0.02720	-0.01971	-0.01973	-0.01739	-0.00247
150	0.01994	0.01970	-0.01861	-0.01851	-0.00505	-0.00253
165	0.02205	0.02184	-0.02178	-0.02160	-0.00104	-0.00009
180	0.02394	0.02373	-0.02373	-0.02353	0.00000	0.00000

Coeficientes de la matriz de dispersión - Caso D

$\theta$	F11	F22	F33	F44	F12	F34
000	10.37073	10.37070	10.37070	10.37066	0.00000	0.00000
015	8.79336	8.79320	8.79043	8.79028	-0.21360	0.05523
030	5.32118	5.32074	5.29340	5.29300	-0.51554	0.15566
045	2.23604	2.23533	2.17651	2.17595	-0.47184	0.18994
060	0.61030	0.60947	0.56183	0.56128	-0.19441	0.13016
075	0.10198	0.10121	0.08797	0.08758	-0.01464	0.03783
090	0.04188	0.04128	0.02408	0.02382	-0.00502	-0.02414
105	0.06454	0.06415	0.00216	0.00197	-0.04471	-0.04304
120	0.07325	0.07303	-0.03029	-0.03046	-0.05380	-0.03774
135	0.06812	0.06798	-0.05138	-0.05151	-0.03611	-0.02558
150	0.06258	0.06244	-0.05888	-0.05889	-0.01589	-0.01331
165	0.06153	0.06134	-0.06111	-0.06097	-0.00375	-0.00374
180	0.06200	0.06179	-0.06179	-0.06158	0.00000	0.00000

Coeficientes de la matriz de dispersión - Caso E

$\theta$	F11	F22	F33	F44	F12	F34
000	10.37811	10.37776	10.37776	10.37740	0.00000	0.00000
015	8.79518	8.79481	8.79199	8.79163	-0.21562	0.05543
030	5.31547	5.31501	5.28721	5.28683	-0.51977	0.15621
045	2.23014	2.22950	2.16984	2.16936	-0.47491	0.19068
060	0.60704	0.60618	0.55815	0.55755	-0.19492	0.13095
075	0.09943	0.09843	0.08572	0.08505	-0.01334	0.03863
090	0.03988	0.03891	0.02203	0.02138	-0.00348	-0.02327
105	0.06483	0.06406	-0.00037	-0.00095	-0.04450	-0.04204
120	0.07676	0.07624	-0.03439	-0.03485	-0.05507	-0.03667
135	0.07424	0.07392	-0.05748	-0.05777	-0.03773	-0.02470
150	0.07011	0.06988	-0.06632	-0.06638	-0.01689	-0.01283
165	0.06954	0.06930	-0.06907	-0.06891	-0.00403	-0.00361
180	0.07010	0.06985	-0.06985	-0.06960	0.00000	0.00000

**Referencias**

M. Abramowitz e I.A. Stegun (1964): "Handbook of Mathematical Functions." Dover Publications, Nueva York.

P.W. Barber y S.C. Hill (1990): "Light Scattering by Small Particles: Computational Methods." World Scientific, Singapur.

C.F. Bohren y D.R. Huffman (1983): "Absorption and Scattering of Light by Small Particles." Wiley & Sons, Nueva York.

A. Delgado y E. Matijevic (1991): "Particle size distribution of inorganic dispersions: a comparison of different techniques." Part. Part. Syst. Charact. 8, 128-135.

E.S. Fry y G.W. Kattawar (1981): "Relationships between elements of the Stokes matrix." Appl. Opt. 20, 2811-2814.

A. Galindo y P. Pascual (1978): "Mecánica Cuántica." Ed. Alhambra, Madrid.

W. Heller y W.J. Pagonis (1957): "Theoretical investigations on the light scattering of colloidal spheres. I. The specific turbidity." J. Chem. Phys. 26, 498-506.

J.R. Hodgkinson e I. Greenleaves (1963): "Computations of light-scattering and extinction by spheres according to diffraction and geometrical optics, and some comparisons with the Mie theory." J. Opt. Soc. Am. 53, 577-588

W.P. Hsu y E. Matijevic (1985): "Optical properties of monodisperse hematite hydrosols." Appl. Opt. 24, 1623-1630.

M.F. Iskander, A. Lakhtakia y C.H. Durney (1982): "A new iterative procedure to solve for scattering and absorption by dielectric objects." Proc. IEEE 70, 1361-1362.

M.F. Iskander, A. Lakhtakia y C.H. Durney (1983): "A new procedure for improving the solution stability and extending the frequency range of the ECBM." IEEE AP-31, 317-324.

G.W. Kattawar y G.N. Plass (1967): "Electromagnetic scattering from absorbing shperes." Appl. Opt. 6, 1377-1382.

M. Kerker (1969): "The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation." Academic Press, San Diego.

M. Kerker, P. Scheiner, D.D. Cooke, J.P. Kratochvil (1979): "Absorption index and color of colloidal hematite." J. Coll Int. Sci. 71, 176-187.

F. Kuik (1992): "Single Scattering of Light by Ensembles of Particles with Various Shapes." Tesis Doctoral, Universidad de Amsterdam.

A. Lakhtakia, V.K. Varadan y V.V. Varadan (1984): "Scattering by lossy dielectric nonspherical objects with nonvanishing magnetic susceptibility." J. Appl. Phys. 56, 3057-3060.

M.I. Mishchenko (1991): "Light scattering by randomly oriented axially symmetric particles." J. Opt. Soc. Am. A 8, 871-882.

A. Mugnai y W.J. Wiscombe (1986): "Scattering from nonspherical Chebyshev particles. I: cross section, single-scattering albedo, asymmetry factor, and backscattered fraction." Appl. Opt. 25, 1235-1244.

D.-S. Wang y P.W. Barber (1979): "Scattering by inhomogeneous nonspherical objects." Appl. Opt 18, 1190-1197.

W.J. Wiscombe (1980): "Improved Mie scattering algorithms." Appl. Opt. 19, 1505-1509.



## CAPITULO IV. MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES.

### 1. Introducción.

Con lo descrito hasta aquí, se dispone ya de la base teórica y del método computacional necesarios para el análisis de, en principio, cualquier conjunto de datos experimentales. En este capítulo, describiremos qué métodos se han utilizado para obtenerlos y cómo se han obtenido los sistemas coloidales objeto de estudio.

Se han elegido tres tipos de partículas:

- a) Poliestireno.
- b) Sílice.
- c) Hematita.

El primero puede servir de patrón de control de la bondad de los datos experimentales y del análisis teórico de los mismos conducente a la estimación de las características de la distribución de tamaños. Ello es así por la excelente calidad de las partículas que pueden obtenerse: esferas prácticamente perfectas y con un elevadísimo grado de homogeneidad en diámetro. Su uso como estándar de tamaño es muy general y está bien establecido (v. p. ej. Lettieri et al 1991).

En cuanto se refiere a la sílice, la hemos usado en este trabajo por dos razones esenciales. i) Puede también sintetizarse en forma de esferas, sin embargo, en este caso, ni la homogeneidad en tamaños ni la forma esférica en sí son tan extremos como en el caso del poliestireno. Este hecho es interesante para nosotros (aunque tenga sus obvios aspectos negativos desde otros puntos de vista), puesto que pretendemos demostrar que nuestras técnicas son igualmente aplicables a sistemas coloidales formados por partículas no necesariamente esféricas. ii) El interés por el uso de la sílice como modelo coloidal se ha extendido tremendamente en los últimos años (Iler 1973; Kijlstra et al 1952; Kosmulski y Matijevic 1991, 1992) en muy diversos estudios; una de las razones de este hecho es que, en principio, no presenta los inconvenientes que en cuanto a propiedades



eléctricas superficiales son característicos de muchos látexes poliméricos y, en particular, del poliestireno (van der Linde y Bijsterbosch 1990).

Finalmente, la hematita (también muy estudiada recientemente, v. p. ej. Dunstan 1994) era ideal para nosotros por la posibilidad que ofrece de sintetizarse en formas no esféricas, pero dando suspensiones muy monodispersas (Morales et al 1992; Ozaki et al 1984; Sugimoto et al 1993).

Con todo ello, tenemos un conjunto de partículas de muy diversa naturaleza y con variadas geometrías, que nos permitirán (usando como comprobación la observación directa en el microscopio electrónico) comprobar hasta qué punto nuestras determinaciones de tamaño son fiables.

## 2. Síntesis.

### 2.1. Poliestireno.

Las partículas de poliestireno se sintetizaron, en ausencia de tensioactivo, siguiendo el método de Goodwin et al (1973) (v. también Carrique 1993). Una vez destilado al vacío el estireno suministrado por el fabricante (Merck), se añadieron 73 gramos de éste a 670 cm<sup>3</sup> de agua y se mantuvo la muestra en agitación durante 15 minutos a 70°C. Transcurrido este tiempo se disolvieron 0.597 gramos del iniciador Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (Merck) en 30 cm<sup>3</sup> de agua y esta disolución se añadió a la mezcla estireno-agua. Posteriormente, se mantuvo el sistema en agitación a 650 rpm. durante 24 horas a 70°C y se filtró la suspensión a través de lana de vidrio.

El látex obtenido fue centrifugado a 7500 rpm. durante 30 minutos, el sobrenadante fue decantado y el sólido fue redispersado en agua. Este proceso se repitió dos veces, y el látex resultante fue sometido a una limpieza por medio de sustitución de suero ("serum replacement"): el medio de suspensión se filtró a través de una membrana de 0.2 µm de poro a la vez que se añadía agua, continuando el proceso hasta que la conductividad del filtrado se aproximase a la del agua de entrada, lo que requirió 15 días de limpieza. La fracción de volumen del látex fue determinada independientemente mediante gravimetría, obteniéndose un valor de  $\phi=0.245$ .

La observación mediante microscopía electrónica confirmó la existencia de una suspensión de partículas esféricas muy monodispersa. La figura 1 muestra una fotografía

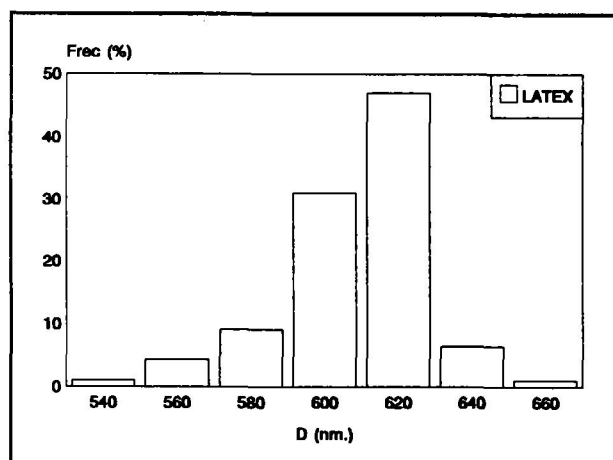
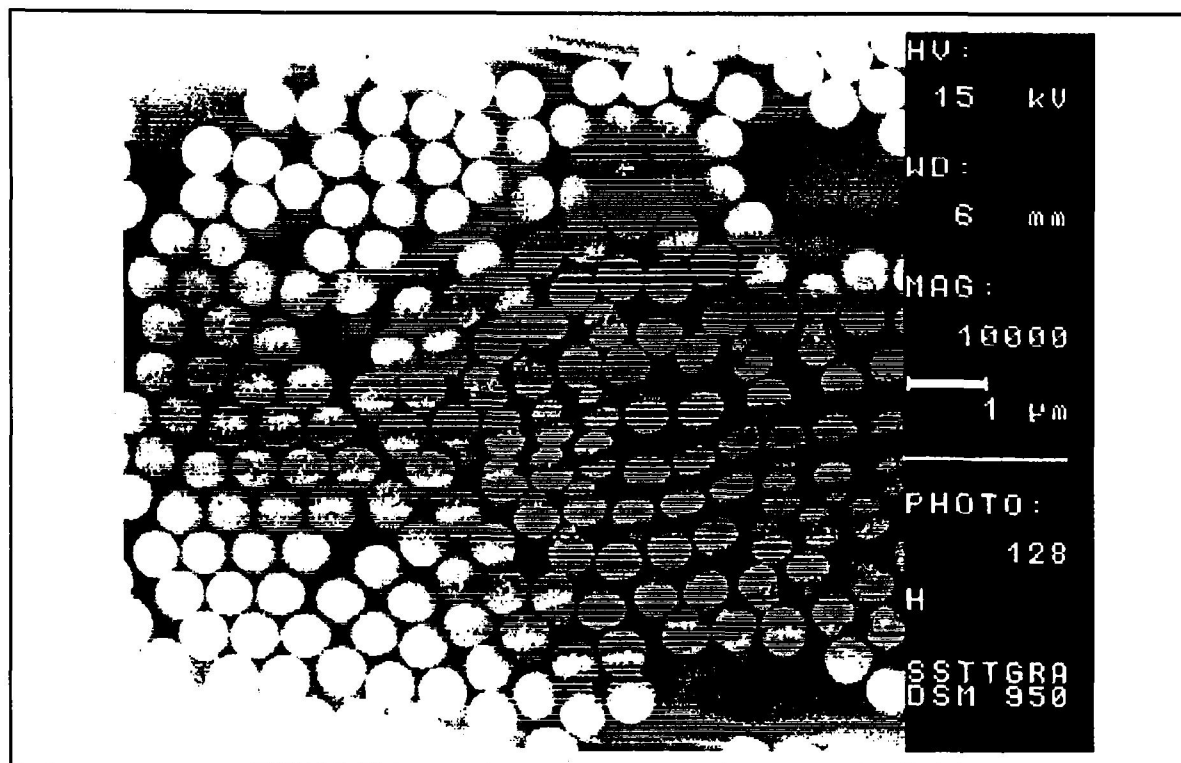


Fig. 1. Fotografía e histograma de la suspensión de poliestireno.

típica de microscopía, y un histograma de diámetros obtenidos midiendo 200 partículas sobre la microfotografía. La distribución ha sido ajustada a una ZOLD con un diámetro modal  $d_m=610$  nm. y una anchura  $\sigma_0=0.034$ .

## 2.2. Sílice.

Las suspensiones de sílice fueron sintetizadas según el método de Bogush et al (1988), propuesto primero por Stöber et al (1968). En un matraz esférico de un litro se pusieron 90.25 ml de agua (bidestilada, desionizada y filtrada con membranas de  $0.2 \mu\text{m}$  en el dispositivo Milli-Q Reagent Water System de Millipore), 186.67 ml de etanol saturado de amoníaco ( $[\text{NH}_4^+]=1.339 \text{ M}$ ) y 667.27 ml de etanol por (Merck). Se agitó la mezcla a  $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$  durante 30 minutos y se añadió a continuación 55.82 ml de tetraetil ortosilicato (TEOS, Merck) previamente destilado en vacío. Se mantuvo todo el conjunto en agitación a la misma temperatura durante tres horas. La suspensión resultante fue purificada mediante repetidos procesos

de centrifugación-redispersión hasta que la conductividad del sobrenadante era inferior a  $10 \text{ S}\mu/\text{cm}$ .

La figura 2 muestra una microfotografía típica y el histograma de diámetros obtenido. Nótese que las esferas no son tan perfectas como en el caso del poliestireno (algunas parecen "fundidas" en el proceso de síntesis). Los datos de las fotografías fueron ajustados a una distribución ZOLD cuyos parámetros resultaron  $d_m=70 \text{ nm}$ . y anchura  $\sigma_0=0.072$ . Identificaremos esta muestra como S1 en el resto del trabajo.

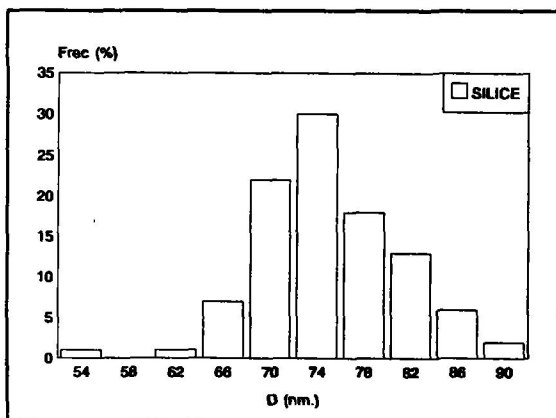
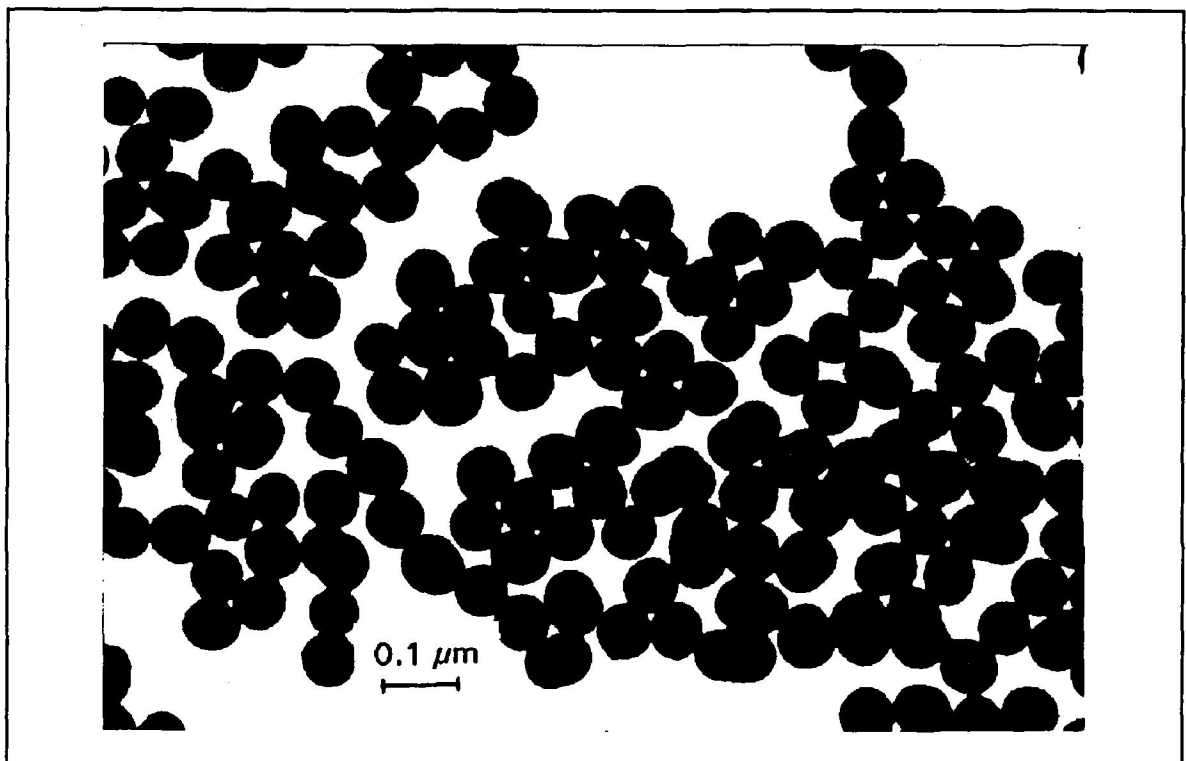
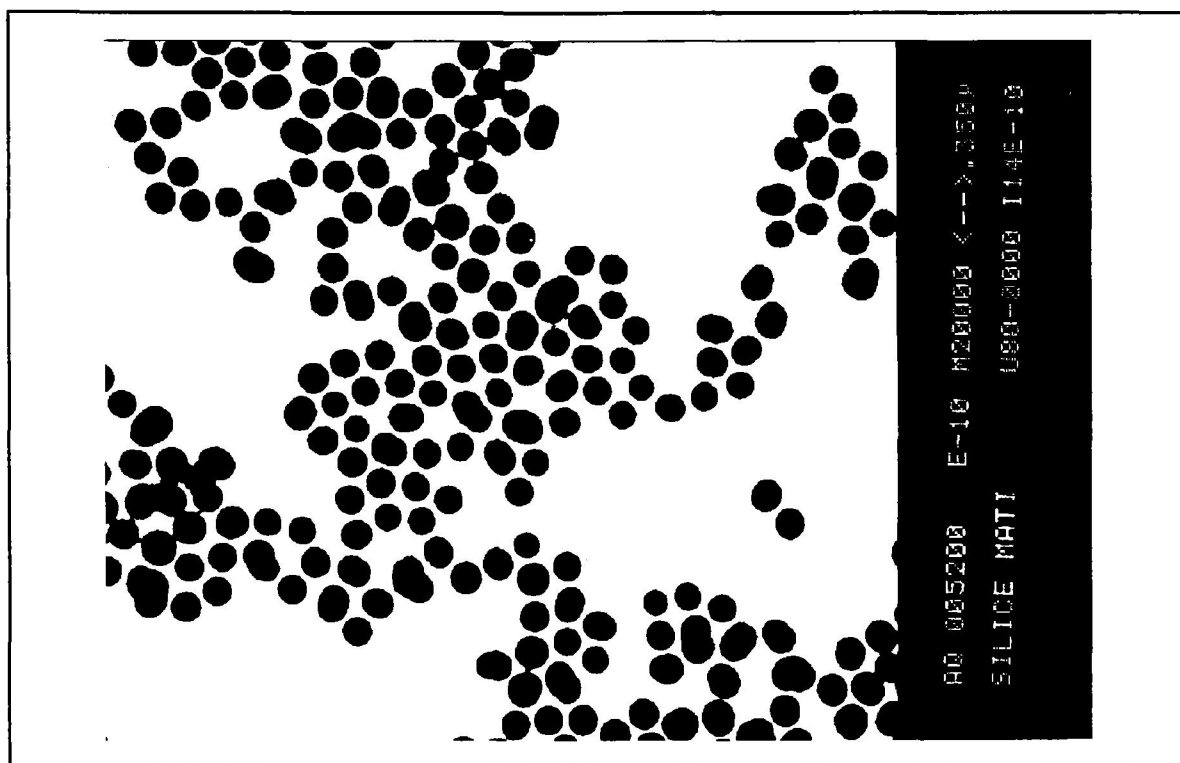


Fig. 2. Fotografía e histograma de la suspensión de sílice S1.

Asimismo se empleó en la parte experimental una suspensión de partículas de sílice (suspensión S2) sintetizada y cedida por el Dr. Egon Matijevic (Clarkson University, Postdam, NY, EEUU). Estas partículas (figura 3) son ligeramente no-esféricas, y su ajuste a una distribución de elipsoides arrojó un diámetro equivalente y una excentricidad de  $d_{eq} = 176 \pm \text{nm}$ ,  $\epsilon = 0.90 \pm 0.08$ . Su escasa excentricidad

permite, en los casos en que sea conveniente, tratar la suspensión como una distribución polidispersa de partículas esféricas. Un ajuste a una distribución logarítmica de orden cero (ZOLD) da un diámetro modal y una anchura de  $d_m = 173 \text{ nm}$ ,  $\sigma_0 = 0.15$ .



### 2.3. Hematita.

Las partículas de hematita se obtuvieron por precipitación desde disoluciones homogéneas. El concepto general del método es fácil: en principio, todas las disoluciones de electrolito contiene un número más o menos elevado de complejos (los más simples serían iones hidratados); algunos de ellos deben participar en la formación de la fase sólida, y se les denomina solutos precursores de partículas, cuya agregación origina los llamados embriones. Cuando éstos alcanzan cierto tamaño crítico, se agregan formando los núcleos,

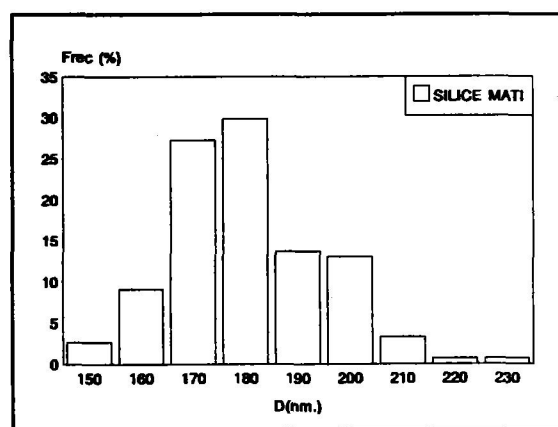


Fig. 3. Fotografía e histograma de la suspensión de sílice S2.

o pequeñas partículas que crecen incorporando por difusión especies de la disolución y formando las partículas primarias en que estamos interesados. El aspecto esencial del proceso es la velocidad a la cual se introducen las especies de interés en el sistema: los reactivos deben generarse a la misma velocidad con que se consumen en la formación de partículas; claramente, el fenómeno a evitar si se quiere obtener una suspensión razonablemente monodispersa es el de segunda nucleación, es decir, la ocurrencia de una nueva explosión de núcleos, origen de otra población de partículas en el sistema.

A pesar de la sencillez que aparentemente presenta el método, es difícil predecir qué tipo de partículas se producirá si se parte de una disolución dada; en efecto, el resultado final depende de la concentración inicial de iones  $\text{Fe}^{3+}$ , el pH, la temperatura a lo largo del proceso, el tiempo de envejecimiento y la naturaleza de los aniones presentes. Por esta razón, incluso pequeños cambios en las condiciones iniciales pueden producir alteraciones esenciales en el producto obtenido; no obstante, una vez fijadas las condiciones, el resultado es reproducible. Matijevic y Scheiner (1978) investigaron este sistema exhaustivamente. La producción de partículas elipsoidales requiere la presencia de iones fosfato, introducidos en la disolución en la forma de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (Ozaki et al 1984; Morales et al 1992). El mecanismo de crecimiento sugerido es el de crecimiento cristalino anisótropo por adsorción específica de iones fosfato. Esta adsorción es especialmente abundante en los planos paralelos al eje cristalográfico c, el cual resulta ser el eje de revolución de las partículas obtenidas Morales et al 1992; Sugimoto et al 1993).

Una vez realizada la síntesis, las suspensiones de hematita fueron sometidas a un proceso de limpieza mediante repetidos ciclos de centrifugación y redispersión en agua. Se siguieron tres procedimientos de control de limpieza:

- Se controló la conductividad del sobrenadante; sólo cuando la conductividad del sobrenadante se aproximaba a la del agua utilizada para sustituirlo se consideraba que el intercambio iónico entre las partículas y el medio estaba concluido, y que la superficie estaba libre de iones extraños.

- En aquellos sistemas sintetizados en presencia de iones  $\text{Cl}^-$  se controló igualmente la presencia de éstos en el sobrenadante usando un electrodo selectivo de  $\text{Cl}^-$ . Se ha demostrado que los iones cloruro se difunden lentamente desde el interior de las partículas hasta su superficie, por lo que en este caso el proceso de limpieza ha de extenderse durante bastantes días para dar tiempo a que se lleve a cabo este proceso.

- Se midió la movilidad electroforética de las partículas en función del pH. Sólo cuando el punto isoeléctrico de las partículas coincidía con el admitido en la bibliografía se consideraba el proceso terminado.

Se prepararon diversas suspensiones de hematita, correspondientes a tamaños y

formas diferentes. Puesto que las partículas son no-esféricas, es necesario dar dos parámetros que indiquen el tamaño y la forma. Se han empleado dos pares de parámetros. Uno de ellos es el formado por (a,b) donde b es el semieje de revolución del elipsoide y a corresponde al otro semieje (un elipsoide alargado - en forma de balón de rugby -, se caracteriza por  $b > a$ ; un elipsoide aplanado, por  $b < a$ ). El segundo par es el formado por ( $d_{eq}, \epsilon$ ), donde  $d_{eq}$  es el diámetro de la esfera de volumen equivalente y  $\epsilon = a/b$  ( $\epsilon < 1$  para un elipsoide alargado y  $\epsilon > 1$  para uno aplanado). La relación entre ellos es sencilla:

$$r = [a^2b]^{1/3} = a^3\epsilon = b^3\epsilon^{-2/3} \quad (IV.1)$$

La medida mediante microscopía electrónica para las muestras analizadas arroja los siguientes valores (v. figuras 4 - 8):

SUSP.	$d_{eq}(nm)$	$\epsilon$	$2b(nm)$	$2a(nm)$
VA	$126 \pm 20$	$0.59 \pm 0.09$	$180 \pm 30$	$105 \pm 18$
VB	$200 \pm 30$	$0.39 \pm 0.04$	$380 \pm 50$	$150 \pm 30$
VC	$134 \pm 18$	$0.26 \pm 0.02$	$330 \pm 50$	$86 \pm 12$
VD	$220 \pm 30$	$0.19 \pm 0.02$	$680 \pm 70$	$129 \pm 18$
VE	$201 \pm 19$	$0.24 \pm 0.02$	$530 \pm 50$	$125 \pm 14$

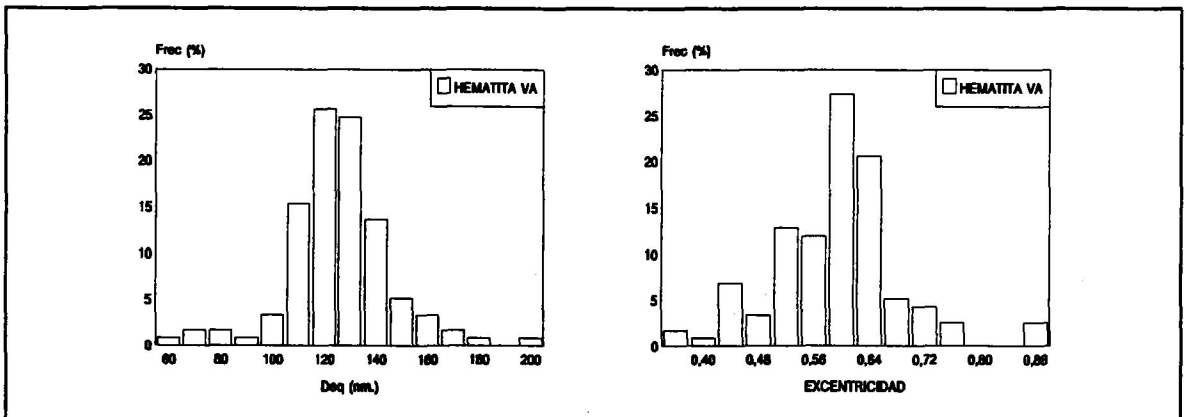
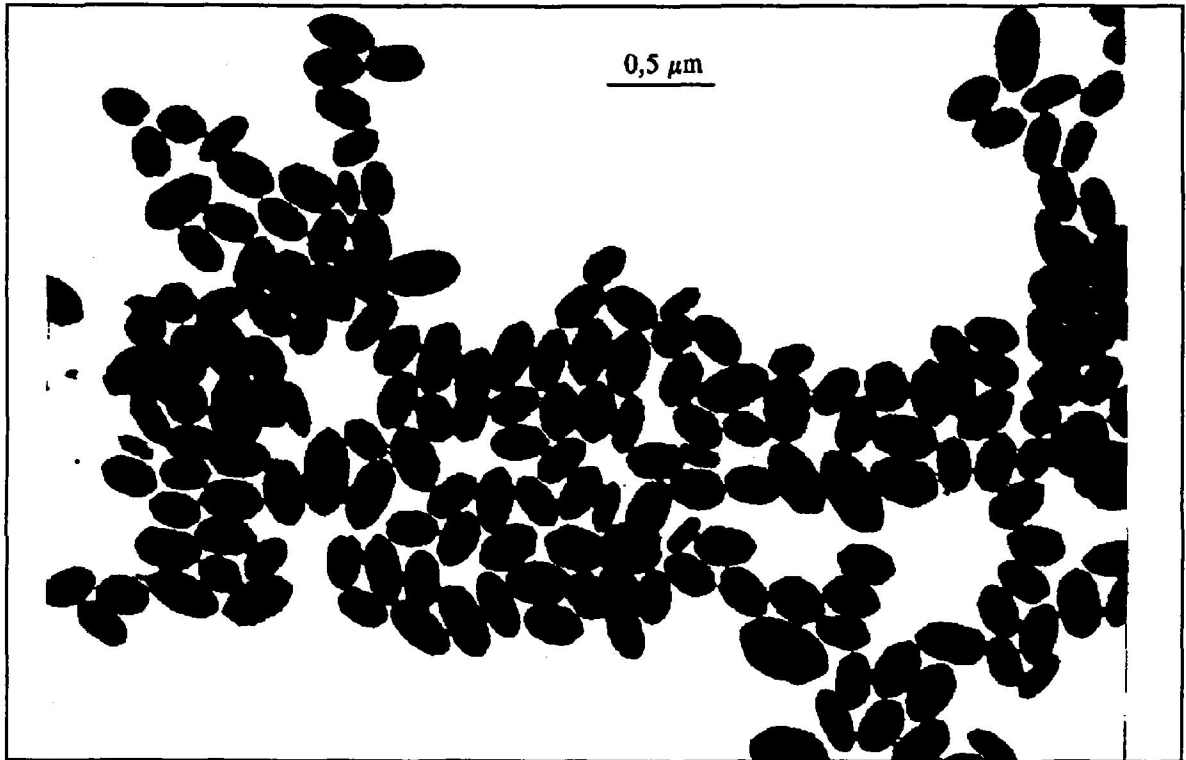


Fig. 4. Fotografía e histogramas de la suspensión de hematita VA:  $d_{eq}$  (diámetro de la esfera de volumen equivalente) y excentricidad  $\epsilon$ .

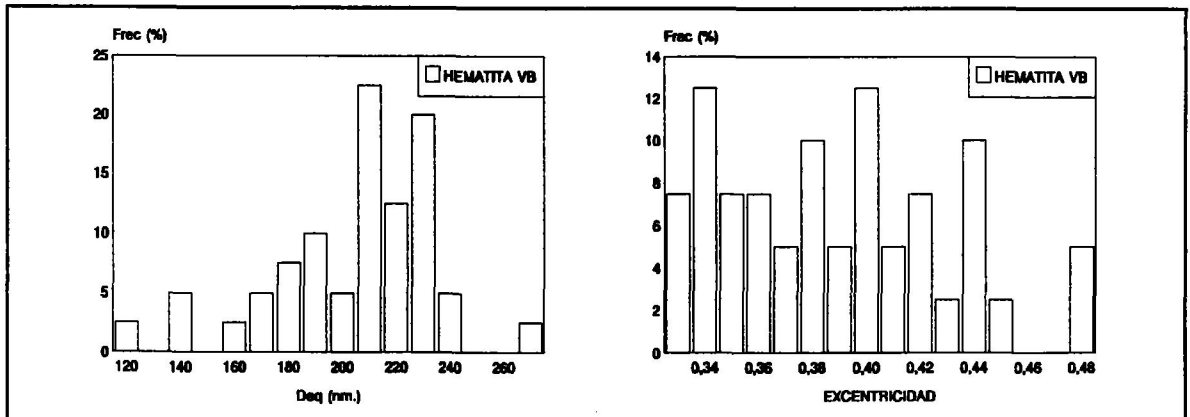
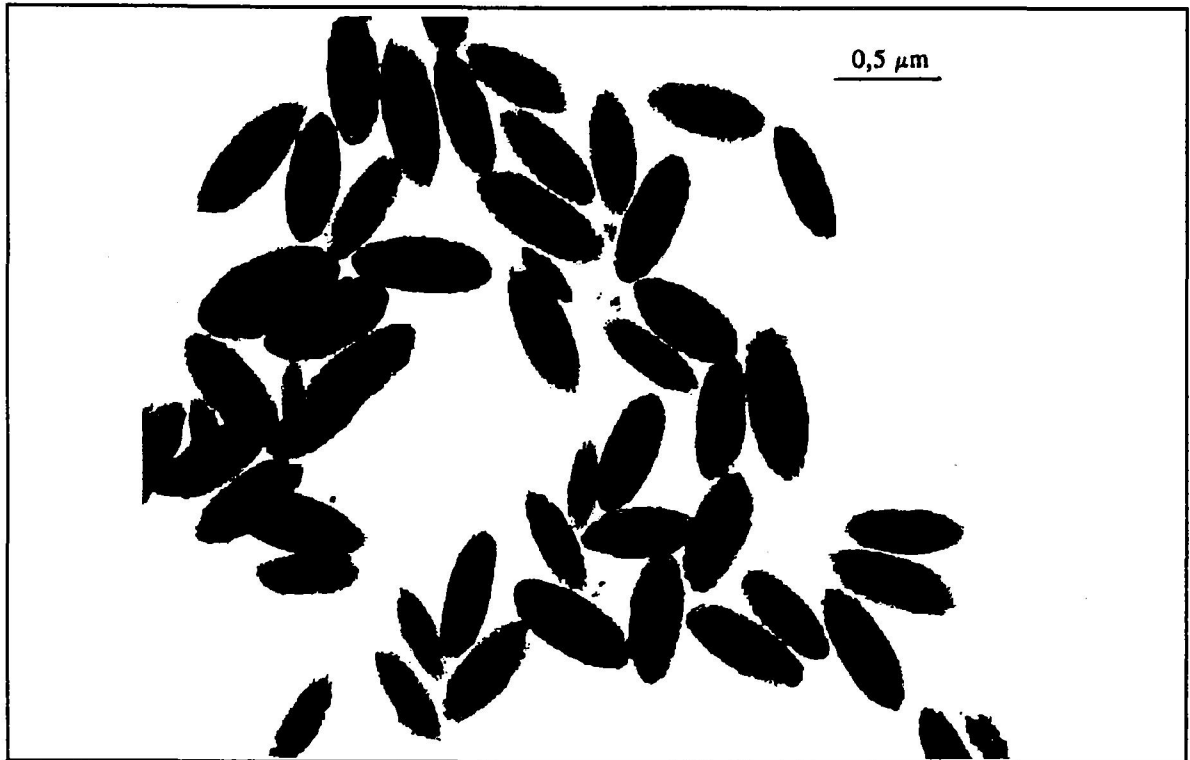


Fig. 5. Fotografía e histogramas de la suspensión de hematita VB:  $d_{eq}$  (diámetro de la esfera de volumen equivalente) y excentricidad ( $\epsilon$ ).



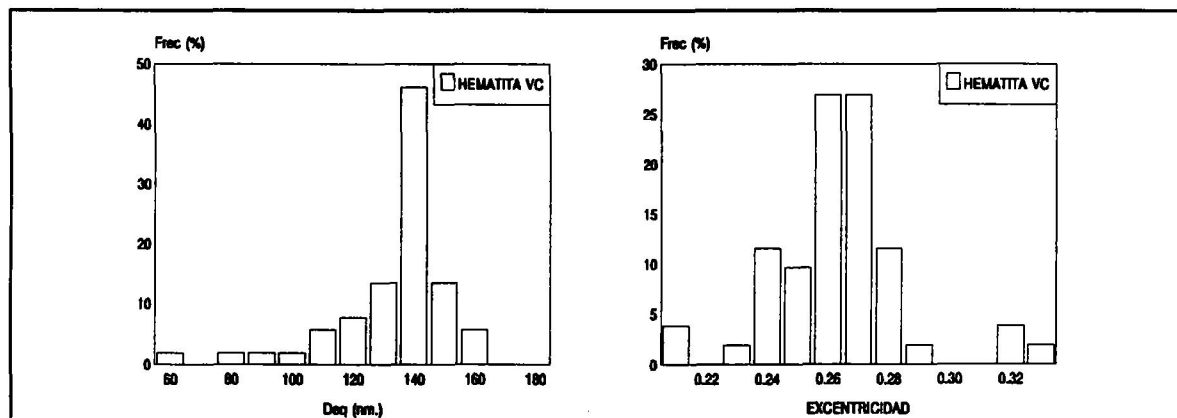
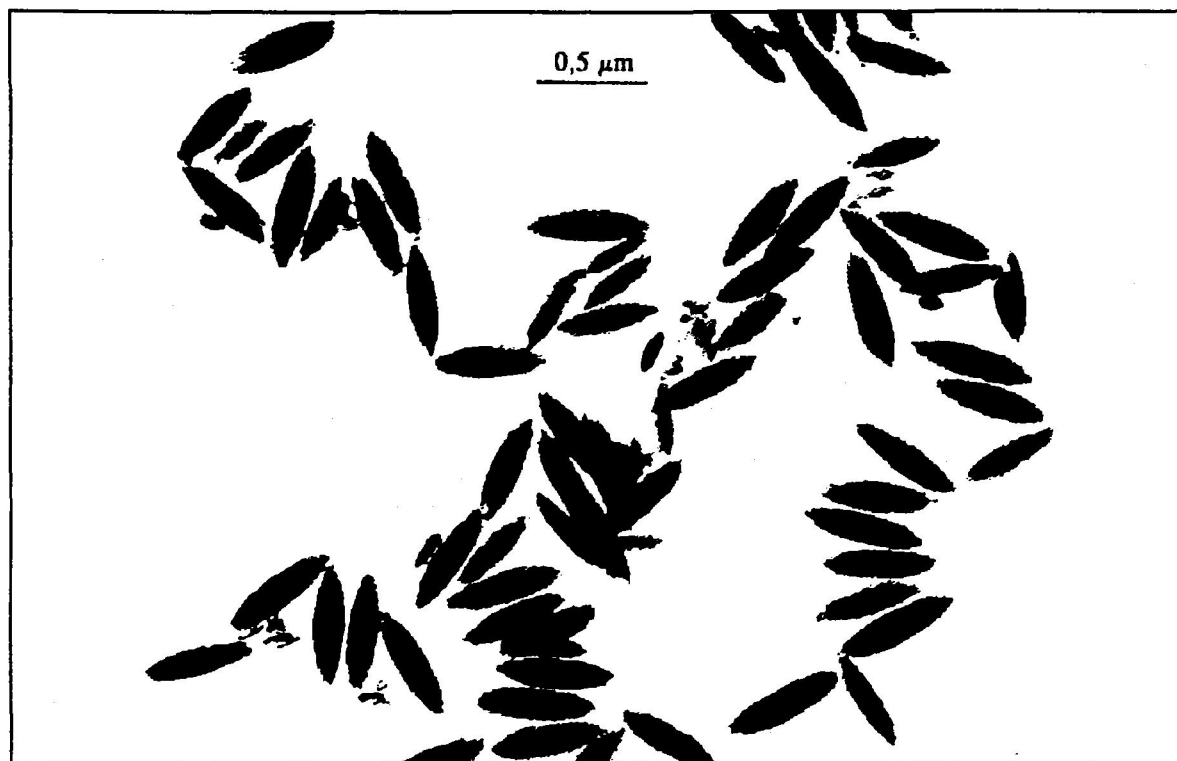


Fig. 6. Fotografía e histogramas de la suspensión de hematita VC:  $d_{eq}$  (diámetro de la esfera de volumen equivalente) y excentricidad  $\epsilon$ .

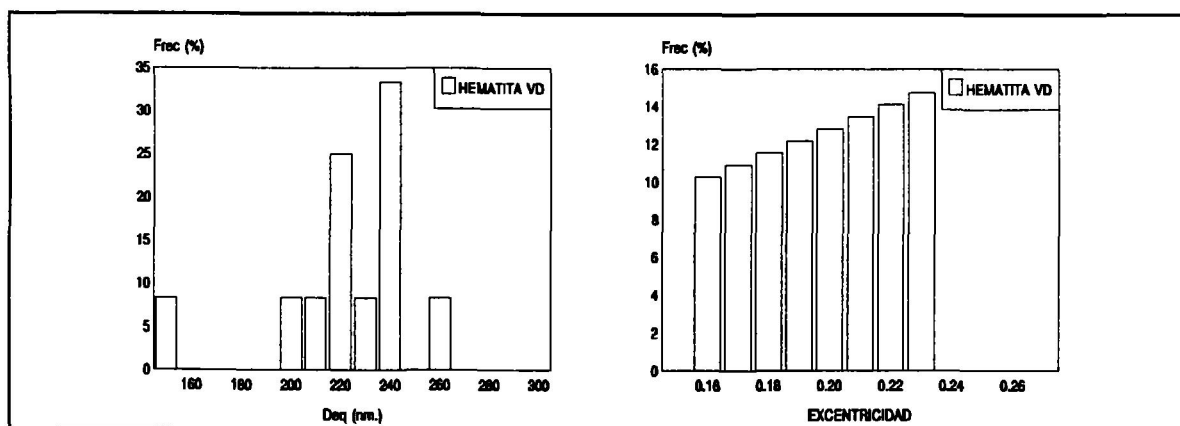
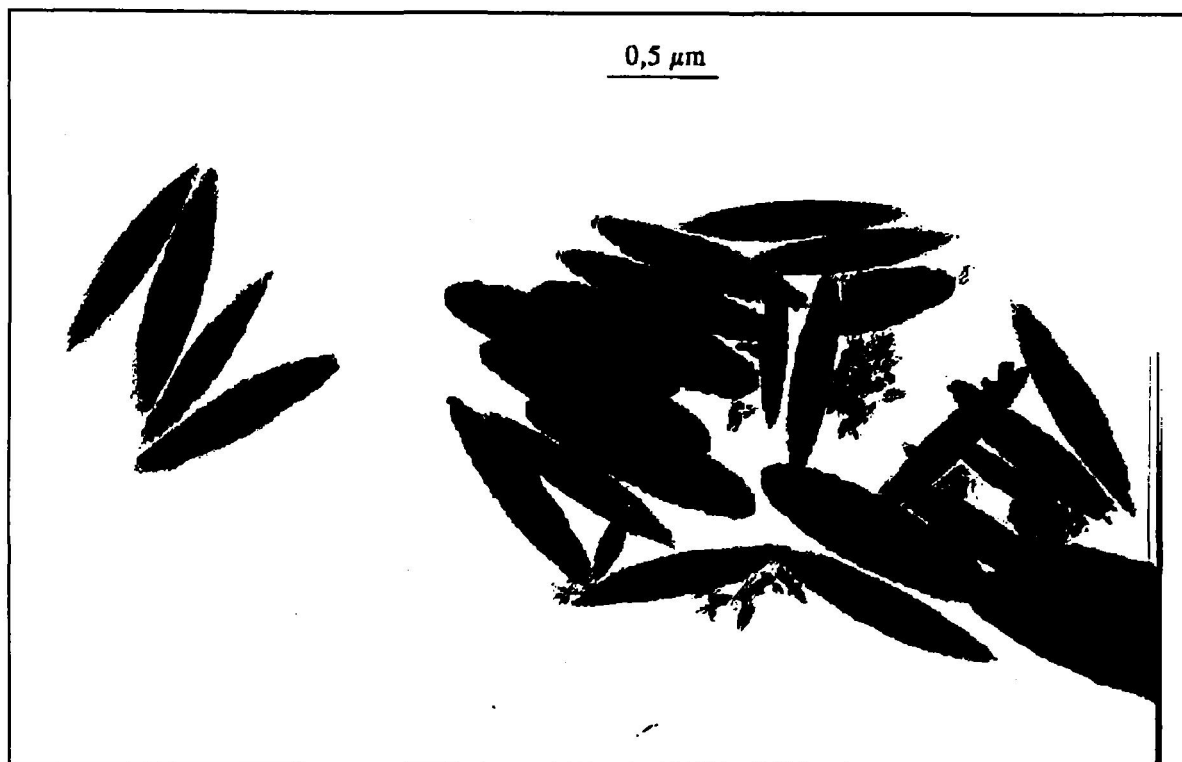


Fig. 7. Fotografía e histogramas de la suspensión de hematita VD:  $d_{eq}$  (diámetro de la esfera de volumen equivalente) y excentricidad  $\epsilon$ .

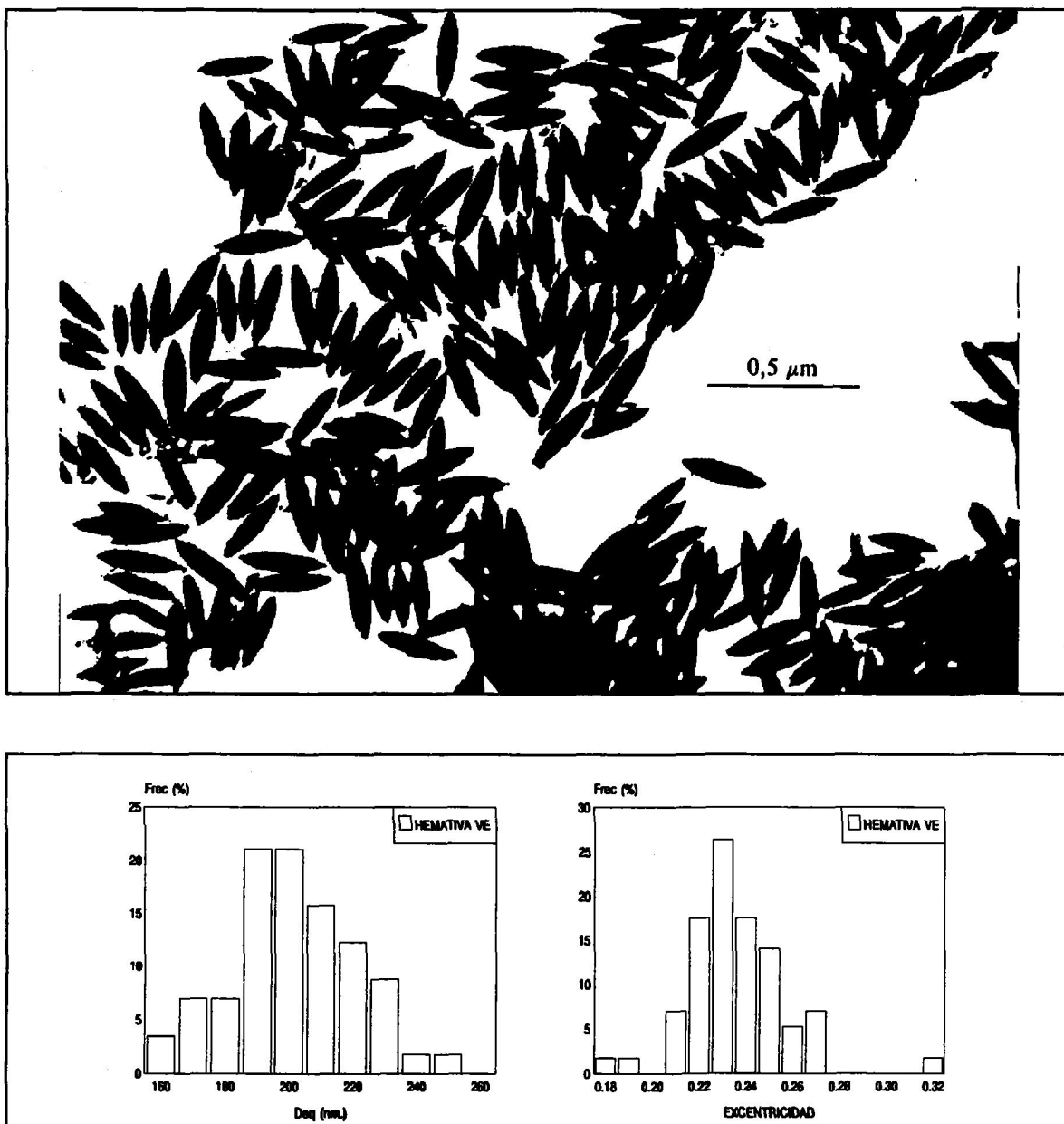


Fig. 8. Fotografía e histogramas de la suspensión de hematita VE:  $d_{eq}$  (diámetro de la esfera de volumen equivalente) y excentricidad  $\epsilon$ .

### 3. Instrumentación.

#### 3.1. Medidas de turbidez. Espectrofotómetro.

Las medidas de turbidez específica  $\tau/\phi$  fueron realizadas por medio de un espectrofotómetro Spectronic 601 (Bausch & Lomb; actualmente Milton Roy). Con este instrumento pueden realizarse medidas tanto en el visible como en los extremos infrarrojo y ultravioleta mediante sus dos lámparas: halógena de tungsteno ( $\lambda=325-999$  nm.) y deuterio ( $\lambda=195-380$  nm.). La longitud de onda elegida (con un error de  $\pm 1$  nm.) se obtiene gracias a un monocromador interno Czerny-Turner de rejilla holográfica con 1200 líneas/mm. que asegura un ancho de banda menor que 5 nm.

El instrumento se estableció en el modo de transmitancia, que mide la fracción de luz transmitida por una celdilla rectangular de 1 cm. de anchura y 4.5 cm. de altura; se empleó una celdilla de vidrio para medidas en luz visible y una de cuarzo para el ultravioleta. Se eliminan los efectos de absorción por el agua y la celdilla tomando transmitancia unidad a cada longitud de onda para el sistema celdilla-agua; así, cualquier variación en la transmitancia de la suspensión se deberá a las partículas y no al medio o a la celdilla.

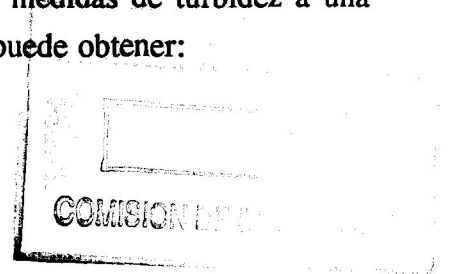
La medida de transmitancia  $T=I/I_0$  está relacionada con la sección eficaz  $C_{ext}$  ( $C_{dis}$  si la suspensión no es absorbente; esto se da cuando la parte imaginaria del índice de refracción de la partícula es nula) y la turbidez específica por:

$$T = \exp(-NC_{ext}l) = \exp(-\tau l) \quad (\text{IV.2})$$

Puesto que la fracción de volumen de la suspensión  $\phi$  es igual a  $Nv$ , donde  $v$  es el volumen de la partícula, la transmitancia se relaciona con la turbidez específica como:

$$\tau = -\frac{1}{l} \ln T \quad \frac{\tau}{\phi} = -\frac{1}{\phi l} \ln T \quad (\text{IV.3})$$

El procedimiento seguido consiste en normalizar las medidas de turbidez a una longitud de onda  $\lambda_0$ , esto es  $\tau(\lambda_0)/\phi = 1$ . De ese modo se puede obtener:



$$\frac{\tau(\lambda)}{\tau(\lambda_0)} = \frac{\ln T(\lambda)}{\ln T(\lambda_0)} \quad (\text{IV.4})$$

Esto nos da un barrido espectral  $\tau(\lambda)$  cuyos datos no dependen ni de la longitud  $l$  atravesada por la luz ni de la fracción de volumen  $\phi$  (supuesto que  $\phi$  es lo bastante pequeña para despreciar efectos de dispersión múltiple).

De lo visto, puede deducirse que las determinaciones de tamaño de partícula mediante medida de turbidez son atractivas por un conjunto de razones: a) se obtienen directamente valores absolutos del tamaño, sin necesidad de calibración o constantes del aparato; b) la turbidez específica es una función monótona del diámetro en un amplio intervalo de tamaños coloidales (50 nm a más de 1  $\mu\text{m}$ , si se usa luz visible); c) las medidas de turbidez son comparativamente simples desde el punto de vista experimental.

Este último punto requiere un poco de atención. Se requieren algunas precauciones, si se desea obtener datos realmente significativos de turbidez. Heller y Tabibian (1957) citaron algunas fuentes de error:

a) *Luz dispersada lateralmente.* Puede llegar al detector luz dispersada por las partículas, que salga de la célula de medida y sea detectada por reflexión difusa en las paredes del soporte de la célula. Se evita si éste está pintado de negro mate, lo cual se da en nuestro espectrofotómetro.

b) *Efecto corona.* Como se ve en la figura 9, la luz recibida por el detector incluye, en ausencia del diafragma D, tres componentes: i) la porción más importante del

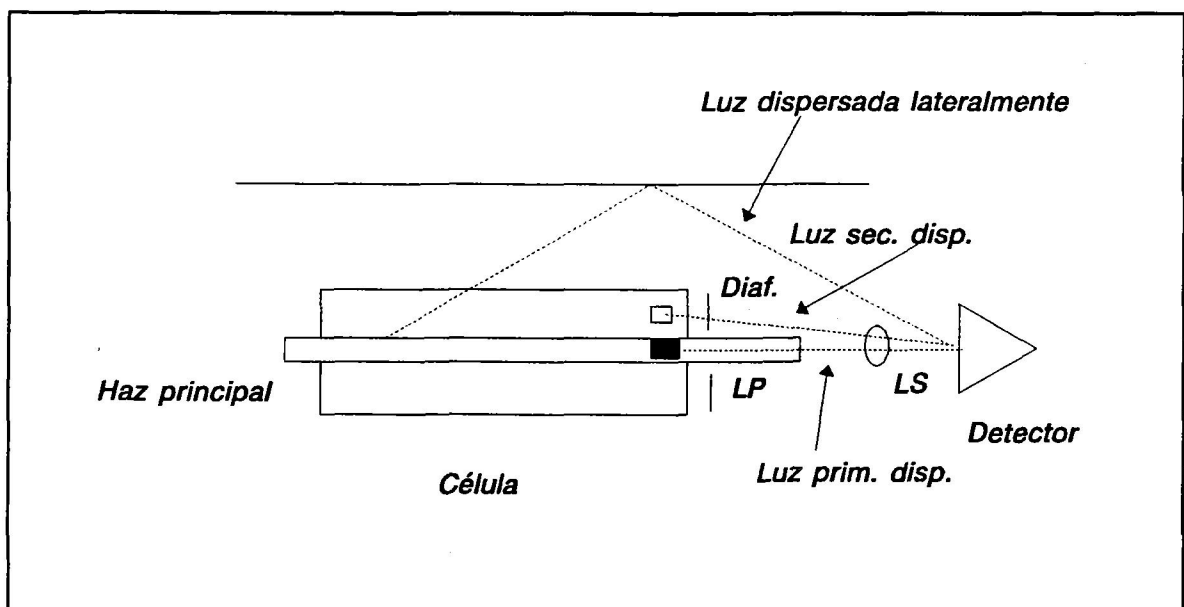


Fig. 9. Fuentes de error en medidas de turbidez.

flujo luminoso se deberá al haz primario, ii) la radiación dispersada, LS, se superpone y es adyacente a LP. LS consta de 1) luz primaria dispersada, es decir luz procedente del haz primario tras ser dispersada hacia adelante por las partículas; 2) luz secundaria dispersada, que se origina en aquellas zonas de la célula no atravesadas por el haz primario. Ambas componentes son fuentes de error; para evitarlas, el diafragma debe ser lo más parecido posible al tamaño del haz incidente. En el espectrofotómetro usado en este trabajo, el haz mide  $1 \times 2 \text{ mm}^2$  y la salida es  $2 \times 5 \text{ mm}^2$  aproximadamente, por lo que no se puso el diafragma adicional.

### 3.2. Espectroscopio PCS

Para las medidas mediante espectroscopía de correlación de fotones (PCS) se empleó un aparato Malvern 4700 (Malvern Instruments) dotado, a lo largo de períodos distintos de tiempo, de dos fuentes de luz láser:

- Un láser de Helio-Neón de 5 mW modelo 05 LLP 851 (Melles Griot) con  $\lambda = 623.8 \text{ nm}$ . y polarización paralela al plano de dispersión.

- Un láser de Argón de 75 mW modelo 2213 (Cyronics) a  $\lambda = 488 \text{ nm}$ . y polarización perpendicular al plano de dispersión. Este láser, por su elevada potencia, dispone de su propio ventilador de refrigeración, así como un sistema de seguridad contra sobrecalentamientos ("interlocks") y estabilizadores de control para mantener la potencia de salida dentro de un margen de fluctuación del 1%

El correlador es un sistema de 8 bits, con 64 canales disponibles para la medición de la función de autocorrelación. Los canales miden el número de fotones que llegan al fotomultiplicador en un instante  $t$  dado. El  $k$ -ésimo canal almacena el valor de la función de autocorrelación  $g(k\tau) = \langle n(t)n(t+k\tau) \rangle / \langle n(t) \rangle^2$ , donde  $\tau$  es el tiempo fundamental de muestreo.

Los canales se pueden disponer en serie y en paralelo. En el modo serie se establecen los canales de manera que miden la función de autocorrelación (f.a.c.) para tiempos de correlación  $\tau, 2\tau \dots 64\tau$ . En el modo paralelo, los 64 canales se dividen en cuatro sub-correladores de 16 canales cada uno, que sondan la f.a.c. a tiempos  $k^n\tau, 2k^n\tau \dots 16k^n\tau$  ( $n=0, 1, 2, 3$  para los cuatro sub-correladores). El parámetro  $k$  se denomina factor de dilación y suele establecerse por omisión igual a 4. Así, los canales del correlador en el modo paralelo abarcan tiempos de muestreo entre  $\tau$  y  $1024\tau$  de tal manera que, si  $\Gamma$  es la constante de decaimiento típica de la suspensión, se tenga  $\Gamma\tau_{max} = 1024\Gamma\tau \approx 1$ , en consonancia con p. ej. Brown et al (1975). Para una partícula esférica

$$\Gamma = \frac{k_b T}{6\pi\eta_0 R} k^2 \quad (\text{IV.5})$$

donde  $k$  es el vector de dispersión,  $k_b$  la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura absoluta,  $\eta$  la viscosidad y  $R$  el radio de la partícula. Para valores típicos ( $T=298$  K,  $\lambda=488$  nm,  $\theta=90^\circ$ ) se tiene  $\Gamma(\text{Hz}) \approx 150000/R(\text{nm})$ , lo que en modo paralelo implica  $\tau(\mu\text{s}) \approx 0.007 R(\text{nm})$ . El soporte lógico calcula el valor de  $\tau$ , bien solicitando un valor de  $R$  aproximando, bien comprobando la muestra automáticamente. Suele ser preferible trabajar en modo paralelo por la mejor cobertura de tiempos de muestreo cortos, por lo que se ha empleado sistemáticamente (figura 10).

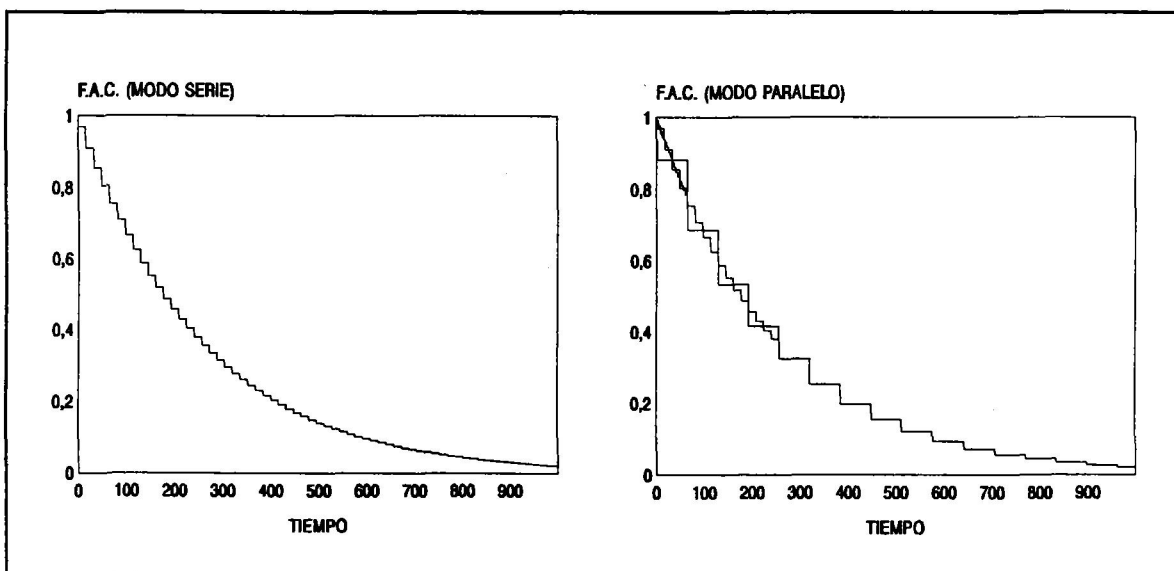


Fig. 10. Muestreo de la f.a.c. en modos serie y paralelo, con la condición  $\Gamma\tau_{max} = \Gamma \cdot 1024\tau = 4$ . El tiempo está expresado en múltiplos de  $\tau$ .

El soporte lógico Automeasure solicita datos de entrada sobre índice de refracción (si se quiere calcular las distribuciones de masa y de volumen a partir de la distribución de intensidad), temperatura, viscosidad (normalmente se calcula de modo automático para la temperatura, Lettieri y Hembree 1988), ángulo de dispersión (variable entre  $10^\circ$  y  $140^\circ$  (gracias al brazo rotatorio que aloja el fotomultiplicador), duración del experimento, número de medidas y opciones de almacenamiento de datos en disquete.

### 3.3. PCS en modo $I(\theta)$ .

Las medidas de intensidad en función del ángulo se obtuvieron por medio del fotomultiplicador, que indicaba el número de fotocuentas por segundo (es preciso

multiplicar las medidas obtenidas por un factor  $\text{sen}\theta$  para compensar la variación del volumen iluminado con el ángulo de dispersión). Puesto que experimentalmente lo que se mide es la cantidad de luz emitida por el sistema a un ángulo dado (ya sea como flujo luminoso, fotocuentas, etc.), solamente tenemos acceso directo al primer parámetro de Stokes  $I$ . Si cambiamos de forma controlada la matriz de Stokes de la luz dispersada (mediante una adecuada inserción de polarizadores, láminas de cuarto de onda u otros elementos ópticos conocidos) pueden conocerse los otros tres parámetros. Esto nos da, en los casos más favorables, cuatro ecuaciones para obtener seis elementos de matriz, claramente insuficiente. Pueden obtenerse datos adicionales variando también los parámetros de Stokes de la luz incidente.

Veamos primero cómo pueden obtenerse todos los parámetros de Stokes ( $I, Q, U, V$ ) de un haz de luz. Para ello emplearemos dos tipos de sistemas ópticos: 1) polarizadores, que transforman un haz de luz arbitrario en luz polarizada lineal, 2) retardadores, que producen un haz de luz formado por dos componentes que vibran en direcciones perpendiculares, desfasadas en una cantidad  $\delta$ . Puede demostrarse mediante un razonamiento sencillo, aunque elaborado, que la matriz de Müller para un polarizador lineal cuyo eje de transmisión forma un ángulo  $\alpha$  con el plano de dispersión es:

$$P_{\alpha} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & c & s & 0 \\ c & c^2 & cs & 0 \\ s & cs & s^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{IV.6})$$

donde  $c = \cos 2\alpha$ ,  $s = \text{sen} 2\alpha$  (Casas 1985). A su vez un retardador viene caracterizado por dos parámetros:  $\delta$ , que es el desfase entre las dos componentes de la luz transmitida y  $\alpha$ , ángulo que forma el plano de visión con el llamado eje óptico del retardador, (un retardador no ejerce ninguna acción sobre un haz de luz polarizada plana con el vector eléctrico paralelo al eje óptico). Cuando  $\delta = \pi/2$ , el retardador recibe el nombre de lámina de cuarto de onda. Una lámina de cuarto de onda dada por un ángulo  $\alpha$  tiene una matriz igual a:

$$P_{\lambda/4}(\alpha) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & c & cs & -s \\ 0 & cs & s^2 & c \\ 0 & s & -c & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{IV.7})$$



con  $c = \cos 2\alpha$ ,  $s = \sin 2\alpha$ . Para determinar experimentalmente los tres primeros parámetros de Stokes, haremos atravesar la luz por un polarizador que forme un ángulo  $\alpha$  con la horizontal. La luz emergente vendrá dada por:

$$I' = P_{\alpha} \cdot I = \begin{pmatrix} 1 & c & s & 0 \\ c & c^2 & cs & 0 \\ s & cs & s^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} I \\ Q \\ U \\ V \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} I + Qc + Us \\ Ic + Qc^2 + Ucs \\ Is + Qcs + Us^2 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{IV.8})$$

La intensidad total, que es la magnitud medible, tiene la forma  $i_m = (I + Q\cos 2\alpha + U\sin 2\alpha)$ . Cuando hacemos  $\alpha = 0, \pi/4, \pi/2$  se obtiene:

- a)  $2i_m(0) = I + Q$
- b)  $2i_m(\pi/4) = I + U$
- c)  $2i_m(\pi/2) = I - Q$

lo que nos permite obtener tres parámetros de Stokes. Para obtener el último, colocaremos una lámina de cuarto de onda con su eje óptico formando un ángulo de  $\pi/2$  con el plano de visión, y a continuación un polarizador lineal con su línea de transmisión en un ángulo de  $\pi/4$  con el mismo plano. Así, se obtiene:

$$I' = P_{\pi/4} \cdot P_{\lambda/4} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I \\ Q \\ U \\ V \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} I + V \\ 0 \\ I + V \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{IV.9})$$

con lo que obtenemos el último parámetro de Stokes.

Los experimentos efectuados con un único tipo de luz solamente nos darán información sobre unos pocos elementos de la matriz de Müller. Se hace necesario manipular la luz incidente con objeto de que la luz dispersada dependa de otros elementos de matriz de Müller. Para ello, se tomarán inicialmente haces de luz monocromática polarizada perpendicularmente al plano de dispersión y se efectuarán medidas insertando los siguientes elementos entre el haz de luz incidente y la suspensión:

- 1) *Sistema sin elementos ópticos.* En ese caso, un haz de luz polarizada lineal perpendicularmente al plano de dispersión dará una matriz de Stokes con elementos  $(F_{11} - F_{12}, F_{12} - F_{22}, 0, 0)$  a la salida de la suspensión. En efecto:

$$F \cdot I_{inc} = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & 0 & 0 \\ F_{12} & F_{22} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & F_{33} & F_{34} \\ 0 & 0 & -F_{34} & F_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_{11} - F_{12} \\ F_{12} - F_{22} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{IV.10})$$

2) *Polarizador lineal con el eje de transmisión a un ángulo de  $\pi/4$  respecto al plano de dispersión.* En este caso la luz que incidirá sobre la suspensión será del tipo polarizada plana con su eje de vibración asimismo a  $\pi/4$  respecto del plano:

$$P_{\pi/4} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{IV.11})$$

Al multiplicar esta matriz de Stokes por la matriz de Müller F que representa la suspensión, se obtiene un haz de luz emergente con parámetros  $(F_{11}, F_{12}, F_{33}, -F_{34})/2$

3) *Lámina de cuarto de onda con el eje óptico formando un ángulo de  $\pi/4$  con el plano.* Esto da luz del tipo:

$$P_{\lambda/4}(\pi/4) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} \quad (\text{IV.12})$$

que representa luz polarizada circular levógira. Una vez atravesada la suspensión, se convierte en luz con parámetros  $(F_{11}, F_{12}, -F_{34}, -F_{44})$ .

La combinación de las distintas formas de luz incidente (1,2,3) nos da ecuaciones donde aparecen los siguientes elementos de la matriz de dispersión F:

	$F_{11}$	$F_{12}$	$F_{22}$	$F_{33}$	$F_{34}$	$F_{44}$
1)	X	X	X			
2)	X	X		X	X	
3)	X	X			X	X

Tenemos entonces tres situaciones de luz incidente: 1) sin elementos ópticos (polarizada lineal perpendicular al plano de dispersión o de visión), 2) polarizada lineal a  $\pi/4$ , 3) polarizada circular levógira. A la salida, se disponen cuatro elementos de análisis: a) polarizador lineal paralelo, b) polarizador lineal perpendicular, c) polarizador lineal en diagonal ( $\alpha = \pi/4$ ), d) lámina de  $\lambda/4$  ( $\alpha = \pi/2$ ) mas polarizador lineal en diagonal ( $\alpha = \pi/4$ ). Ello da un total de  $3 \cdot 4 = 12$  medidas de intensidad  $i_{1a}, \dots, i_{3d}$  que, salvo una constante multiplicativa común, son iguales a los siguientes elementos de Müller:

$$i_{xy} = \text{cte}^* \quad (x=1,2,3 \quad y=a,b,c,d)$$

	(1)	(2)	(3)
a)	$\frac{1}{2}(F_{11} - F_{22})$	$\frac{1}{4}(F_{11} + F_{12})$	$\frac{1}{2}(F_{11} + F_{12})$
b)	$\frac{1}{2}(F_{11} - 2F_{12} + F_{22})$	$\frac{1}{4}(F_{11} - F_{12})$	$\frac{1}{2}(F_{11} - F_{12})$
c)	$\frac{1}{2}(F_{11} - F_{12})$	$\frac{1}{4}(F_{11} + F_{33})$	$\frac{1}{2}(F_{11} - F_{34})$
d)	$\frac{1}{2}(F_{11} - F_{12})$	$\frac{1}{4}(F_{11} - F_{34})$	$\frac{1}{2}(F_{11} - F_{44})$

Esto nos da un total de doce ecuaciones para seis incógnitas, lo que en principio nos posibilita el obtener experimentalmente menos datos de los ofrecidos allí; esto simplificaría el montaje experimental y aceleraría la obtención de datos.

Como ejemplo, la matriz de Stokes correspondiente al elemento  $i_{2b}$  se hallaría con la combinación: luz polarizada perpendicular + polarizador oblicua + suspensión + polarizador perpendicular. En notación matricial, y cuidando de que el orden de las matrices sea el de la disposición de los elementos ópticos en sentido opuesto al de la luz incidente se tiene (ecs. II.13 y IV.7):

$$I_d = P_{\perp} \cdot F \cdot P_{\pi/4} \cdot I_i = \dots = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} F_{11} - F_{12} \\ -F_{11} + F_{12} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{IV.13})$$

El primer elemento de Stokes nos da la intensidad medida por el detector, esto es,  $i_{2b} = \frac{1}{4}(F_{11} - F_{12})$ .

En la práctica, los elementos ópticos no son perfectos: los polarizadores transmiten cierta pequeña cantidad de luz perpendicularmente al eje de transmisión, y tanto éstos como las láminas de cuarto de onda provocan cierta absorción del haz de luz. En tal caso

podemos suponer que las matrices de Müller que representa polarizadores y láminas de cuarto de onda vienen multiplicadas por constantes que representan la transmisión imperfecta. Así, las tres situaciones de entrada son:

- 1) Ningún elemento (1,-1,0,0)
- 2) Polarizador ( $\alpha = \pi/4$ ) (1,0,1,0)\*P<sub>1</sub>/2
- 3) Lámina  $\lambda/4$  ( $\alpha = \pi/4$ ) (1,0,0,-1)\*L<sub>1</sub>

con P<sub>1</sub>, L<sub>1</sub>=1 para un elemento óptico perfecto y < 1 para un caso real. Los elementos de análisis a la salida vendrán dados por matrices de Müller con constantes análogas P<sub>2</sub>, L<sub>2</sub> para polarizador y lámina de  $\lambda/4$ , respectivamente. Las intensidades de luz i<sub>1a</sub>,...i<sub>3d</sub> obtenidas así nos darán la siguiente información:

$i_{xy} = \text{cte}^*$                       (x=1,2,3      y=a,b,c,d)

	(1)	(2)	(3)
a)	$\frac{1}{2}P_2(F_{11}-F_{22})$	$\frac{1}{4}P_1P_2(F_{11}+F_{12})$	$\frac{1}{2}P_2L_1(F_{11}+F_{12})$
b)	$\frac{1}{2}P_2(F_{11}-2F_{12}+F_{22})$	$\frac{1}{4}P_1P_2(F_{11}-F_{12})$	$\frac{1}{2}P_2L_1(F_{11}-F_{12})$
c)	$\frac{1}{2}P_2(F_{11}-F_{12})$	$\frac{1}{4}P_1P_2(F_{11}+F_{33})$	$\frac{1}{2}P_2L_1(F_{11}-F_{34})$
d)	$\frac{1}{2}P_2L_2(F_{11}-F_{12})$	$\frac{1}{4}P_1P_2L_2(F_{11}-F_{34})$	$\frac{1}{2}P_2L_1L_2(F_{11}-F_{44})$

Resulta práctica normal normalizar los elementos F<sub>ij</sub> respecto a F<sub>11</sub>, esto es, estamos interesados en determinar los cocientes F<sub>ij</sub>/F<sub>11</sub>. Puede comprobarse que, tras una cuidadosa combinación de las intensidades i<sub>xy</sub> (medidas en unidades arbitrarias), tales cocientes tienen la siguiente forma:

$$\frac{F_{22}}{F_{11}} = \frac{(i_{3a} - i_{3b})i_{1c} - 2i_{3b}i_{1a}}{(i_{3a} + i_{3b})i_{1c}} \tag{IV.14}$$

$$\frac{F_{33}}{F_{11}} = \frac{2 \cdot i_{2c}}{i_{2a} + i_{2b}} - 1 \tag{IV.15}$$

$$\frac{F_{44}}{F_{11}} = 1 - \frac{2i_{3c}i_{3d}(i_{2a} + i_{2b})}{i_{2d}(i_{3a} + i_{3b})^2} \quad (\text{IV.16})$$

$$\frac{F_{12}}{F_{11}} = \frac{i_{3a} - i_{3b}}{i_{3a} + i_{3b}} = \frac{i_{2a} - i_{2b}}{i_{2a} + i_{2b}} \quad (\text{IV.17})$$

$$\frac{F_{34}}{F_{11}} = \frac{2 \cdot i_{3c}}{i_{3a} + i_{3b}} - 1 \quad (\text{IV.18})$$

La medición de  $F_{12}/F_{11}$  de dos maneras distintas nos permite calibrar la bondad de los datos medidos con los haces incidentes lineal-oblicuo y circular. Ambas maneras darán resultados distintos, por ejemplo, en el caso de que las partículas no estén orientadas al azar.

El sistema Malvern 4700 no está diseñado para una posible inserción de elementos ópticos; de hecho, los tramos de propagación de luz donde pueden insertarse dichos elementos son de una longitud restringida (3 mm. a la entrada de la suspensión dispersora y 10 mm. a la salida). La introducción de láminas retardadoras de  $\lambda/4$  no resultaba factible debido a la precisión requerida en su orientación; por dicho motivo se trabajó con láminas polarizadoras a entrada y salida con distintas orientaciones, como se describirá en el capítulo siguiente.

### Referencias.

G.H. Bogush, M.A. Tracy y C.F. Zukoski IV (1988): "Preparation of monodisperse silica particles: control of size and mass fraction." J. Non-Crist. Sol. 104, 95-106.

J.C. Brown, P.N. Pusey y R. Dietz (1975): "Photon correlation study of polydisperse samples of polystyrene in cyclohexane." J. Chem. Phys. 62, 1136-1144.

J. Casas (1985): "Optica." Cooperativa de Artes Gráficas, Zaragoza.

F. Carrique (1993): "Análisis de la conductividad y propiedades dieléctricas de

suspensiones coloidales. Comparación entre resultados experimentales y predicciones teóricas." Tesis Doctoral, Universidad de Granada.

D.E. Dunstan: "Electrophoretic mobility and dielectric response measurements of colloidal hematite." *J. Coll. Int. Sci.* 163, 255-258.

J.W. Goodwin, J. Hearn, C.C. Ho y R.H. Ottewill (1973): "Studies on the preparation and characterization of polystyrene latexes." *Brit. Polym. J.* 5, 347-353.

W. Heller y R.M. Tabibian (1957): "Experimental investigations on the light scattering of colloidal spheres. II. Sources of error in turbidity measurements." *J. Coll. Sci.* 12, 25-39.

R.K. Iler (1973): "Colloidal silica," en *Surface and Colloid Science* (E. Matijevic. Ed.). Wiley & Sons, Nueva York.

J. Kijlstra, H.P. van Leeuwen y J. Lyklema (1992): "Effects of surface conduction on the electrokinetic properties of colloids." *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88, 3441-3449.

M. Kosmulski y E. Matijevic (1991): "Microelectrophoresis of silica in mixed solvents of low dielectric constant." *Langmuir* 7, 2066-2071.

M. Kosmulski y E. Matijevic (1992): " $\zeta$ -potential of silica in water-alcohol mixtures." *Langmuir* 8, 1060-1064.

A. van der Linde y B.J. Bijsterbosch (1990): "Does the maximum in zeta potential of monodisperse polystyrene particles really exist? An electrokinetic study." *Croat. Chim. Acta* 63, 455-465.

T.R. Lettieri y G.G. Hembree (1988): "Dimensional calibration of the NBS 0.3- $\mu\text{m}$ -diameter particle-sizing standard." *J. Coll. Int. Sci.* 127, 566-572 (1988).

T.R. Lettieri, A.W. Hartman, G.G. Hembree y E. Marx (1991): "Certification of SRM 1960: nominal 10  $\mu\text{m}$  diameter polystyrene spheres ("space beads")." *J. Res. natl. Inst. Stand. Technol.* 96, 669-691.

E. Matijevic y P. Scheiner (1978): "Ferric hydrous oxide sols. III. Preparation of uniform particles by hydrolysis of Fe(III)-chloride, -nitrate and -perchlorate solutions." J. Coll. Int. Sci. 63, 509-524.

M.P. Morales, T. González-Carreño y C.J. Serna (1992): "The formatio of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monodispersed particles in solution." J. Mater. Res. 7, 2538-2545.

M. Ozaki, S. Kratochvil y E. Matijevic (1984): "Formation of monodisperse spindle-type hematite particles." J. Coll. Int. Sci. 102, 146-151.

W. Stöber, A. Fink y E. Bohn (1968): "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range." J. Coll. Int. Sci. 26, 62-69.

R. Sugimoto, A. Muramatsu, K. Sakata y D. Shindo (1993): "Characterization of hematite particles of different shapes." J Coll. Int. Sci. 158, 420-428.

## V. RESULTADOS Y DISCUSION.

### 1. Introducción.

Como ya hemos mencionado en esta Memoria, los sistemas heterogéneos formados por pequeñas partículas difusoras en un medio homogéneo están presentes en muy diversos campos de la Naturaleza, desde la niebla hasta el polvo interestelar, y otras veces son la consecuencia (deseada o no) de la actividad humana en una variedad aún mayor de aspectos (mencionemos, por ejemplo, el humo procedente de la industria, o las suspensiones coloidales). En muchos de estos ejemplos, las técnicas relacionadas con la dispersión de luz constituyen el camino más fácil (y a veces el más útil) de investigación de estas partículas. De lo que llevamos dicho en capítulos anteriores, las observaciones sólo serán interpretables de modo razonablemente riguroso si las partículas no están formando estructuras y el fenómeno de dispersión múltiple se puede considerar ausente.

Las medidas de dispersión de luz en sus diversas modalidades son especialmente útiles en tres casos:

a) *Cuando el tamaño de partícula es del orden de la longitud de onda de la luz (visible) utilizada.* Como ya sabemos, para partículas mucho menores o mucho mayores las técnicas de dispersión son menos efectivas, ya que la luz dispersada contiene entonces poca información sobre las características de las partículas.

b) *Cuando no se tiene acceso directo y fácil a las partículas.* Este es el caso de los sistemas (aerosoles) de interés en Astrofísica y Física de la atmósfera. Todos los datos observacionales sobre sistemas tales como el polvo interestelar o las atmósferas planetarias son resultados de medidas de extinción y dispersión por esos sistemas. Por esta razón, la Astrofísica ha sido una de las ciencias más interesadas en el cálculo preciso de las propiedades de dispersión por conjuntos de partículas.



c) *En el caso en que estas técnicas se consideren como métodos de rutina en el laboratorio*, lo que los procedimientos y dispositivos recientes permiten. Así, por ejemplo, el color de una suspensión coloidal en la industria química puede ser una comprobación muy sensible sobre el tamaño de partícula deseado en el producto final. Otras comprobaciones, tales como la dispersión despolarizada, o las determinaciones intensidad-ángulo, son aún más sensibles y precisas, y pueden hacerse rutinarias una vez se introduzcan los cálculos adecuados en los programas de control de los dispositivos utilizados.

Los datos y procedimientos de cálculo descritos en este trabajo podrían muy bien ser útiles, en mayor o menor medida, en los tres casos mencionados, como mostraremos en el presente capítulo, pero nos referiremos esencialmente a dos campos de aplicación: i) determinación de tamaños en suspensiones coloidales y comparación entre resultados obtenidos por las distintas técnicas; ii) aplicación a algunos problemas relacionados con la Física de las atmósferas planetarias. En el primer caso, dispondremos de nuestros propios resultados experimentales, con sistemas coloidales formados por partículas tanto esféricas como no esféricas. Para el segundo de los campos mencionados se utilizarán conjuntos de datos experimentales obtenidos de la bibliografía.

Esos dos campos constituyen los dos grandes apartados en que se ha dividido este capítulo. En el primer apartado, el análisis se llevará a cabo por sistemas (látex de poliestireno, suspensiones de esferas de sílice, suspensiones de partículas no esféricas de hematita) y, dentro de cada tipo de sistema, se analizarán los resultados obtenidos mediante las distintas técnicas, llevándose a cabo finalmente la comparación entre ellas.

## **2. Determinación de tamaños de partícula en suspensiones coloidales.**

### **2.1. Introducción.**

Describiremos en este apartado los resultados experimentales obtenidos al aplicar las técnicas descritas en capítulos anteriores a suspensiones coloidales constituidas por partículas de muy distinta naturaleza. A partir de estos datos, se obtendrá la distribución de tamaños que mejor ajusta el comportamiento experimental y, finalmente, se compararán todos los tipos de resultados entre sí y con la observación directa de las partículas mediante microscopía electrónica. El conjunto de este apartado se estructurará en función

de la naturaleza de las partículas utilizadas: látex de poliestireno (partículas esféricas), esferas de sílice (de diferente tamaño medio) y partículas elipsoidales de hematita (con distinto tamaño medio y excentricidad). Para cada tipo de partículas se analizarán resultados de dispersión clásica de luz (intensidad-ángulo para luz incidente linealmente polarizada, dispersión despolarizada, turbidez-longitud de onda) y dispersión casielástica de luz láser (PCS, a uno o varios ángulos).

Como se sabe, la mayoría de los trabajos pioneros sobre dispersión de luz tenían como principal objetivo la verificación de la teoría de Mie (Kerker 1969), estableciendo la posible concordancia entre resultados teóricos y observaciones experimentales. Sin embargo, y teniendo en cuenta que la teoría se sustenta sobre bases tan sólidas como las leyes de Maxwell, desde la década de los sesenta el establecimiento de esa concordancia no sólo constituye un test de la teoría sino, sobre todo y más importante, puede servir para confirmar suposiciones sobre la naturaleza física de las partículas que producen la difusión, en particular el tamaño, geometría y propiedades ópticas de las partículas difusoras. Este es nuestro objetivo esencial.

Por lo que se refiere a las propiedades ópticas de las partículas, en este trabajo se considerarán conocidas a partir de la bibliografía. Debe recordarse que las partes real e imaginaria del índice de refracción absoluto  $N=n+ik$  no son directamente medibles, sino que han de inferirse a partir de otras magnitudes determinables experimentalmente (tales como coeficientes de reflexión y transmisión, reflectancias y transmitancias, ángulos de refracción). Con objeto de evitar esta particularidad no hemos intentado en este trabajo estimar  $n$  y  $k$  de las partículas utilizadas; los datos empleados y las fuentes bibliográficas se esquematizan en la Tabla 1. No debe olvidarse que existen diversas convenciones para el índice de refracción; otros autores lo indican como  $N=n(1+ik)$ , y en consecuencia  $m=n(1+ik)/n_m$ , donde  $n_m$  es el índice de refracción del medio solvente. El paso de un convenio a otro es sencillo, pero requiere atención constante.

Tabla 1. Índice de refracción absoluto  $N=n+ik$  de las partículas estudiadas.

MATERIAL	n(633nm)	n(488nm)	k(633nm)	k(488nm)	REF.
POLIESTIRENO	1.594	1.611	0	0	1,2
SILICE	1.458	1.458	0	0	3
HEMATITA	3.006	3.101	0.318	0.481	4,5

Ref. 1: Kerker 1969. Ref 2: Inagaki 1977. Ref 3: Bezot 1992. Ref 4: Kerker et al 1979. Ref 5: Hsu y Matijevic 1985

## 2.2. Determinación de tamaño del látex de poliestireno.

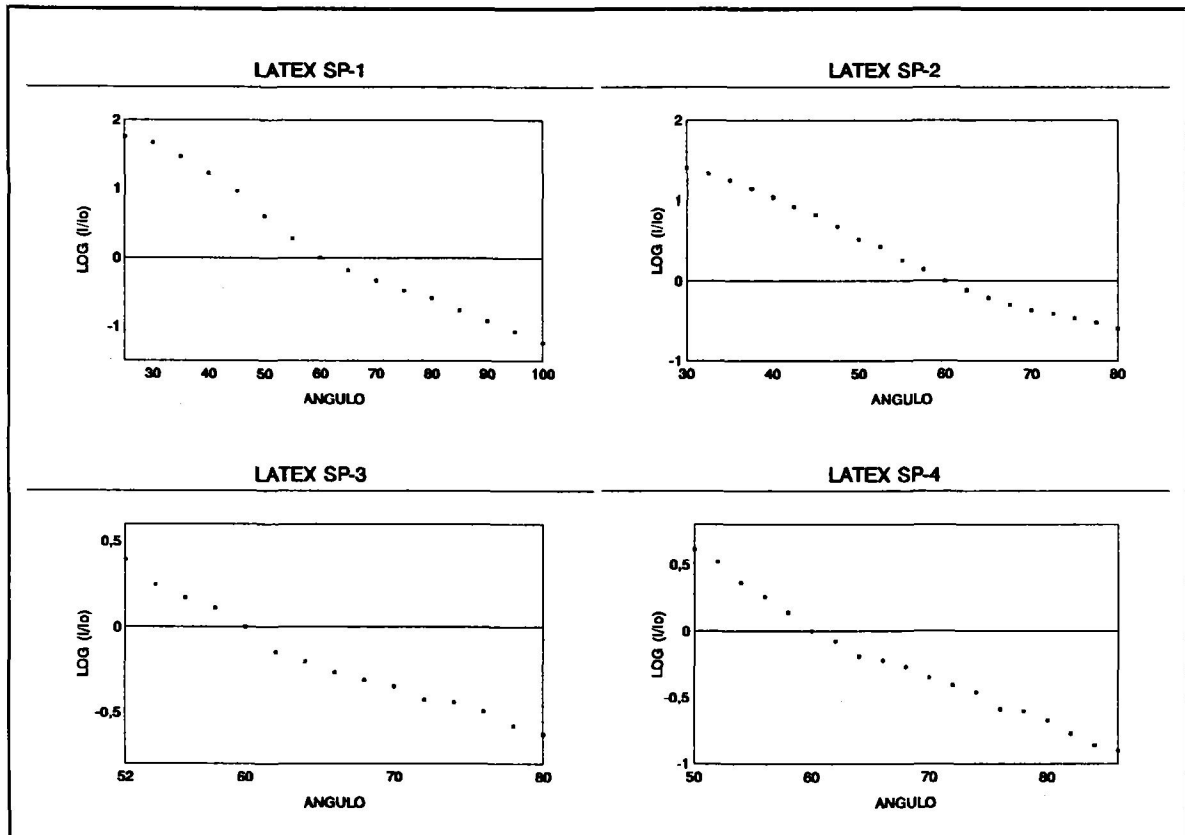
### a) Dispersión clásica de luz: variación angular de la intensidad dispersada.

La intensidad de la luz dispersada a un ángulo dado aumenta rápidamente con el tamaño de la partícula hasta un valor máximo cuando  $x \approx 2$  ( $d \approx 400$  nm para la longitud de onda del láser He-Ne), oscilando a continuación de manera muy compleja para tamaños mayores. Esto significa que, a menos que se sepa que las partículas son realmente menores que ese máximo (y aun entonces el procedimiento será dudoso), una sola medida de la intensidad difundida será insuficiente para determinar el tamaño de partícula (Kerker 1969, por ejemplo, discutió ya las limitaciones del análisis del tamaño de partícula en látexes de poliestireno a partir de una sola medida de intensidad difundida a  $90^\circ$ ).

Por otro lado, también hemos visto suficientemente a lo largo de esta memoria que, incluso para una esfera, el patrón de dispersión varía de manera en general bastante complicada con el ángulo de observación, y que el modo de variación es a su vez extremadamente sensible al parámetro de tamaño  $x$  y al índice de refracción relativo de las partículas. La variación de la intensidad  $I$  con el ángulo de dispersión  $\theta$  es tan particular de un sistema dado que ofrece enormes posibilidades de uso para la determinación del tamaño (Heller y Wallach 1963; Maron et al 1963; Heller y Wallach 1964; Dobbins y Jizmagian 1966), incluso para suspensiones que no son absolutamente monodispersas, como ocurre en la gran mayoría de los casos.

Puede ser de interés una última consideración antes de entrar en el detalle de los resultados experimentales: las medidas de intensidad dispersada  $I_d(\theta)$  suelen a menudo clasificarse en absolutas y relativas. En una medida absoluta se determinará el cociente  $I_d/I_i$  ( $I_i$ : intensidad incidente); por otro lado, en las medidas relativas lo que interesa es el cociente  $I_d(\theta)/I_d(\theta_{ref})$  entre irradiancia a cualquier ángulo e irradiancia a algún ángulo arbitrario de referencia. Este tipo de medidas es el más fácil de llevar a cabo, y es el que normalmente aparece en la bibliografía (Bohren y Huffman 1983). Piénsese que, aunque en principio las medidas absolutas son fáciles de realizar -bastaría con girar el detector desde  $0^\circ$  a  $\theta$  y medir  $I_d(\theta)$ - , debe tenerse en cuenta que  $I_i$  puede ser varios órdenes de magnitud mayor que  $I_d$ , y difícilmente se encontrará un detector con respuesta lineal en un intervalo tan amplio. Por ello en este trabajo utilizaremos medidas relativas.

Para la obtención de las medidas  $I_d$  vs.  $\theta$  con poliestireno, el látex concentrado se diluyó hasta fracciones de volumen  $\phi = 1.225 \times 10^{-5}$  (muestras SP-1, SP-2 y SP-3) y



Figs. 1 - 4. Datos experimentales intensidad - ángulo para suspensiones de poliestireno.

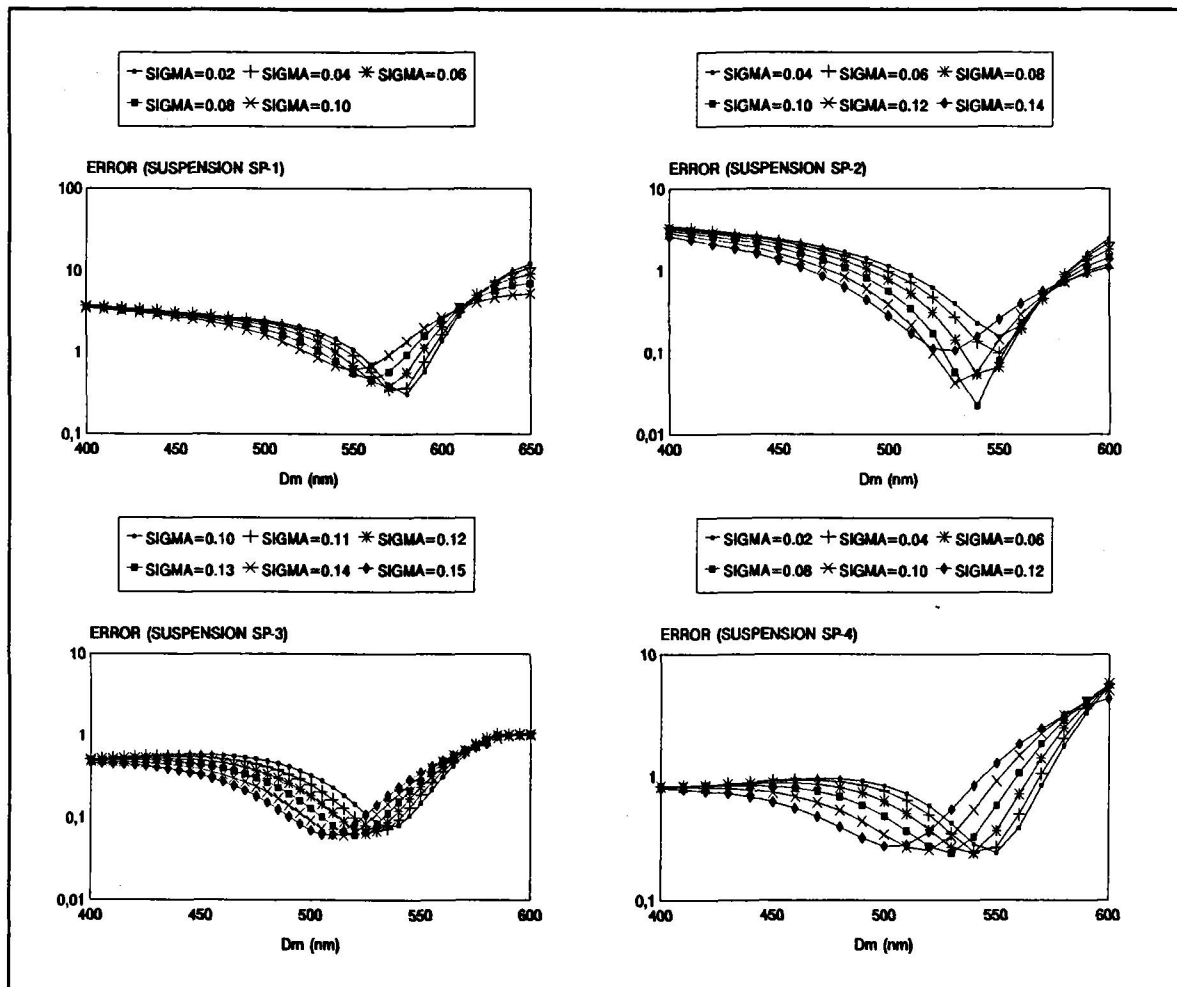
$\phi = 3.675 \times 10^{-6}$  (muestra SP-4), suficientemente baja como para que estemos seguros de la ausencia de dispersión múltiple. Los datos obtenidos para esas muestras se presentan en las figuras 1 - 4, que incluyen valores promedio de entre cinco y diez medidas realizadas de modo consecutivo. Nótese cómo, debido a la proximidad entre el tamaño medio de partícula ( $d_m = 607$  nm según los resultados obtenidos mediante microscopía electrónica) y la longitud de la radiación utilizada (633 nm en este caso), el patrón de variación de  $I_d$  con  $\theta$  (medidas normalizadas respecto a  $I_d(60^\circ)$ ) está poco estructurado, con ausencia de mínimos o máximos. Veremos, sin embargo, que aun en este caso el método es lo suficientemente sensible como para permitimos obtener una aproximación razonable al diámetro de partícula.

#### Obtención de la distribución de tamaños a partir de la teoría de Mie.

Nuestro primer enfoque será intentar reproducir los datos experimentales de  $I_d(\theta)/I_d(60^\circ)$  partiendo de que las partículas son esféricas, es decir, usando la teoría de Mie. El método de cálculo consistió en variar los parámetros  $d_m$  y  $\sigma_0$  de la distribución logarítmica de tamaños supuesta (la distribución tipo ZOLD descrita en las ecs. II.74 y II.79 - II.81), y calcular el espectro teórico  $i(\theta) = I_d(\theta)/I_d(60^\circ)$  para cada valor

experimental del ángulo. Se considera que la distribución que mejor representa los datos experimentales es la que minimiza el parámetro de error:

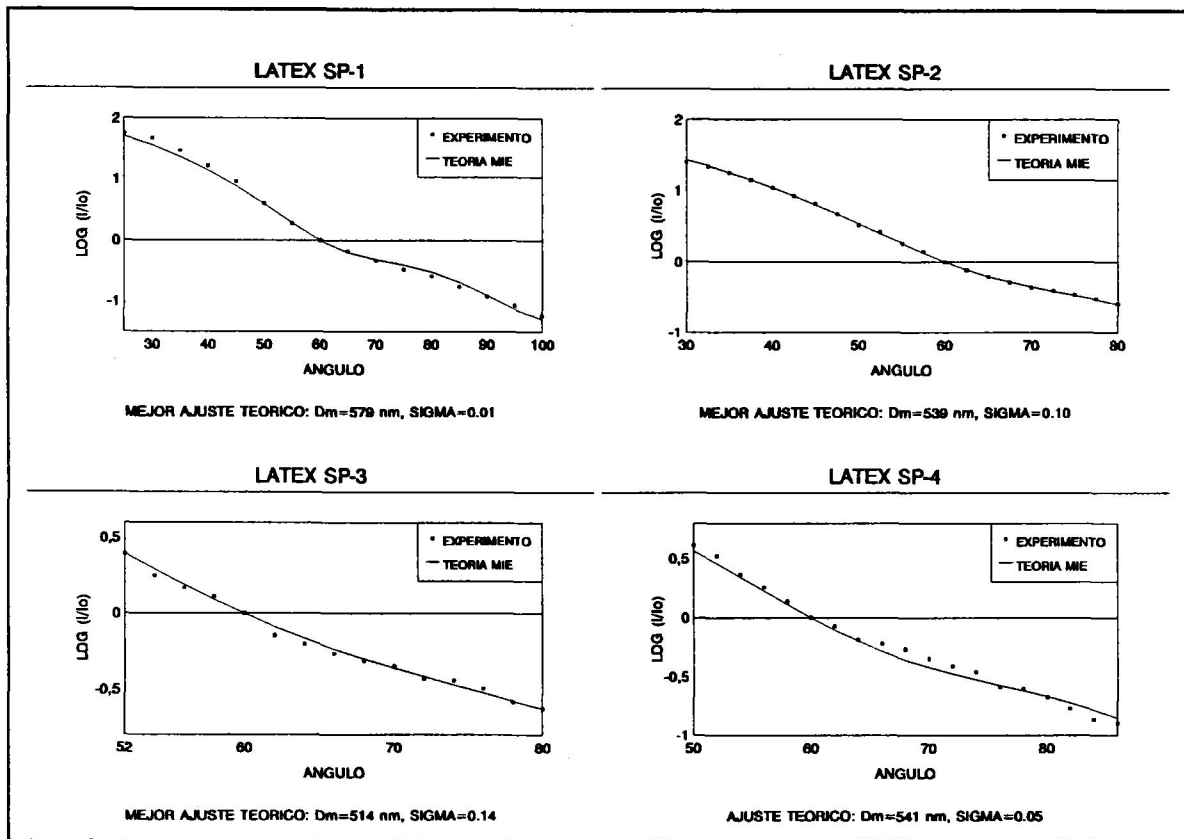
$$ERR = \sum_{k=1}^n \left[ \frac{i(\theta_k)_{exp} - i(\theta_k)_{calc}}{i(\theta_k)_{exp}} \right]^2 \tag{V.1}$$



Figs. 5 - 8. Variación del parámetro de error ERR para diversos valores de  $d_m$  y  $\sigma_0$  (suspensiones de poliestireno SP-1 a SP-4).

Las figuras 5 - 8 muestran los valores del parámetro ERR, en función del diámetro modal  $d_m$  para distintos valores de  $\sigma_0$ . Estos datos nos permiten afirmar que, en efecto, hay una única distribución ZOLD que minimiza ERR<sup>1</sup>. Conocidos los parámetros de la

<sup>1</sup>Es importante recordar que el tipo de distribución elegida -y la ZOLD es sólo una de las físicamente razonables- condiciona el valor de tamaño y anchura obtenidos. Este problema es imposible de obviar cuando la polidispersión no es estrictamente nula.



Figs. 9 - 12. Ajustes teóricos  $I - \theta$  para partículas de poliestireno mediante la teoría de Mie.

distribución y usando las ec II.67 y II.68, puede calcularse la variación teórica  $I_d(\theta)/I_d(60^\circ)$ ; los resultados se muestran, junto con los datos experimentales, en las figuras 9 - 12 para las cuatro muestras analizadas. Nótese el excelente acuerdo alcanzado entre ambos tipos de datos y cómo, en efecto, ha sido posible reproducir con gran precisión los resultados experimentales.

La confirmación de la bondad del ajuste puede venir de la comparación entre la distribución de tamaños encontrada para cada muestra y el histograma obtenido a partir de las fotografías de microscopio electrónico referidas en el cap IV. Para realizar dicha comparación se ha calculado  $p(d)$ , ec. II.74 y representado los resultados en porcentaje junto con el histograma en la figura 13; es claro que el acuerdo es razonablemente bueno. Debe únicamente añadirse que no hay evidencias de que el haz de electrones del microscopio electrónico afecte al tamaño de partícula de modo notable en el caso del poliestireno<sup>2</sup>; sólo Bradford y Vanderhoff (1955) encontraron un ligero aumento de tamaño si se mantenía una misma zona de la muestra bombardeada por el haz de electrones durante minutos. Al tomar las fotografías de microscopía electrónica siempre

<sup>2</sup>Esto no es siempre así; v. Delgado y Matijevic 1991.

procuramos que cada zona de la preparación se observase durante los pocos segundos de exposición necesarios para tomar la fotografía.

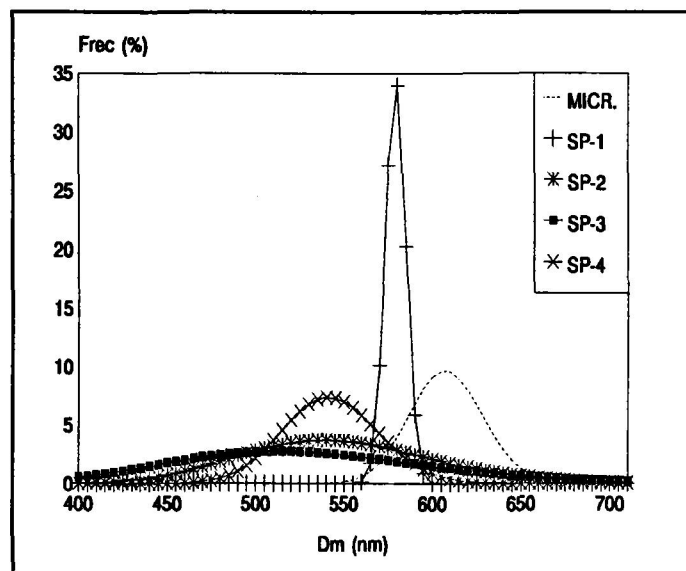
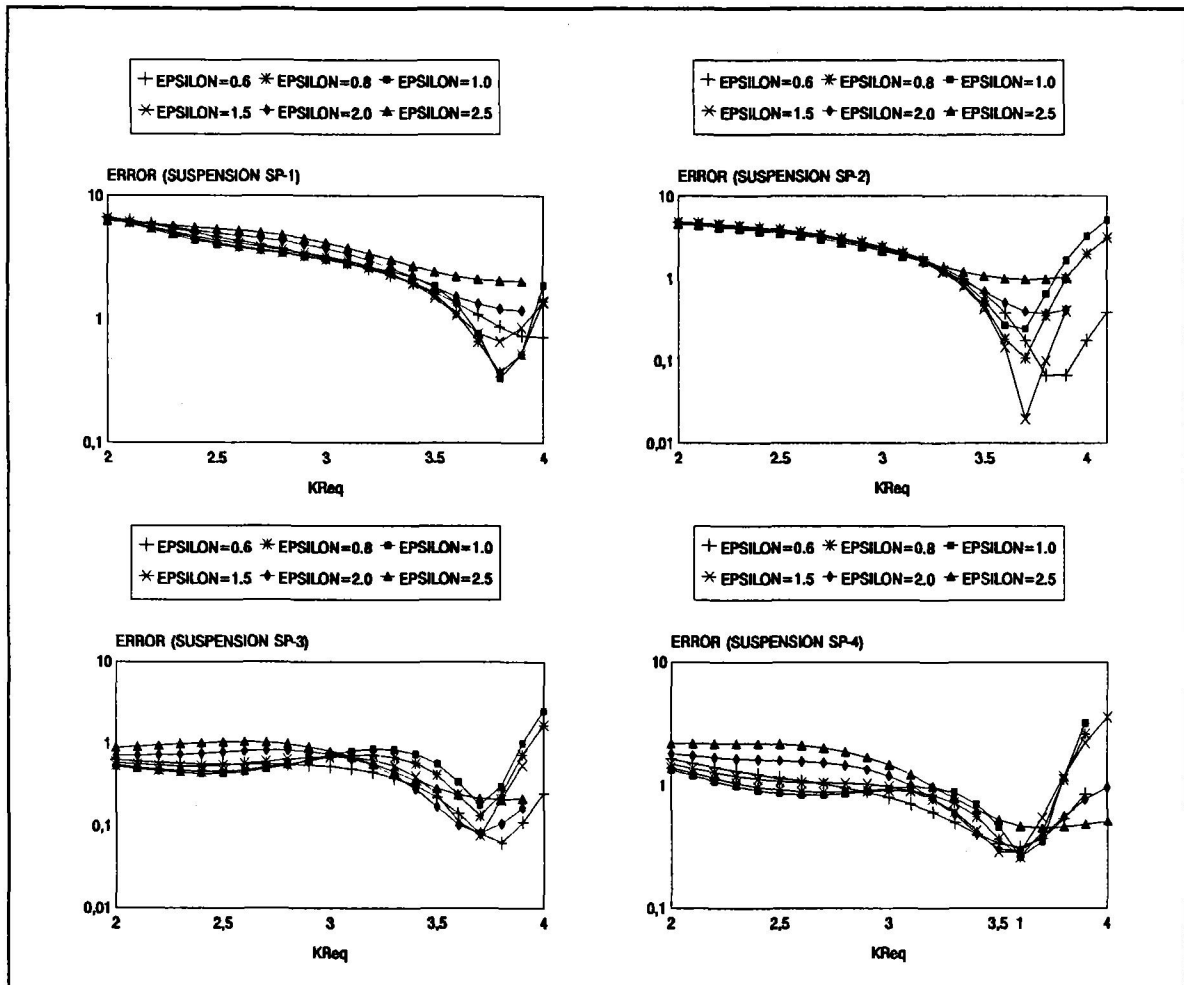


Fig. 13. Comparación de los ajustes mediante la teoría de Mie con los datos de microscopía.

#### Uso del formalismo de la matriz T. Estudio de la esfericidad.

Como ya se ha descrito en esta memoria, el formalismo de Mie puede generalizarse para contemplar partículas con geometría distinta a la esférica. Esto supone una enorme potencia de análisis, puesto que ni siquiera es necesario suponer que estemos estudiando la dispersión por esferas; la propia esfericidad de las partículas podría ser resultado del análisis de los datos experimentales de  $I_d(\theta)$ . El precio que se ha de pagar es doble: la potencia de cálculo requerida es considerablemente mayor que cuando se usa la teoría de Mie, y no cabe -salvo si se dispone de un supercomputador- plantearse el problema de la polidispersión.

El método seguido fue, pues, calcular teóricamente  $I_d(\theta)$  para los diferentes ángulos estudiados utilizando el formalismo descrito en el apartado II.5 y variando el diámetro de la esfera equivalente y la excentricidad  $\epsilon$  de las partículas hasta minimizar, como se describió anteriormente, el parámetro ERR. Las figuras 14 - 17 muestran la variación de ERR con los valores  $d_{eq}$  y  $\epsilon$  para las suspensiones SP-1 a SP-4. Los resultados se muestran en la Tabla 2; en ella puede observarse que de nuevo encontramos una aproximación muy razonable al diámetro medio de partícula encontrado por microscopía electrónica; la excentricidad resultó ser igual a la unidad (partículas esféricas) para dos de las muestras, y algo mayor para las otras dos. La ligera polidispersión del látex y la



Figs. 14 - 17. Variación del parámetro de error ERR para diversos valores de  $kr_{eq}$  y  $\epsilon$  (suspensiones de poliestireno SP-1 a SP-4), supuestas partículas elipsoidales.

imposibilidad de que dicha polidispersión pueda introducirse, como dijimos, en el tratamiento<sup>3</sup> hacen que los resultados obtenidos con partículas esféricas puedan ser interpretables como provenientes de elipsoides con diámetro equivalente y excentricidad dados. No obstante, creemos que se puede afirmar que la potencia del método queda demostrada, así como su utilidad para obtener información (cualitativa y, en muchos casos, cuantitativa) acerca de las propiedades geométricas de las partículas en suspensión.

<sup>3</sup>Ha de recordarse que esta imposibilidad es de índole práctica, nunca teórica.



Tabla 2. Ajuste de las suspensiones de látex a elipsoides.

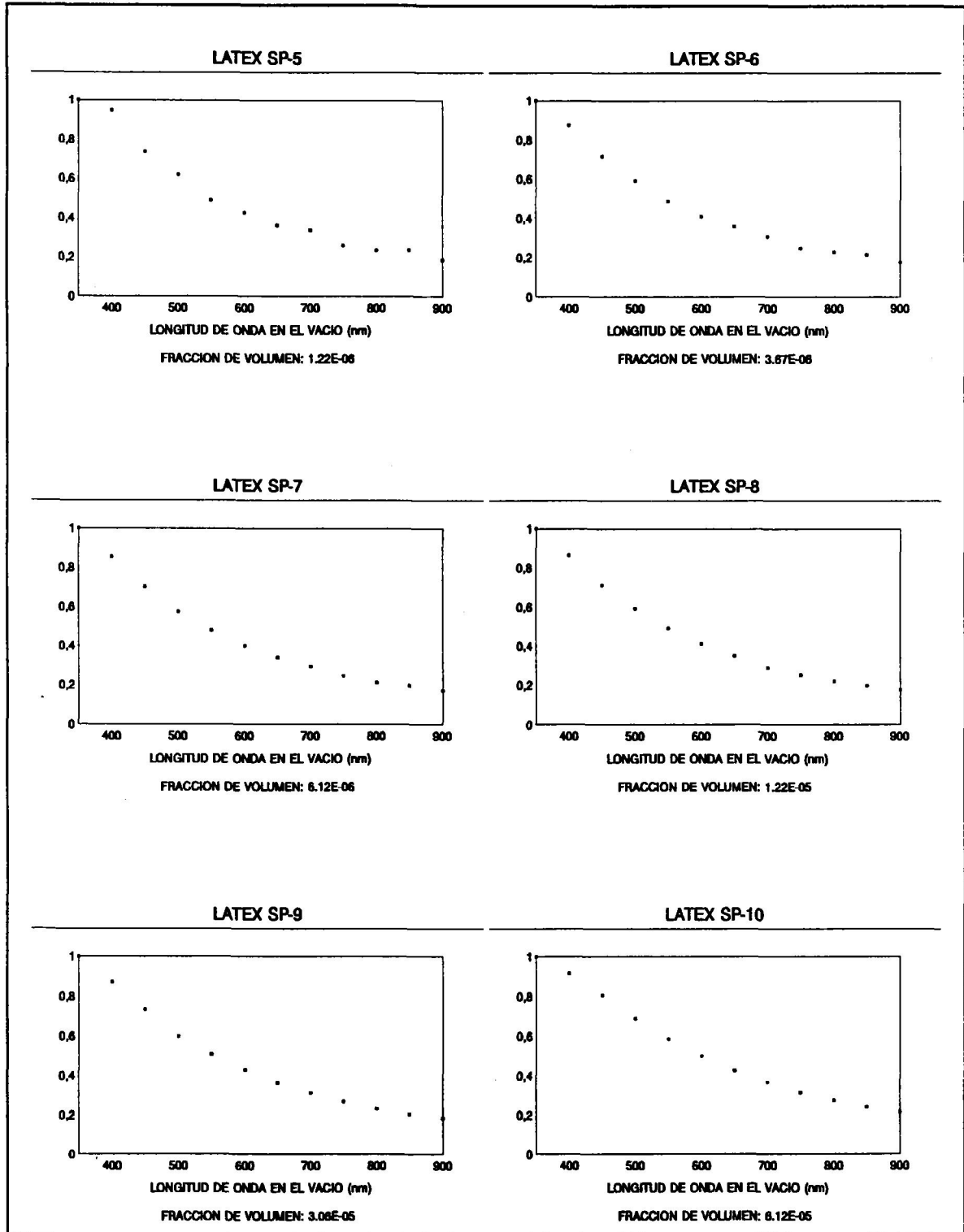
MUESTRA	$d_{eq}$ (nm)	Excentricidad
SP-1	581	1.0
SP-2	561	1.5
SP-3	555	1.7
SP-4	551	1.0

b) Turbidez  $\tau$  de las suspensiones de poliestireno. Estimación de la distribución de tamaños.

A principio de los años sesenta se propuso por primera vez la determinación del espectro de turbidez de una suspensión para la estimación del tamaño de sus partículas. Wallach et al (1961) consideraron teóricamente el problema, demostrando que es posible obtener información razonablemente precisa -incluso en el caso de suspensiones moderadamente polidispersas, si se supone como siempre una cierta expresión analítica para la función de distribución- sobre el diámetro de partícula, con un volumen de cálculo mucho menor que el necesario para analizar datos  $I_d(\theta)$ . Una segunda ventaja, no menos importante, es el equipamiento experimental necesario: un espectrofotómetro convencional es en principio suficiente (Heller y Tabibian 1957). Los resultados obtenidos por diversos autores (Wallach y Heller 1964, Zollars 1980 muestran, por ejemplo, excelentes datos) confirman que el método puede arrojar excelente información sobre el tamaño y polidispersidad de las suspensiones.

Debe mencionarse que, en nuestra experiencia, las medidas  $\tau(\lambda)$  no son tan sensibles como las  $I_d(\theta)$  a las variables de interés ( $d_m$  y  $\sigma_0$ ). Es por ello interesante combinarlas con las obtenidas por otros métodos para confirmar su fiabilidad, tal como haremos en este trabajo. Además, algunos autores han discutido la posibilidad de que un mismo espectro de turbidez pueda ser descrito con distintas distribuciones de tamaño (Maxim et al 1966). Aunque nunca nos hemos encontrado con esta situación en nuestras suspensiones, lo cierto es que no está de más tener alguna precaución en este sentido cuando no se tenga alguna información previa sobre las partículas en suspensión.

Considerando ya nuestros datos experimentales, éstos se resumen en las figuras 18 - 23, correspondientes a las muestras SP-5 a SP-10. Los datos son siempre relativos a la



Figs. 18 - 23. Turbidez específica de las suspensiones de poliestireno SP-5 a SP-10.

turbidez medida para la longitud de onda más baja utilizada (350 nm). Nótese cómo, a pesar de que hay una variación de más de un orden de magnitud entre las fracciones de volumen de la muestra más diluida y la más concentrada, las dependencias  $\tau - \lambda$  son muy

similares en todos los casos, por lo que, probablemente también en este caso, pueda considerarse ausente el fenómeno de dispersión múltiple. Igual que ocurría con la variación de  $I_d$  con  $\theta$ , la dependencia de la turbidez con la longitud de onda está poco estructurada; a pesar de ello, comprobaremos que el método de ajuste utilizado nos permite igualmente obtener una buena aproximación a la distribución de tamaños.

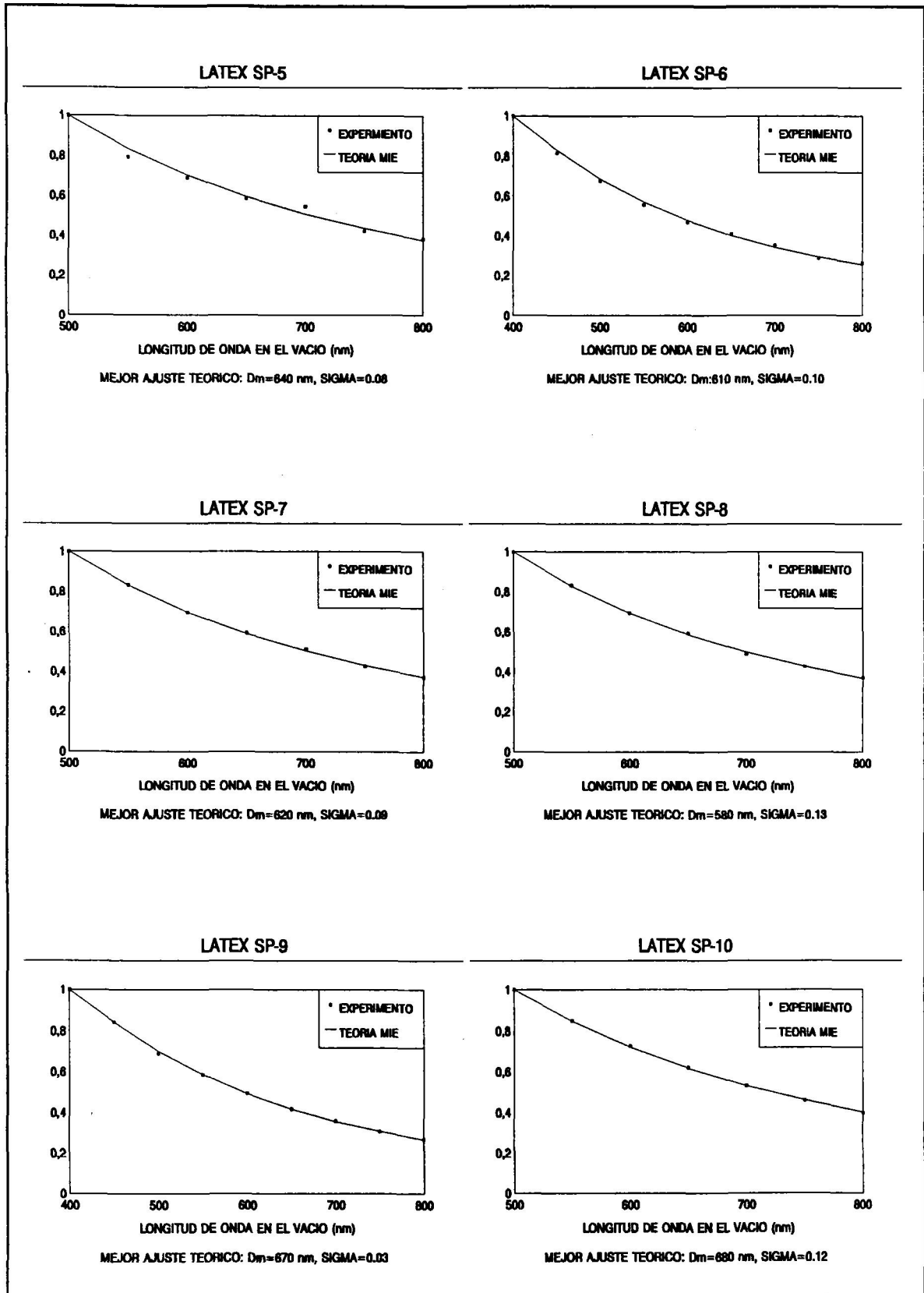
#### Obtención de la distribución de tamaños mediante la teoría de Mie.

Suponiendo partículas esféricas cuyos diámetros se distribuyan de acuerdo con una ZOLD, y usando el diámetro modal y la anchura de la distribución como parámetros de ajuste, intentamos reproducir con la mínima dispersión los datos experimentales de turbidez. Para ello, calculamos la variación teórica  $\tau - \lambda$  de acuerdo con la ecuación II.90 (suponiendo una normalización tal que  $\tau(\lambda_0) = I$ ) y buscamos los valores de  $d_m$  y  $\sigma_0$  que minimizaran el parámetro de error:

$$ERR = \sum_{k=1}^n \left[ \frac{\tau(\lambda_k)_{exp} - \tau(\lambda_k)_{calc}}{\tau(\lambda_k)_{exp}} \right]^2 \quad (V.2)$$

En todos los casos se tuvo en cuenta la variación conocida del índice de refracción del poliestireno con la longitud de onda (capítulo II, apartado 1.6). También para este conjunto de datos pueden encontrarse los parámetros de la ZOLD que minimizan el error cometido en el ajuste. La excelente aproximación entre los resultados experimentales y los cálculos basados en la teoría de Mie puede comprobarse con ayuda de las figuras 24 - 29, en las que los ambos tipos de datos se han representado conjuntamente.

Siguiendo un tratamiento similar al utilizado con los resultados intensidad - ángulo, en la figura 30. representamos de manera esquemática una comparación entre los datos de distribución de diámetros deducidos del análisis de medidas de turbidez y los obtenidos directamente por microscopía electrónica. Como se puede apreciar, a pesar de la sencillez del método, bastan algunas precauciones (relacionadas sobre todo con la fracción de volumen a utilizar y con el empleo de un intervalo suficientemente amplio de longitudes de onda) para encontrar una descripción satisfactoria de la distribución de tamaños usando las características de turbidez de las suspensiones.



Figs. 24 - 29. Ajustes teóricos para la turbidez específica de las suspensiones de poliestireno SP-5 a SP-10 según la teoría de Mie.

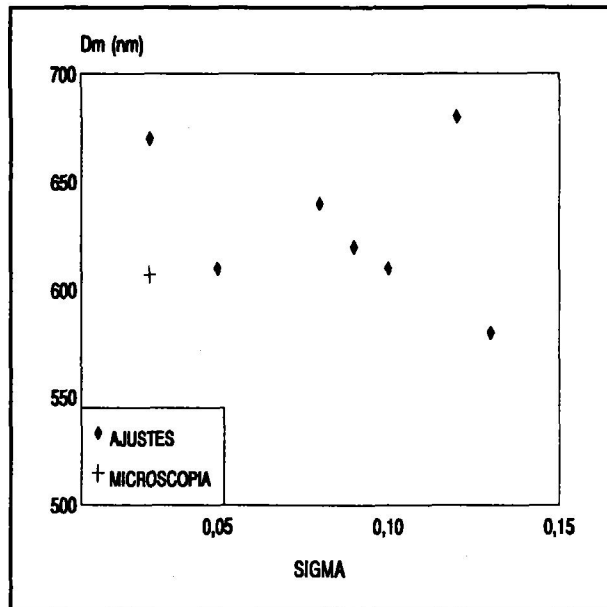
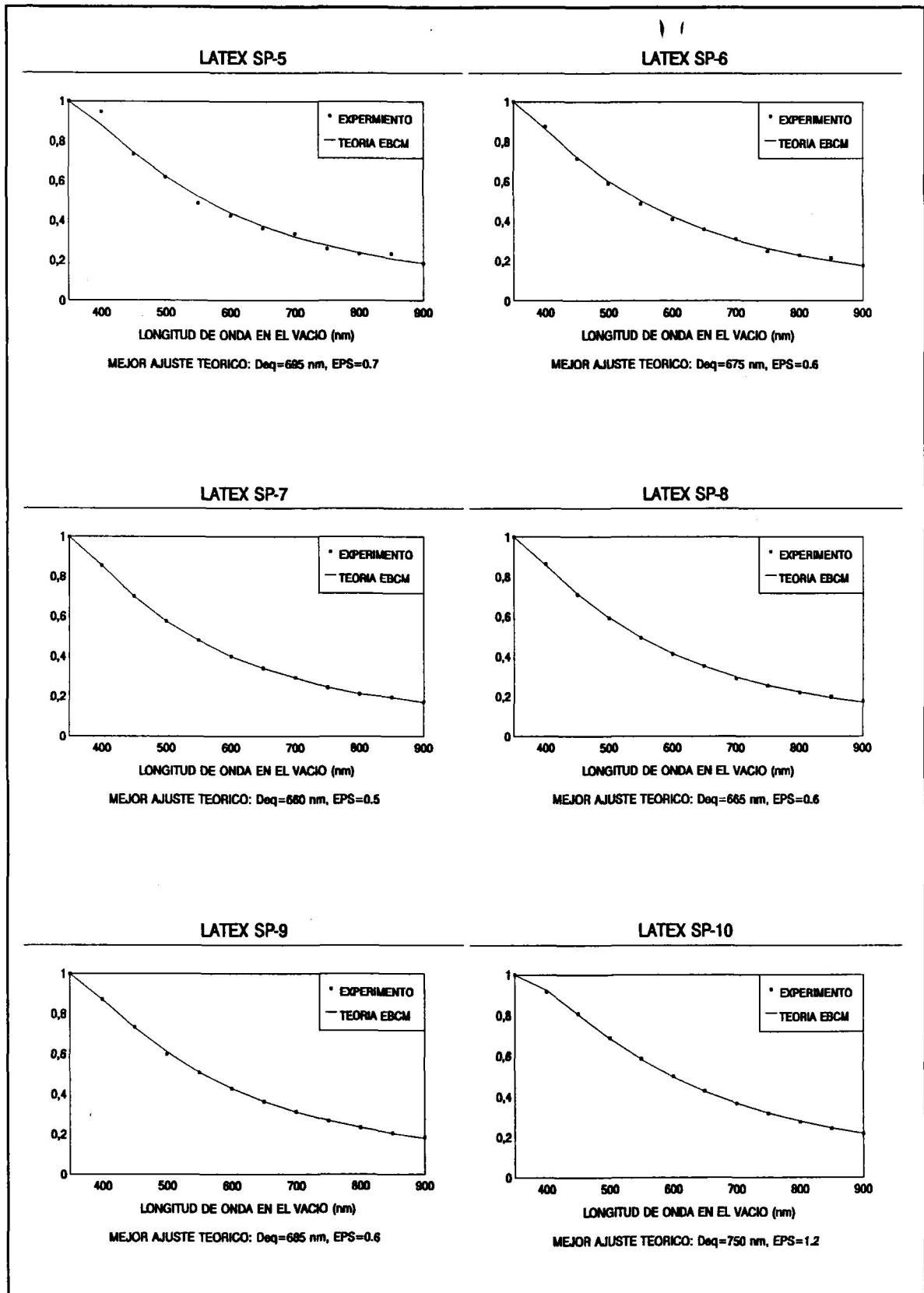


Fig. 30. Comparación de los ajustes mediante la teoría de Mie con los datos de microscopía.

#### Análisis de la esfericidad a partir de datos de turbidez.

En el apartado 5.4 del capítulo II analizamos cómo podría aplicarse el método de la matriz T al cálculo de la dependencia con la longitud de onda de la turbidez de una suspensión de partículas no esféricas. Como en el caso de la variación angular de intensidad, no es posible considerar la posibilidad de que las partículas sean polidispersas; sólo cabe utilizar como parámetros de ajuste la excentricidad de las partículas (supuestas elipsoidales) y el diámetro de la esfera de volumen equivalente, con objeto de minimizar las diferencias entre los espectros teórico y experimental de turbidez. También en este caso es perfectamente posible dilucidar el ajuste óptimo, cuya bondad puede comprobarse atendiendo a las representaciones de las figuras 31 - 36, que incluyen las variaciones  $\tau - \lambda$  encontradas experimentalmente y las deducidas de nuestro ajuste.

La comparación con los datos de microscopía electrónica (referentes, por supuesto, a partículas esféricas) puede hacerse a la vista de la figura 37; en este caso, aunque los resultados son razonables, se obtiene sistemáticamente un diámetro algo mayor que el deducido de la microscopía y excentricidades que en algunos casos se apartan de la unidad. A la vista de estos datos puede deducirse que, si la potencia de cálculo disponible no admite la posibilidad de polidispersiones, la información que se tiene a partir de un espectro de turbidez no es suficiente para tener estimaciones precisas de la esfericidad o no de las partículas utilizadas.



Figs. 31 - 36. Ajustes teóricos para la turbidez específica de las suspensiones de poliestireno SP-5 a SP-10 según la teoría EBCM para partículas no esféricas.

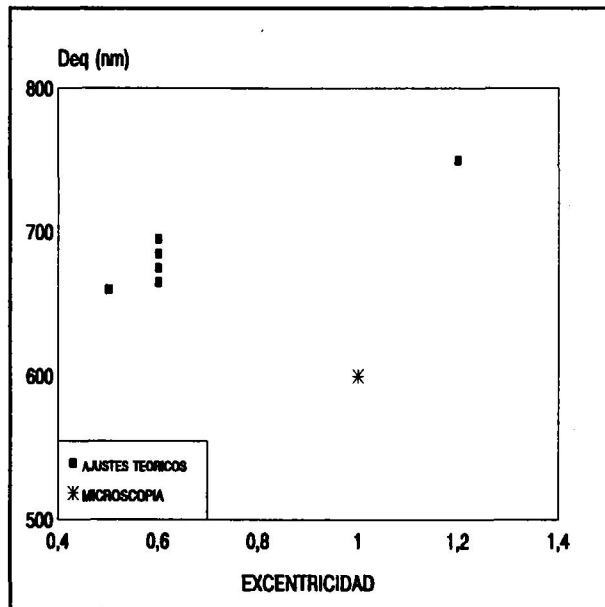


Fig. 37. Comparación de los ajustes mediante la teoría EBCM con los datos de microscopía.

### c) Determinación de diámetros de partícula mediante PCS.

La considerable esfericidad y homogeneidad de tamaño del látex de poliestireno utilizado lo hacen ideal para utilizarlo como comprobación del método que se ha seguido en esta memoria para obtener los parámetros de la distribución de tamaño a partir de los datos suministrados por el dispositivo PCS. De acuerdo con el tratamiento descrito en el capítulo II, sólo es posible llevar a cabo una comparación entre estos datos y las determinaciones directas por microscopía electrónica si se tiene en cuenta que el tipo de promedio característico de cada técnica es distinto. Se procedió por ello, en primer lugar, a transformar los valores de diámetro medio ( $d_{pcs}$ ) y polidispersión ( $Q$ ) suministrados por el programa que analiza la función de autocorrelación, en valores de  $d_m$  y  $\sigma_0$  de la función de distribución (en número) ZOLD supuesta.

Los datos se muestran en la Tabla 3. En ella hemos incluido los resultados directos del Malvern 4700 y los corregidos utilizando la teoría de Mie. Para ilustrar lo crítica que puede ser la necesidad de corregir adecuadamente, la tabla muestra también el cálculo de los parámetros de la distribución si se utilizan las expresiones sencillas basadas en la aproximación de Rayleigh (ec. II.116). Como se ve, esta aproximación subestima considerablemente los datos, que podemos considerar correctos, obtenidos por microscopía.

Considerando ya la corrección rigurosa, puede observarse que independientemente del ángulo al que se ha realizado el experimento (60° y 90°) y de la muestra concreta utilizada (SP-1 y SP-3) se obtiene una aproximación razonable de los parámetros de tamaño del látex. Únicamente debe mencionarse que nuestros resultados tienden a sobreestimar la polidispersión de la suspensión (ello trae como consecuencia valores de diámetro modal ligeramente inferiores a los deducidos de las fotografías). Estas diferencias se deberán, sin duda, a la existencia de agregados en el sistema; aunque su número sea pequeño, como es de esperar, su efecto sobre la dispersión de luz de la suspensión es tan grande que el sistema "ve" una suspensión realmente polidispersa. En cualquier caso, el efecto no es importante, y las diferencias con los valores obtenidos en el microscopio electrónico no son mayores del 10% - 15%.

Tabla 3. Ajustes teóricos PCS de poliestireno, junto a la aproximación de Rayleigh.

SUSP.	$d_{pcs}$	$Q_{pcs}$	$d_m$ (Mie)	$d_m$ (Reyl)	$\sigma_0$ (Mie)	$\sigma_0$ (Rayl)
SP-1(60°)	719	0.144	502	300	0.34	0.37
SP-1(90°)	677	0.044	657	512	0.13	0.21
SP-2(60°)	682	0.133	584	303	0.21	0.35
SP-2(90°)	676	0.138	547	292	0.27	0.36

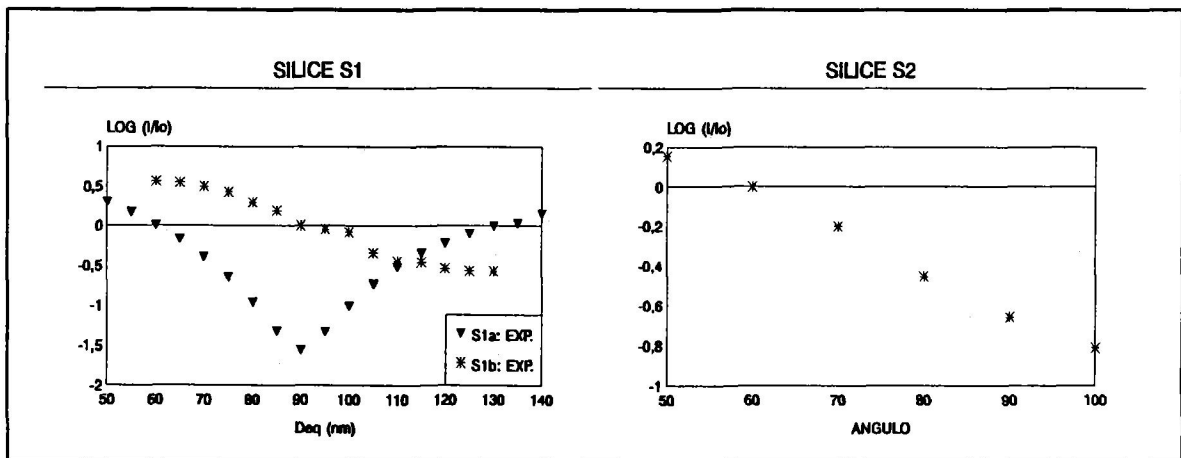
### 2.3. Determinación de tamaño en suspensiones de sílice.

Como ya mencionamos en el capítulo IV, recientemente ha habido creciente interés en el campo de la ciencia de coloides por las partículas de  $\text{SiO}_2$ , entre otras razones por tratarse de partículas con una superficie razonablemente lisa y homogénea (que hace a este material útil como modelo coloidal), y sobre todo, por la posibilidad de sintetizarlas en forma de esferas suficientemente monodispersas. No obstante, a pesar de que los métodos de obtención han sido rigurosamente descritos y analizados (Bogush et al 1988), en muchos casos la sílice coloidal no es en absoluto tan esférica y monodispersa como el poliestireno. Parecía, pues, de interés aplicar nuestras técnicas a sistemas coloidales que, como éste, pueden hacer más complicada el uso de métodos basados en la dispersión de luz. Este apartado se dedica al análisis de los resultados obtenidos con las muestras de sílice descritas en el capítulo IV.



a) Dispersión clásica de luz.

Las figuras 38 - 39 muestran la variación angular de la intensidad dispersada con las muestras de sílice S1 (S1a, polarización incidente horizontal, fracción de volumen  $\phi=8.4 \times 10^{-4}$ ; S1b, polarización incidente vertical,  $\phi=8.4 \times 10^{-5}$ ) y S2 ( $1.2 \times 10^{-5}$ ). La primera figura permite comprobar cómo la longitud de onda de la luz utilizada y su tipo de polarización afecta significativamente a la estructuración de la dependencia  $I_d - \theta$ , de modo que idealmente los experimentos de este tipo deberían poder llevarse a cabo a distintas longitudes de onda para obtener el máximo de información. Desafortunadamente nuestro dispositivo no permite esta posibilidad.



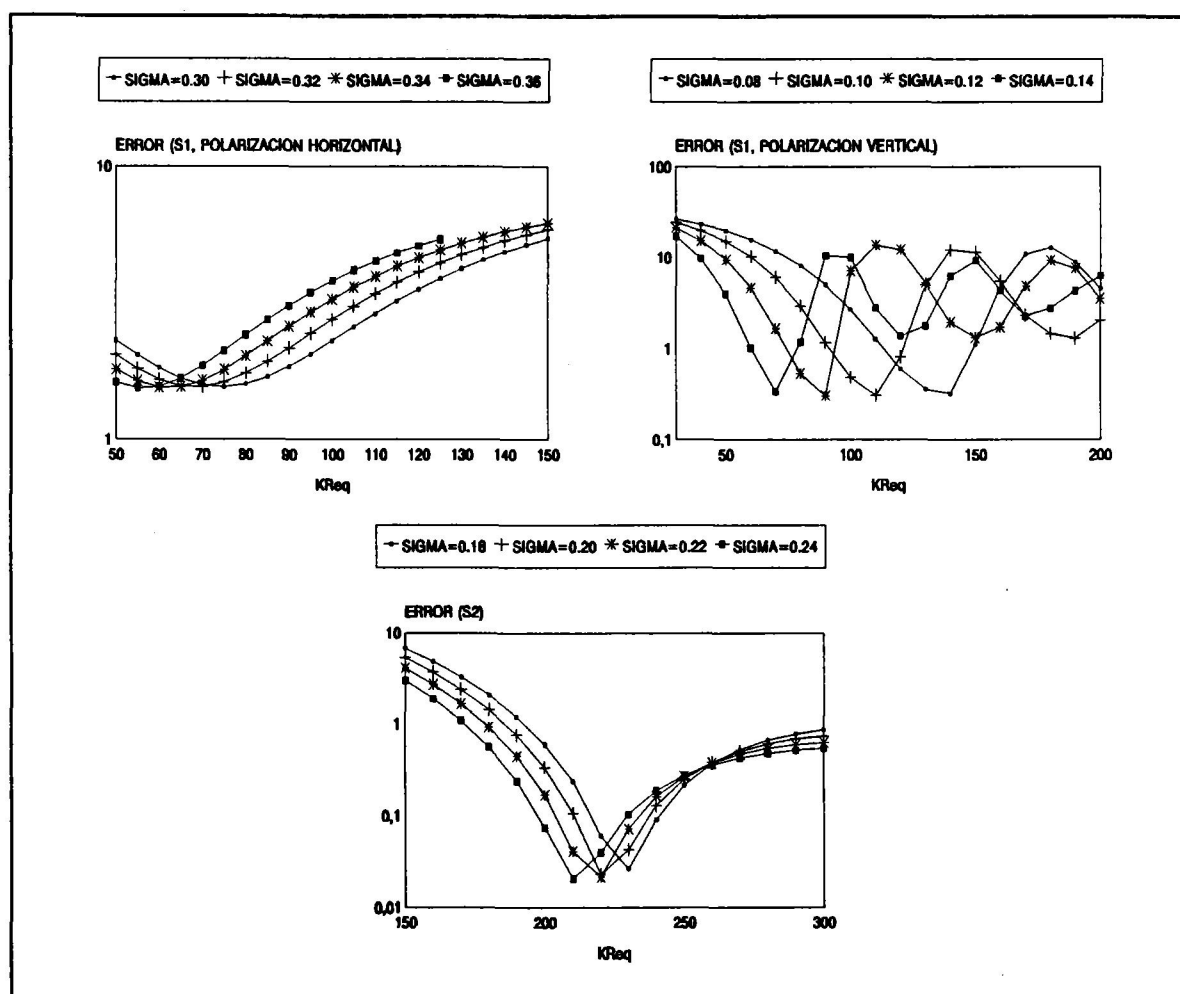
Figs. 38 - 39. Datos experimentales intensidad - ángulo para suspensiones de sílice

Suponiendo que se trata de partículas esféricas, se han calculado los parámetros  $d_m$  y  $\sigma_0$  de la ZOLD y se ha utilizado la teoría de Mie para obtener el espectro angular de la intensidad dispersada, considerando como mejor ajuste el que minimiza el parámetro ERR (ec. V.1). La variación de ERR con  $d_m$  y  $\sigma_0$  se muestra en las figuras 40 - 42 para las dos muestras y longitudes de onda estudiadas. En dichas figuras se indican también los mejores valores de los parámetros de la distribución. En las figuras 43 - 44 se incluye, junto a los datos experimentales, las curvas teóricas obtenidas en este caso, observándose que es posible reproducir con gran precisión las dependencias encontradas, a pesar de las limitaciones de este tipo de partículas.

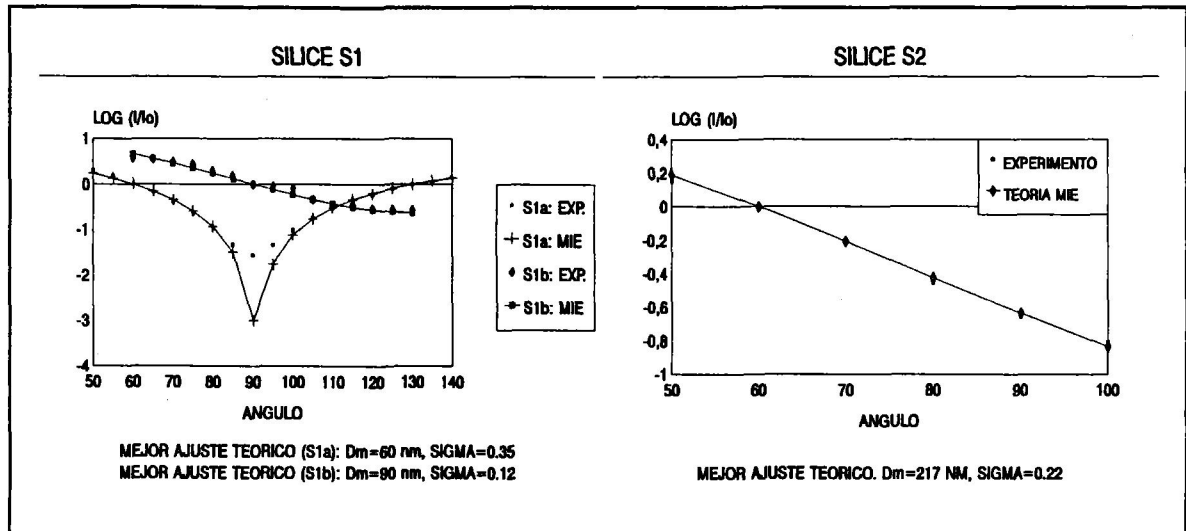
La comparación entre estos resultados y los datos de microscopía electrónica se muestra en la Tabla 4. Como se puede observar, la estimación de tamaño realizada se aproxima en todos los casos razonablemente a la obtenida mediante observación microscópica directa.

Tabla 4. Ajuste teórico de las suspensiones de sílice mediante la teoría de Mie.

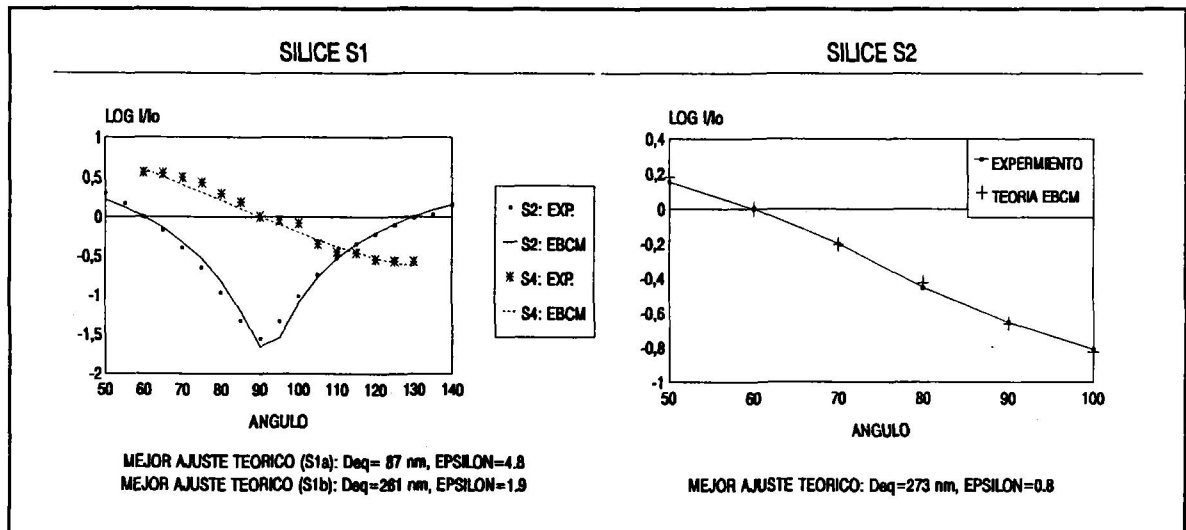
SUSP.	POL.	$d_m$ (micr)	$d_m$ (Mie)	$\sigma_0$ (micr)	$\sigma_0$ (Mie)
S1(a)		70	60	0.07	0.35
S1(b)	⊥	70	90	0.07	0.12
S2	⊥	173	217	0.15	0.22

Figs. 40 - 42. Variación del parámetro de error ERR para diversos valores de  $kr_{eq}$  y  $\epsilon$  (suspensiones de sílice S1 y S2, supuestas partículas esféricas).

Como en el caso del poliestireno, nos planteamos a continuación realizar el análisis de los datos de  $I_d - \theta$  sin admitir previamente que las partículas sean esféricas, usando el formalismo de la matriz T (o formalismo EBCM), mediante la minimización del parámetro ERR para elecciones adecuadas de la excentricidad y del diámetro de la esfera de volumen



Figs. 43 - 44. Valores experimentales de intensidad - ángulo para las suspensiones de sílice, y ajustes según la teoría de Mie.



Figs. 45 - 46. Valores experimentales de intensidad - ángulo para las suspensiones de sílice, y ajuste según la teoría EBCM.

equivalente. Las figuras 45 - 46 muestran los espectros angulares teóricos de la intensidad dispersada junto con los datos experimentales, y en ellas se puede observar que se reproducen de nuevo con bastante exactitud los resultados. Sin embargo, los parámetros del ajuste resultante difieren (bien en cuanto a diámetro o a excentricidad) de los resultados de microscopía electrónica (v. Tabla 3). Igual que ocurría en el caso del poliestireno (aunque más acentuado para este sistema debido a las limitaciones mencionadas), la información experimental no parece ser suficiente para permitirnos obtener valores rigurosos del diámetro de partícula. Nuestros resultados sugieren que el método es extremadamente sensible a posibles errores en las determinaciones de intensidad dispersada, de modo que hay un intervalo bastante amplio de pares diámetro-excentricidad

para los que los valores de ERR no difieren en gran medida.

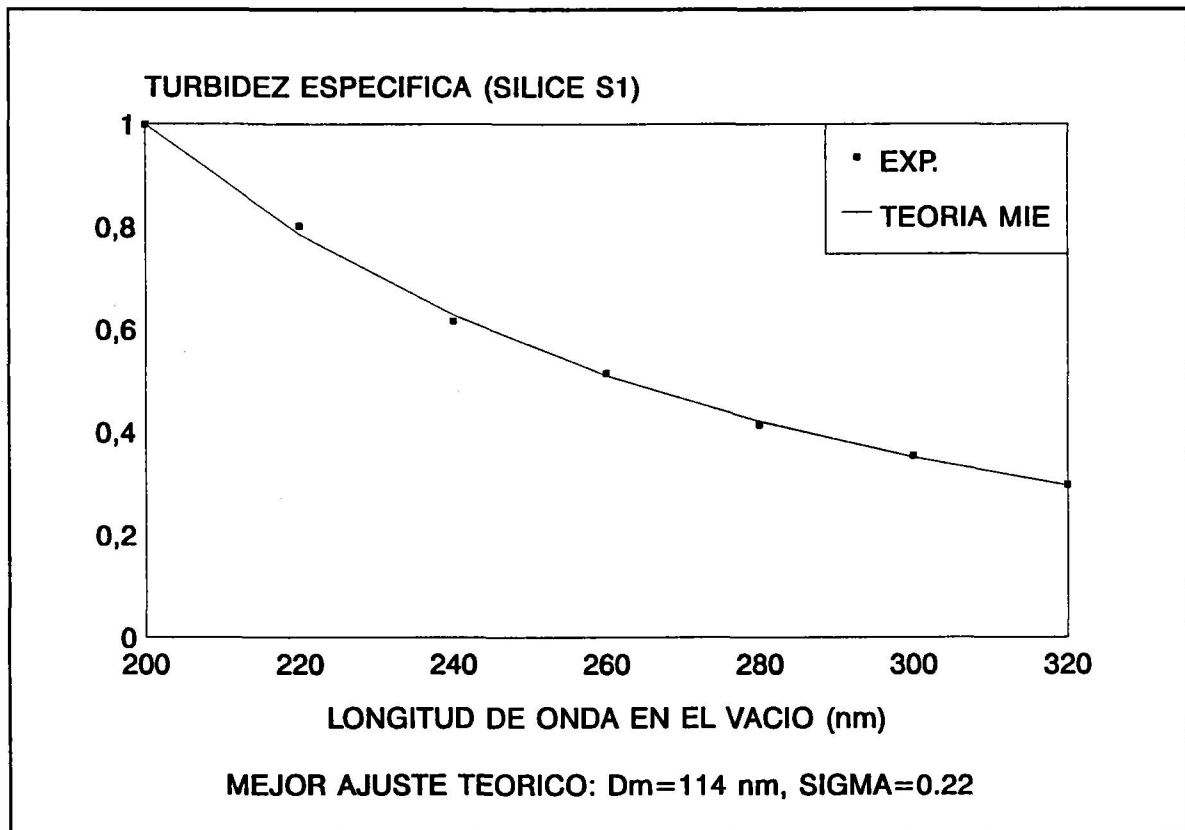
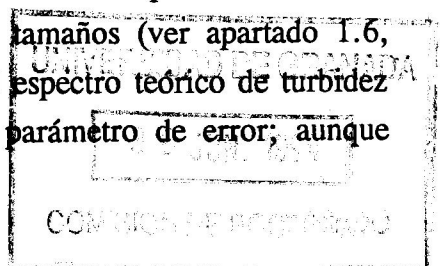


Fig. 47. Turbidez específica (experimental y teórica) para la suspensión de sílice S1, suponiendo partículas esféricas (teoría de Mie).

### b) Espectros de turbidez.

La misma variación monótona de la turbidez con la longitud de onda que encontrábamos en el caso del poliestireno, vuelve a aparecer cuando se utilizan suspensiones de sílice, tal como muestra la figura 47 correspondiente a la muestra S1 mencionada más arriba (resultados similares, que no se muestran aquí, se obtuvieron igualmente para la muestra S2). El cálculo teórico de la turbidez utilizando la teoría de Mie (y más aún en el caso de que utilizemos el formalismo EBCM) viene dificultado porque no conocemos la relación de Cauchy para el índice de refracción de la sílice utilizada, y ha sido necesario considerar que es constante (1.458, según p. ej. Bezot et al 1992) para todas las longitudes de onda. Los resultados indican que ésta es una fuerte limitación para el uso de la turbidimetría como técnica de determinación rigurosa de tamaños (ver apartado 1.6, capítulo II). En efecto, en la figura 47 hemos incluido el espectro teórico de turbidez calculado con los valores de  $d_m$  y  $\sigma_0$  que minimizan el parámetro de error; aunque



conseguimos ajustar perfectamente el espectro experimental, los mejores valores de  $d_m$  y  $\sigma_0$  difieren bastante de los obtenidos por microscopía electrónica. Probablemente, la presencia de agregados y de partículas no esféricas (visibles al microscopio electrónico) sea una razón añadida de las divergencias teoría-experimento.

El análisis de los mismos datos de turbidez utilizando el formalismo EBCM confirmó que la limitada información disponible sobre el índice de refracción de la sílice dificulta considerablemente encontrar el mejor ajuste. Los resultados, que no mostramos aquí, indican que hay un amplísimo intervalo de valores de  $d_{eq}$ ,  $\epsilon$  que permiten reproducir los datos turbidez-longitud de onda, dejando el problema prácticamente sin solución.

### c) Dispersión casielástica de luz (PCS).

Dado lo frecuente del uso actual de esta técnica para la medida rápida y de rutina de tamaño de partícula, parecía interesante aplicarla a las suspensiones de sílice y comprobar si también en el caso de coloides no tan extremadamente monodispersos como el poliestireno los resultados eran aceptables. Como ya se ha descrito, los promedios de intensidad que suministra el dispositivo se transformaron a parámetros de la distribución de tamaños (capítulo II, apartado 4.2) para poder comparar con los datos de microscopía electrónica.

La Tabla 5 resume los datos más significativos. En ella se incluyen los valores de diámetro y polidispersión obtenidos directamente del dispositivo (Malvern), los calculados suponiendo aproximación de Rayleigh, y los estimados rigurosamente usando la teoría de Mie. Es inmediato observar que existen diferencias apreciables entre los tres tipos de datos, consecuencia como se discutió en el capítulo II de la ligera polidispersión de estas muestras.

Es por tanto esencial en casos como éste asegurarse del tipo de promedio que se está

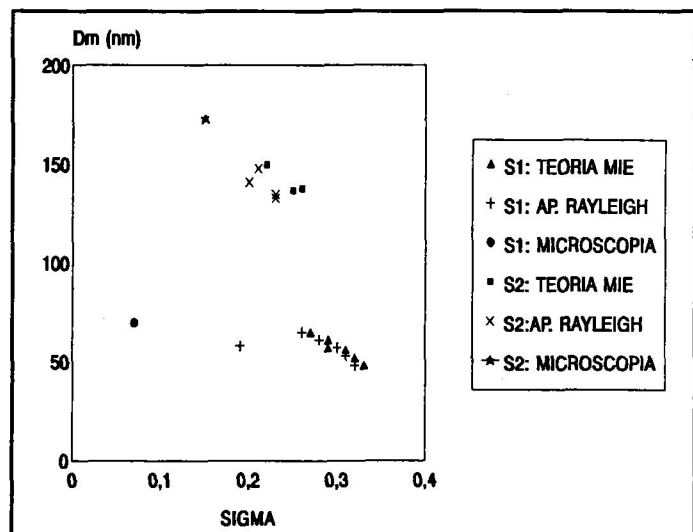


Fig. 48. Representación de los ajustes teóricos de turbidez para la sílice según la teoría de Mie junto a los obtenidos por aproximación de Rayleigh y microscopía.

utilizando. En efecto, los datos directos del aparato sobreestiman en un factor 1.5 el diámetro obtenido por microscopía electrónica; el acuerdo con la aproximación de Rayleigh es excelente (cosa que, no obstante, no sucederá necesariamente con distribuciones con un mayor diámetro modal y/o anchura). Finalmente, si no se utiliza ninguna aproximación (salvo el método de los cumulantes implícito en todo el tratamiento), pueden obtenerse valores razonables del diámetro y la polidispersión. La figura 48 permite tener una idea de la proximidad entre nuestras estimaciones de tamaño y la deducida de la microscopía electrónica. Puede concluirse que si se tratan adecuadamente los datos de PCS es posible obtener un valor significativo del tamaño y la anchura de la distribución para suspensiones moderadamente polidispersas.

Tabla 5. Ajustes teóricos PCS de sílice, junto a la aproximación de Rayleigh.

SUSP.	$d_{\text{pcs}}$	$Q_{\text{pcs}}$	$d_m$ (Mie)	$d_m$ (Rayl.)	$\sigma_0$ (Mie)	$\sigma_0$ (Rayl.)
S1	95	0.109	48	48	0.33	0.32
S1	97	0.083	57	58	0.29	0.19
S1	99	0.101	52	53	0.32	0.31
S1	100	0.091	56	57	0.31	0.30
S1	102	0.081	61	61	0.29	0.28
S1	101	0.070	65	65	0.27	0.26
S2	196	0.044	150	148	0.22	0.21
S2	191	0.055	137	135	0.25	0.23
S2	187	0.053	138	133	0.26	0.23
S2	182	0.040	138	141	0.26	0.20

#### 2.4. Estudio de suspensiones de partículas no esféricas.

##### a) Introducción.

Las partículas esféricas y homogéneas son en realidad la excepción más que la regla en la naturaleza. Por ello es cada vez mayor el esfuerzo por parte de los

investigadores para intentar encontrar métodos tanto exactos como aproximados para calcular la absorción y la dispersión de luz por partículas no esféricas. Aunque pudiera pensarse que todos los problemas de dispersión pueden tratarse mediante métodos numéricos simples, el estudio realizado en capítulos anteriores demuestra que esto no es así y que el tiempo de cálculo necesario puede requerir el uso de un gran ordenador. Aunque con la limitación de suposición de partículas homogéneas y elipsoidales, hemos comprobado en esta memoria que es posible calcular rigurosamente el comportamiento de la dispersión de luz por este tipo de partículas.

Por otro lado (capítulo IV), es posible ya preparar en el laboratorio suspensiones de partículas elipsoidales muy homogéneas en cuanto a su distribución de tamaño, y con un amplio intervalo de valores de semiejes. Nos proponemos en este apartado analizar este conjunto de partículas usando métodos de dispersión clásica y casielástica de luz, lo cual ha sido realizado en muy pocos casos con anterioridad (ver sin embargo algunos ejemplos en Kuik 1992).

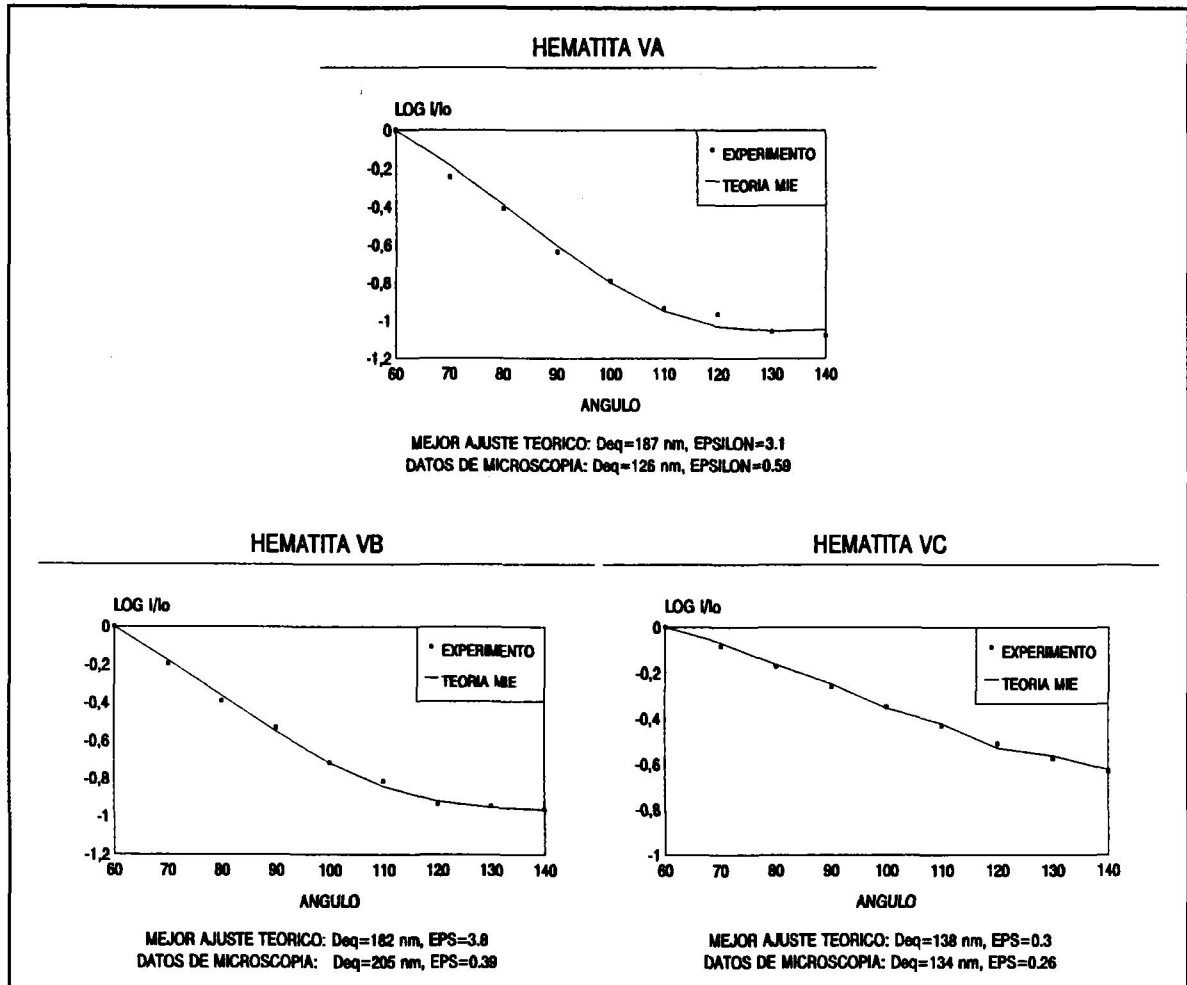
Se utilizarán en este estudio cinco tipos distintos de partículas, todas ellas de hematita, correspondientes a las muestras VA - VE descritas en el capítulo IV. Las técnicas utilizadas serán:

- Intensidad dispersada - ángulo.
- Intensidad - ángulo para dispersión despolarizada.
- Ajuste de elementos de la matriz de dispersión.
- PCS para distintos ángulos de dispersión.

#### b) Intensidad dispersada - ángulo.

En este tipo de experimentos la luz láser con polarización horizontal se hace incidir sobre la muestra y se recoge la intensidad así dispersada directamente en el fotomultiplicador sin ningún polarizador intermedio, exactamente igual a como se hizo con las suspensiones de poliestireno y sílice. El análisis de los resultados se lleva a cabo mediante el formalismo EBCM utilizando el diámetro de la esfera de volumen equivalente y la excentricidad como parámetros. Como antes, el mejor ajuste se decide minimizando el parámetro de error ERR. Las figuras 49 - 51 muestran la variación de la intensidad (relativa al valor de 60°) en función del ángulo de dispersión (entre 60° y 140°) para las muestras VA, VB y VC (figuras 4 - 6 del Capítulo IV).

En estas figuras se incluyen también las dependencias angulares teóricas correspondientes al mejor ajuste; los datos de éste pueden deducirse de las figuras 52 - 54,

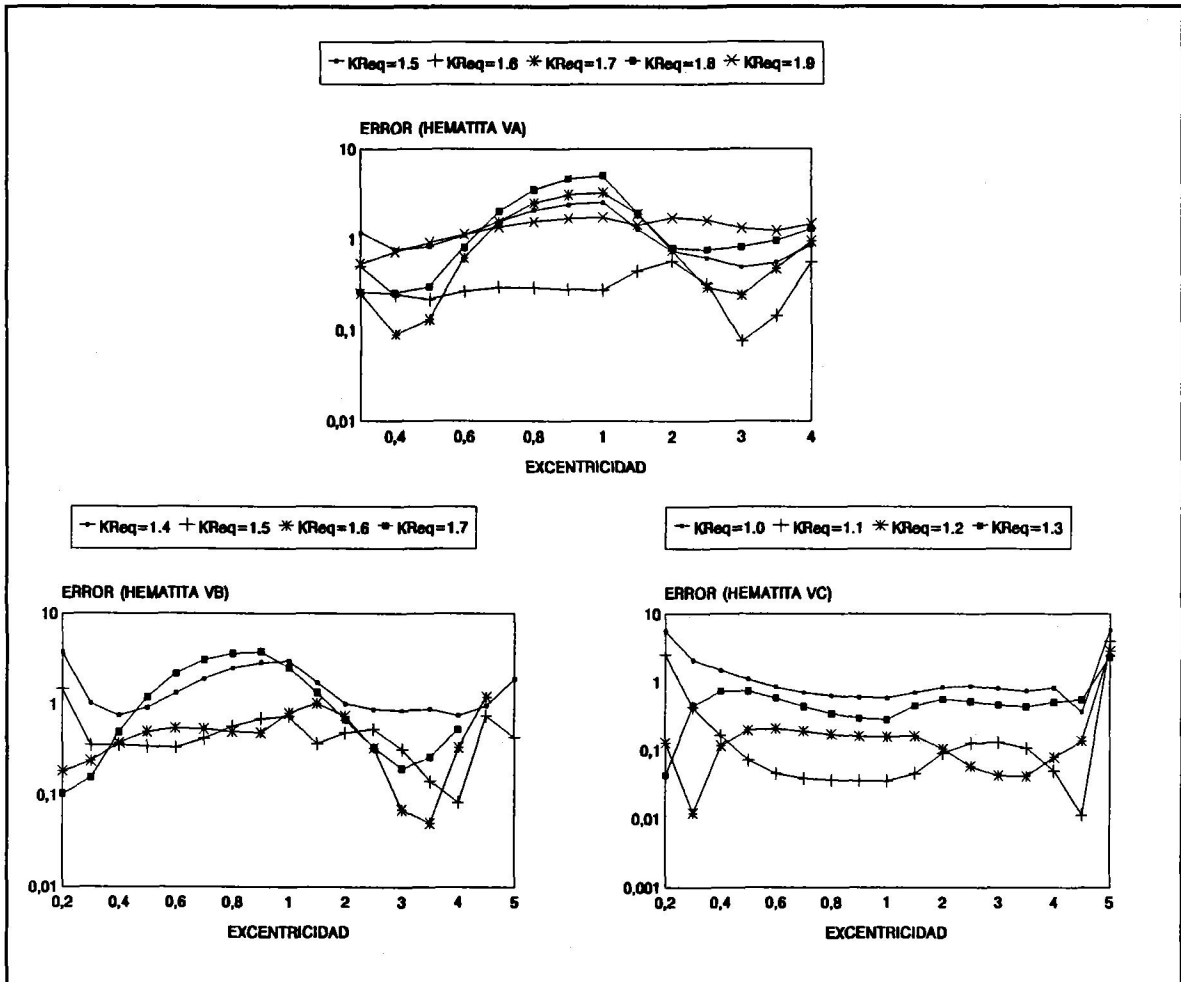


Figs. 49 - 51. Intensidad angular (experimento y ajuste teórico mediante la teoría EBCM) para las suspensiones de hematita VA, VB y VC.

en las que el parámetro ERR se representa en función del diámetro para distintas excentricidades. Es interesante notar con respecto a estas figuras que se obtienen buenos ajustes para un mismo valor de  $d_{eq}$  y dos excentricidades que, esencialmente, son una inversa de la otra. Se puede deducir de este hecho que la naturaleza de la dispersión de luz por elipsoides alargados y achatados es tal que, en un experimento de dispersión clásica, no es posible discernir entre ambos tipos de partículas si tienen el mismo volumen y excentricidades recíprocas. Ya veremos que éste no es el caso si se trabaja con dispersión de luz despolarizada.

Los datos de microscopía electrónica permiten por supuesto discernir cuál de las dos posibilidades es la correcta para nuestras suspensiones; así, la Tabla 6 muestra que la elección correcta corresponde a excentricidades menores que la unidad, es decir elipsoides alargados. Esta tabla demuestra que se puede conseguir un excelente acuerdo entre las medidas realizadas sobre microfotografías y los datos obtenidos con nuestro método, que





Figs. 52 - 54. Parámetro de error para el ajuste teórico (mediante la teoría EBCM) de la variación angular de intensidad para las suspensiones de hematita VA, VB y BC.

demuestra así su utilidad en el caso de partículas claramente no esféricas.

Tabla 6. Datos  $d_{eq}$ - $\epsilon$  de microscopía y ajuste según la teoría EBCM para datos de intensidad - ángulo (entre paréntesis, segundo mejor ajuste).

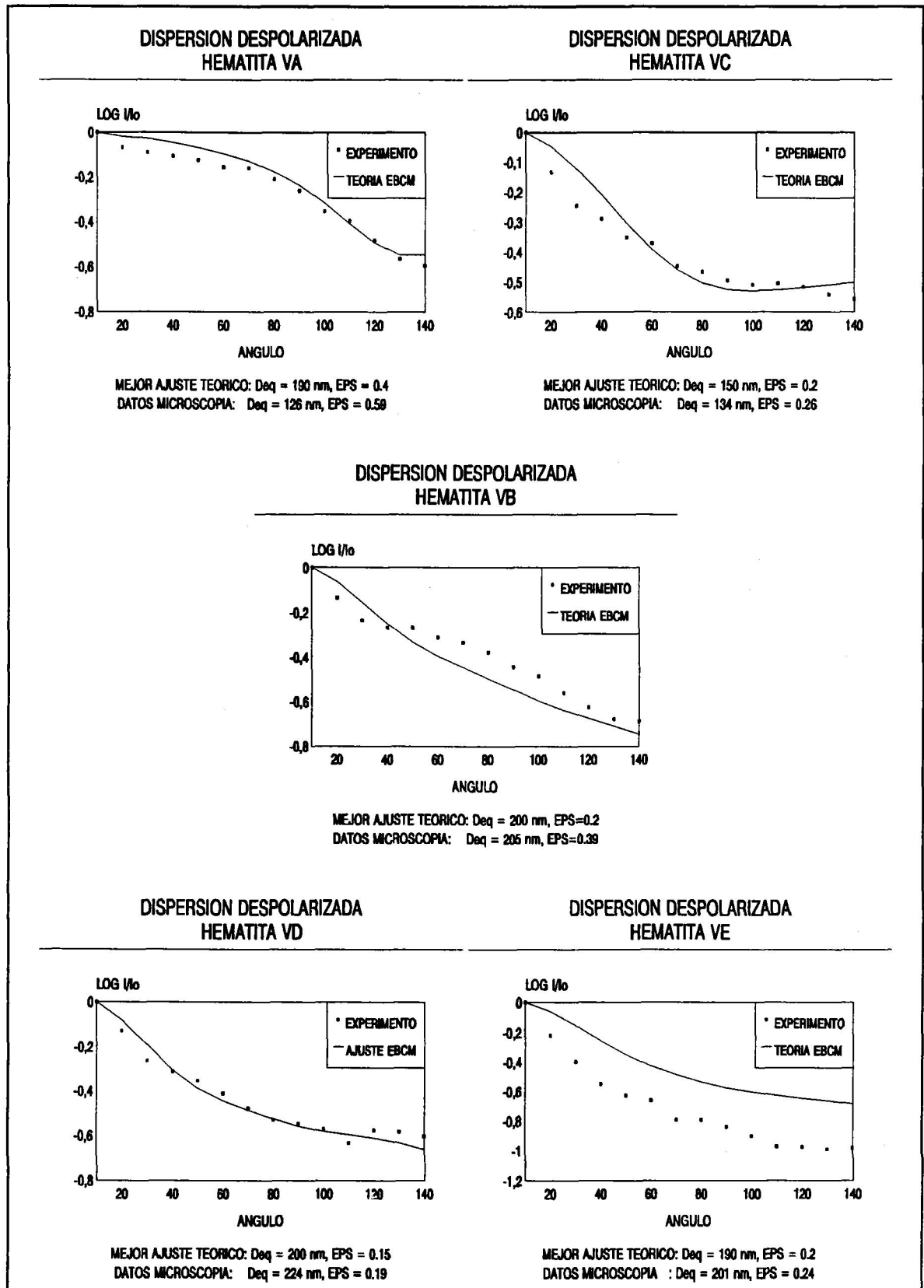
SUSP.	$d_{eq}$ (micr.)	$d_{eq}$ (EBCM)	$\epsilon$ (micr.)	$\epsilon$ (EBCM)
VA	126	187 (170)	0.59	3.1 (0.4)
VB	205	182 (175)	0.39	3.8 (0.3)
VC	134	138	0.26	0.3

c) Intensidad - ángulo para dispersión despolarizada.

En estos experimentos la luz dispersada por la muestra pasa por un polarizador con su eje de vibración en dirección paralela al plano de dispersión (recuérdese que la luz incidente tenía polarización perpendicular). Según la sección 2.3, capítulo IV, la intensidad dispersada en estas condiciones es proporcional a la diferencia entre los elementos de matriz de dispersión  $F_{11}$  y  $F_{22}$ , que deberían ser iguales si se tratase de partículas estrictamente esféricas. Supusimos por ello que este método podría ser más sensible que el descrito en el apartado anterior tratándose de partículas elipsoidales, como es el caso.

Los datos se muestran en las figuras 55 - 59 para las suspensiones VA - VE. Como antes, se incluyen aquí también las dependencias  $I - \theta$  obtenidas teóricamente, usando como parámetros de mejor ajuste los que se muestran en las mismas figuras. Es muy importante hacer notar que los parámetros  $d_{eq}$  y  $\epsilon$  que minimizan ERR corresponden ahora en todos los casos a excentricidades menores que la unidad, pudiéndose por tanto afirmar que el método de dispersión despolarizada resulta más sensible a las características geométricas de las partículas. La figura 60 es un ejemplo (resultados similares se obtuvieron con las demás muestras) de la dependencia entre ERR y los parámetros de forma y tamaño de las partículas para la suspensión VD; en ella se observa claramente lo que acabamos de mencionar.

Debe notarse que, salvo en el caso de la muestra VE (figura 59), los datos teóricos  $I_d - \theta$  ajustan muy bien las dependencias experimentales. Utilizando como antes los datos de microscopía electrónica como patrón de comparación, puede verse en la Tabla 7 el excelente grado de acuerdo que se encuentra entre nuestra estimación de tamaño y forma y la encontrada por microscopía electrónica. Estos resultados parecen confirmar que el método descrito se puede aplicar con bastante precisión a partículas no esféricas, si bien nuestros cálculos se restringen a sistemas monodispersos con simetría de revolución.



Figs. 55 - 59. Intensidad - ángulo para las suspensiones VA - VE en dispersión despolarizada, y ajuste teórico según la teoría EBCM para partículas esféricas.

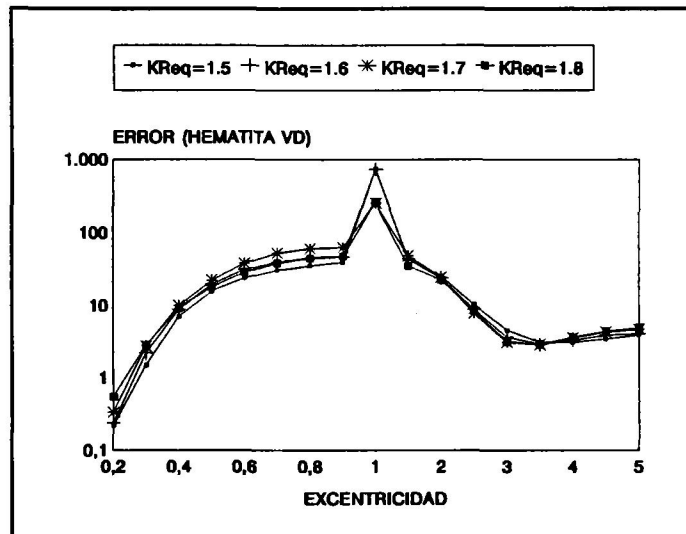


Fig. 60. Parámetro de error para el ajuste teórico (mediante la teoría EBCM) de la suspensión de hematita VA en dispersión despolarizada.

Tabla 7. Datos  $d_{eq}$ - $\epsilon$  de microscopía y ajuste según la teoría EBCM para intensidad - ángulo en dispersión despolarizada.

SUSP.	$d_{eq}$ (micr.)	$d_{eq}$ (EBCM)	$\epsilon$ (micr.)	$\epsilon$ (EBCM)
VA	126	190	0.59	0.4
VB	205	200	0.39	0.2
VC	134	150	0.26	0.2
VD	224	200	0.19	0.15
VE	201	190	0.24	0.2

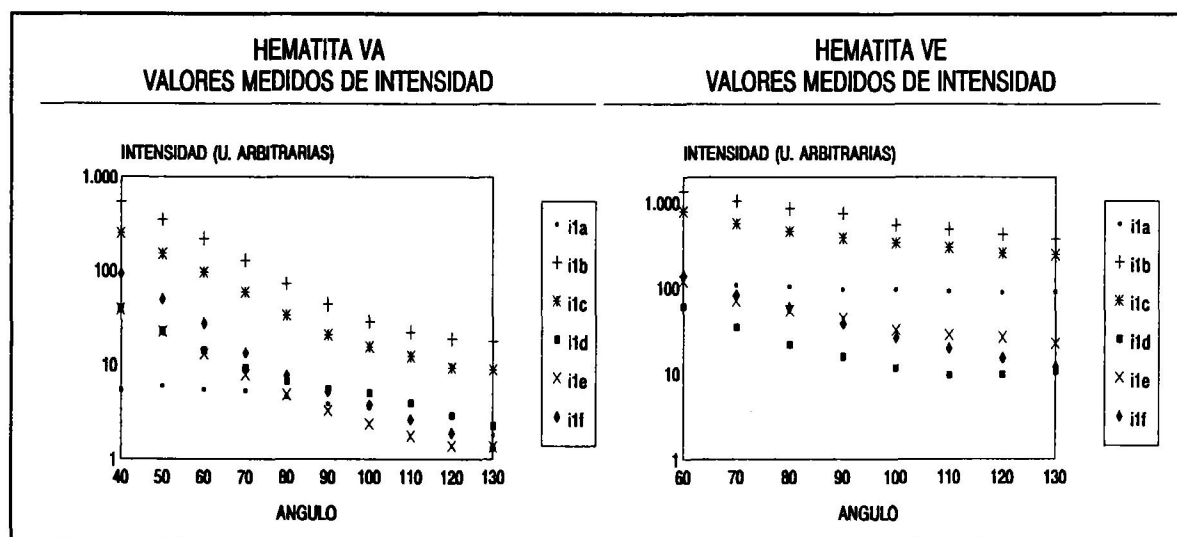
#### d) Ajuste de elementos de la matriz de dispersión.

Con este método pretendemos explorar aún más las posibilidades del uso de la matriz T para analizar la dispersión de luz por partículas no esféricas. En concreto, pretendemos analizar la variación angular de determinados elementos de la matriz de dispersión (normalizados por el elemento  $F_{11}$ , ver ecs. II.12 y II.13) para obtener información sobre la geometría de las partículas de hematita. Como se trata de obtener experimentalmente los elementos  $F_{12}$ ,  $F_{22}$  y  $F_{33}$ , las ecuaciones (IV.14, IV.15 y II.17)

indican que es necesario realizar para cada ángulo determinaciones de intensidad en las siguientes condiciones:

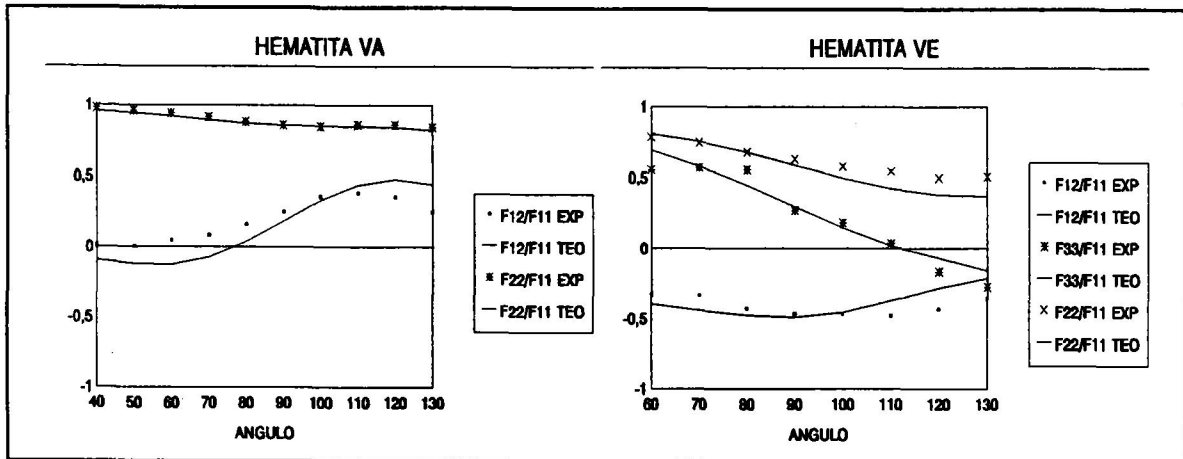
- Sin polarizador a la entrada y con polarizador paralelo a la salida ( $i_{1a}$ ).
- Sin polarizador a la entrada y con polarizador perpendicular a la salida ( $i_{1b}$ ).
- Sin polarizador a la entrada y con polarizador a  $45^\circ$  a la salida ( $i_{1c}$ ).
- Polarizador a  $45^\circ$  a la entrada y polarizador paralelo a la salida ( $i_{2a}$ ).
- Polarizador a  $45^\circ$  a la entrada y polarizador perpendicular a la salida ( $i_{2b}$ ).
- Polarizador a  $45^\circ$  a la entrada y polarizador a  $45^\circ$  a la salida ( $i_{2c}$ ).

Como se puede deducir, el método es experimentalmente complicado y su utilidad práctica es más limitada que la de las técnicas descritas en apartados anteriores. Por ello, sólo se ha aplicado a dos muestras, la VA (figura 61) y la VE (figura 62). Se observa en estas figuras que la presencia de los polarizadores no solamente cambia los valores absolutos de la intensidad, sino el modo de variación de ésta con el ángulo, es decir, el método nos permite aumentar la información disponible sobre el sistema.



Figs. 61 - 62. Valores de intensidad  $i_{1a} \dots i_{2c}$  correspondiente a las suspensiones VA y VE.

Las figuras 63 y 64 muestran la variación con el ángulo de los elementos de matriz mencionados (en la figura 63 no aparece el elemento de matriz  $F_{33}$ ; probablemente por la limitación de nuestro dispositivo experimental, los valores de  $F_{33}$  eran superiores a los de  $F_{11}$ , lo cual es contrario a la teoría). En estas figuras se incluyen igualmente los valores de  $F_{ij}$  obtenidos teóricamente en los casos de mejor ajuste para cada una de las muestras. Aunque podría obtenerse una pareja de valores  $d_{eq} - \epsilon$  para cada elemento de matriz (y, de hecho, para cada una de las seis medidas de intensidad), hemos preferido considerar



Figs. 63 - 64. Parámetros de error correspondiente a los elementos  $F_{ij}$  de las suspensiones VA y VE, según la teoría EBCM.

el método en su conjunto y obtener los valores de diámetro y excentricidad que mejor ajusten, simultáneamente, todos los datos de  $F_{ij}$ . Para ello definimos una nueva función error de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$ERR = \sum_{k=1}^n \left[ \left[ \frac{F_{12}(\theta_k)_t - F_{12}(\theta_k)_e}{F_{12}(\theta_k)_e} \right]^2 + \left[ \frac{F_{22}(\theta_k)_t - F_{22}(\theta_k)_e}{F_{22}(\theta_k)_e} \right]^2 + \left[ \frac{F_{33}(\theta_k)_t - F_{33}(\theta_k)_e}{F_{33}(\theta_k)_3} \right]^2 \right] \quad (V.3)$$

donde los subíndices  $t$  y  $e$  se refieren, respectivamente, a los valores teóricos y experimentales, y los elementos de la matriz de dispersión están normalizados de tal manera que  $F_{ij}(\theta) = F_{ij}(\theta) / F_{11}(\theta)$ . A continuación se buscan los pares  $d_{eq} - \epsilon$  que minimicen este nuevo parámetro de error. Como se puede ver, a pesar de la complicación experimental se obtiene un ajuste razonablemente bueno de los datos experimentales; la comparación con las determinaciones de microscopía electrónica puede realizarse a la vista de la Tabla 8. Dado que para la muestra VE se tenía un más amplio conjunto de datos experimentales (los tres elementos de matriz propuestos), el acuerdo es muy bueno para esta muestra, mientras que es más aproximado para el caso de la muestra VA.

Tabla 8. Datos  $d_{eq} - \epsilon$  de microscopía y teóricos según la teoría EBCM, ajustando los elementos  $F_{ij}(\theta)$ .

SUSP.	$d_{eq}$ (micr.)	$d_{eq}$ (EBCM)	$\epsilon$ (micr.)	$\epsilon$ (EBCM)
VA	126	185	0.59	0.5
VE	201	209	0.24	0.15

Estos resultados sugieren que la técnica basada en el cálculo de los elementos de matriz de dispersión puede llegar a ser muy potente para estimar la geometría de partículas coloidales no esféricas, aunque adolece de una gran complicación experimental. Sólo en el caso en el que se requiera mucha precisión y se tenga cierta garantía sobre la calidad de los datos experimentales sería aconsejable recurrir a este método.

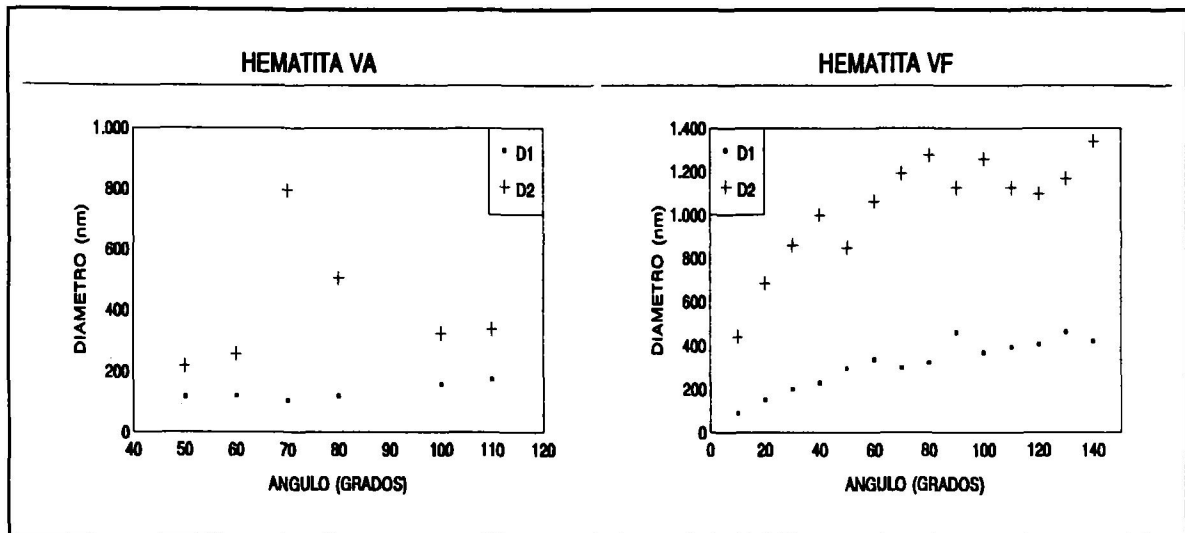
#### e) PCS para distintos ángulos de dispersión.

La mayoría de los experimentos PCS miden las funciones de correlación temporal de luz dispersada polarizada. Sin embargo, si la luz dispersada está despolarizada constituye una apreciable fuente de información dinámica y estructural difícil de obtener mediante otras técnicas, como hemos tenido ocasión de discutir en apartados previos (Pecora 1985). Una de las razones por las que esta técnica se utiliza menos es que las señales despolarizadas suelen ser mucho menos intensas que las polarizadas, y por tanto más sensibles a interferencias tales como imperfecciones en las lentes y cubetas, dispersión múltiple o dispersión por el medio de suspensión.

En el capítulo II, apartado 4.3 analizamos con detalle los fundamentos teóricos de este tipo de experimentos. Para obtener datos con esta técnica, se realizan medidas de PCS utilizando luz incidente polarizada perpendicular y polarizador horizontal a la entrada del fotomultiplicador; las determinaciones se hacen para distintos ángulos (es decir, para distintos vectores de dispersión  $k$ ). De ese modo se podría realizar el ajuste  $\Gamma - k^2$  mencionado en las ecuaciones II.119 - II.121, donde  $\Gamma$  es la constante de decaimiento de la función de autocorrelación de intensidad.

Esta técnica se ha aplicado con éxito a un gran número de sistemas, que incluyen virus (Crosby et al 1981; Pecora 1985, pag. 82), ribosomas o partículas anisótropas de látex (Degiorgio et al 1991; Piazza et al 1989). En este apartado pretendemos analizar los resultados que se obtienen con las muestras VA y VE de la hematita elipsoidal estudiada.

Cuando en el programa de control del dispositivo PCS se utiliza el método de los cumulantes con estas muestras, el resultado por supuesto es una única distribución de tamaños aunque con anchura considerable y con un diámetro medio dependiente del ángulo de dispersión. Esta dependencia con el ángulo es ya sintomática de que estamos ante partículas no esféricas; si el análisis se lleva a cabo sin la suposición de que se trata de una única distribución de tamaños se obtienen en muchos casos dos distribuciones con diámetros medios bien diferentes que a su vez varían con el ángulo. Las figs. 65 y 66 son dos ejemplos de lo que decimos.

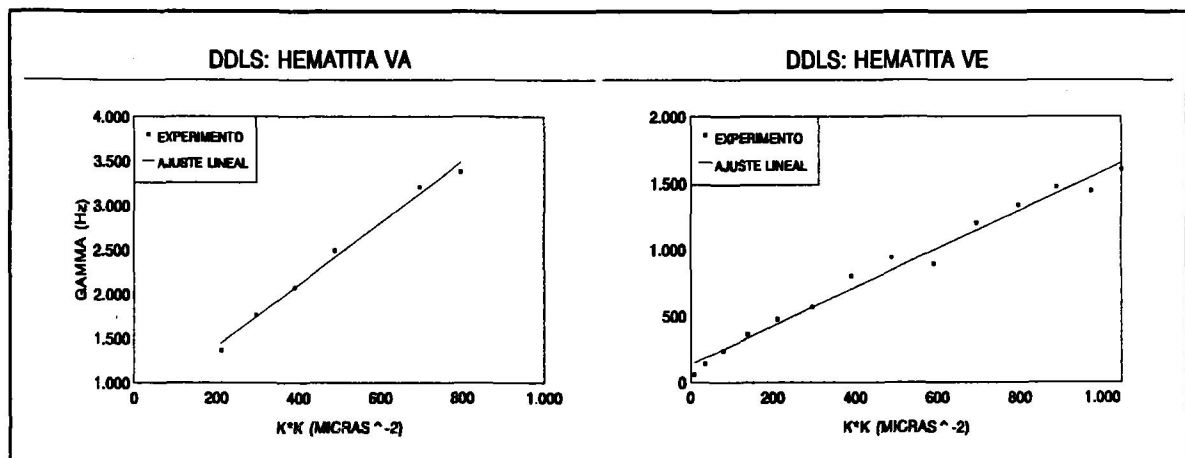


Figs. 65 - 66. Tamaños obtenidos en experimentos PCS con suspensiones de hematita elipsoidal VA y VE si se supone (incorrectamente) distribuciones de partículas esféricas.

Para obtener en cada caso la constante de decaimiento  $\Gamma$ , se utilizó la expresión

$$\Gamma = \frac{k_b T}{3\pi\eta_0} \left( \frac{1}{d_1} + \frac{1}{d_2} \right) k^2 \tag{V.4}$$

que la relaciona con los diámetros medios  $d_1$  y  $d_2$  que el programa calcula suponiendo que se trata de dos distribuciones de esferas. Las figuras 67 y 68 muestran la dependencia lineal predicha teóricamente entre  $\Gamma$  y  $k^2$ . De la pendiente y la ordenada en el origen de estas líneas rectas puede obtenerse la excentricidad  $\epsilon$  (ec. II.121) y posteriormente el diámetro medio de las partículas, tal como se describió en el apartado 4.3, capítulo II.



Figs. 67 - 68. Ajuste, mediante mínimos cuadrados, de la curva  $\Gamma - k^2$  para las suspensiones de hematita VA y VE.

La Tabla 9 muestra los resultados obtenidos y permite compararlos con los datos de microscopía electrónica. Como se puede apreciar, las diferencias son apreciables, y



demuestran que el método es extremadamente sensible a la precisión con que se obtengan los datos experimentales, si se quiere obtener algo más que un acuerdo cualitativo como es nuestro caso. Si se observa la figura 6, capítulo II, se puede ver que pequeños cambios en la función representada  $F(\epsilon)/\alpha^{1/3}$  suponen cambios muy importantes en la relación de semejez; a la vista de la ec. II.121, los resultados obtenidos serán entonces muy sensibles a los valores de la pendiente y ordenada en el origen de la recta  $\Gamma - k^2$ . De hecho, otra serie de datos obtenidos con otra suspensión de la muestra VE arrojaron un valor de  $d_{eq} = 222$  nm y una excentricidad de 0.18, muy próximos a los resultados de microscopía.

La inexistencia de datos de este tipo con suspensiones similares a las utilizadas aquí impide analizar la precisión de nuestros experimentos, pero sin duda la mejora de la misma será esencial para la aplicación del método satisfactoriamente, lo cual es un objetivo futuro conveniente dada la simplicidad de uso del dispositivo PCS.

Tabla 9. Datos  $d_{eq}$ - $\epsilon$  de microscopía y teóricos, basados en la variación de la constante de decaimiento con el vector de onda,  $\Gamma - k^2$ .

SUSP.	$d_{eq}$ (micr.)	$d_{eq}$ (EBCM)	$\epsilon$ (micr.)	$\epsilon$ (EBCM)
VA	126	80	0.59	0.07
VE	201	307	0.24	0.35

### 3. Otras aplicaciones.

Ya hemos mencionado en esta memoria que las técnicas basadas en dispersión de luz encuentran también aplicación en campos tan variados como la ingeniería eléctrica, biología, astrofísica o meteorología. Gran parte de este trabajo se ha centrado en el estudio de suspensiones coloidales, debido a la especialización de nuestro grupo de investigación. sin embargo, parece de interés contemplar también la aplicación del análisis descrito a sistemas muy diferentes (en apariencia, sigue tratándose de dispersiones de pequeñas partículas en un medio aproximadamente homogéneo). En este apartado, utilizando datos bibliográficos, se intentará ilustrar las posibilidades y limitaciones del análisis de la dispersión de luz (DL) en nubes noctilucen.

### 3.1. Nubes noctilucentes.

Las nubes noctilucentes constituyen un fenómeno de latitudes altas ( $60^{\circ}$  aproximadamente), distinguibles de otros tipos de nubes por su gran altitud sobre el terreno, unos 80-85 km. Su situación, demasiado alta para ser accesible por aviones o globos y demasiado baja para ser sondeada por satélites, limita el estudio al muestreo mediante cohetes sonda, pero la luz que dispersan puede analizarse fácilmente desde el suelo o desde sondas. Resulta de especial importancia para la comprensión de estos fenómenos que suceden a estas altitudes saber el tipo y tamaño de las partículas que forman dichas nubes.

Los datos experimentales basados en el color y la polarización de las nubes a nivel del suelo y desde cohetes sonda lanzados a tal efecto (Tozer y Beeson 1974) dieron en el pasado un diámetro máximo de entre 200 y 260 nm, supuestas partículas de hielo. Estos resultados se basaban en la teoría de Mie para partículas esféricas. Sin embargo, no existe razón a priori para suponer que las partículas que forman las nubes noctilucentes tengan que ser esféricas; por el contrario, las partículas con forma de aguja podrían crecer hasta un tamaño mayor y permanecer mucho más tiempo en la nube por razones aerodinámicas (Gadsden et al 1979), y aunque se elevaron voces de cautela (Gadsden 1978), el hecho de que no existiera una teoría desarrollada y bien establecida para partículas no esféricas hizo que se aceptara dicho límite de 260 nm.

El ajuste de datos anteriormente obtenidos con la hipótesis de elipsoides confirma dichos resultados: los datos de polarización obtenidos por Tozer y Beeson a longitudes de onda de 540 y 410 nm arrojan unos resultados de  $d_{eq} = 190$  y 210 nm, respectivamente ( $d_{eq}$  = diámetro de la esfera de volumen equivalente; datos obtenidos en este trabajo). En ambos casos el grado de excentricidad es  $\epsilon = 1$  (esfericidad perfecta). No obstante, hay que ser cauto con estos resultados, pues la tendencia, observada en múltiples experimentos y ajustes teóricos, es a que el grado de polarización (o la intensidad total en función del ángulo) es un indicador razonablemente bueno del tamaño medio de la partícula, pero no de su forma.

Un reanálisis de los datos mediante teorías válidas para partículas no esféricas donde se permita un cierto grado de error puede mostrar que los datos experimentales son compatibles con un amplio rango de tamaños y formas. Supongamos que permitiésemos que el grado de polarización real y el calculado teóricamente tuviesen una discrepancia de hasta un 4%. En ese caso, el intervalo de posibles tamaños de partícula aumenta cuando éstas tienen una excentricidad mayor. Los datos experimentales son compatibles con

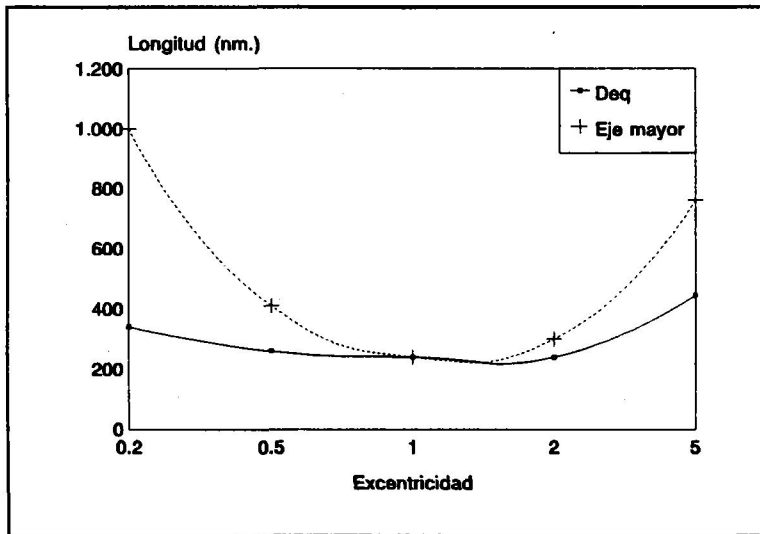


Fig. 69: Valores máximos de  $d_{eq}$  y eje mayor compatibles con los datos experimentales de Tozer y Beeson para nubes noctilucen- tes. Se usó el método de la matriz T para los cálculos.

elipsoides de diversas formas y tamaños (figuras 69 y 70).

Estos datos han sido obtenidos en este trabajo mediante el procedimiento EBCM (o de matriz T) desarrollado en la presente memoria, de manera análoga a la realizada por Mishchenko (1992). Puede observarse que el diámetro equivalente de las partículas puede ser mayor a excentricidades altas, todo

ello sin contravenir las observaciones. Es conveniente recordar que en esos casos, el tamaño de la partícula es mayor que su diámetro equivalente: los casos de mayor excentricidad corresponden a elipsoides con ejes mayores de 1000 y 760 nm, respectivamente, bastante lejos de los límites máximos de 200 - 260 nm estimados hasta ahora por la teoría de Mie.

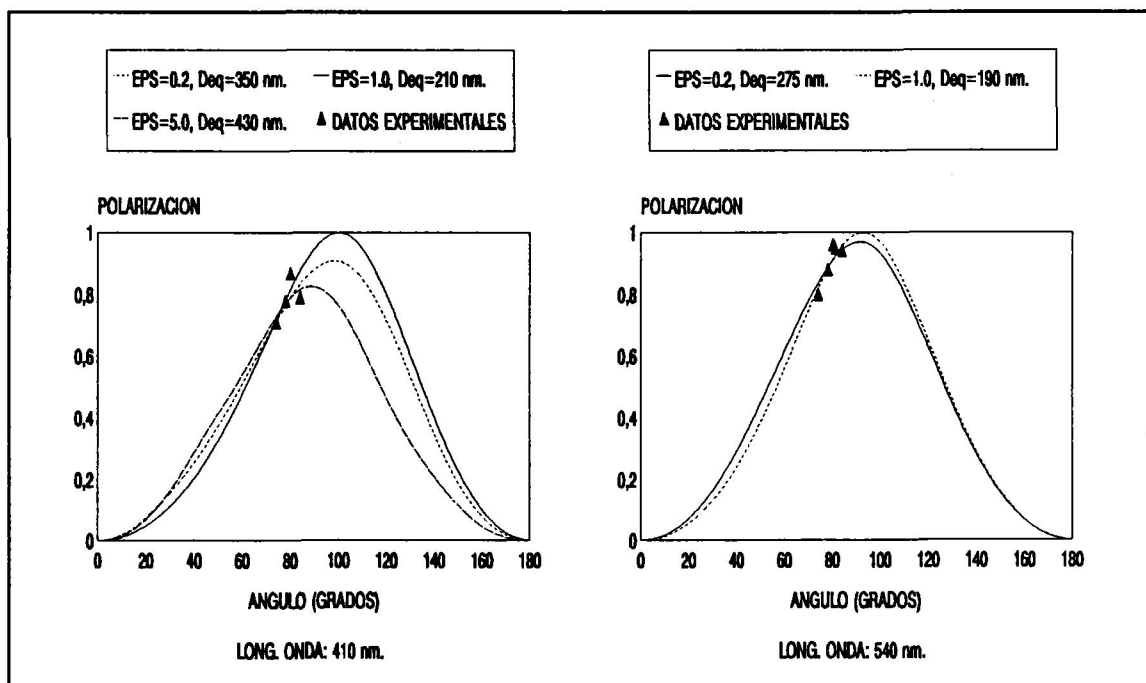


Fig. 70. Polarización vs. ángulo para datos experimentales de Tozer y Beeson (1974) comparado con ajustes teóricos mediante la teoría de la matriz T. Se suponen elipsoides de hielo.

En cualquier caso, puesto que la forma de las partículas influirá en el tamaño que habrán de tener para dar cuenta de las observaciones realizadas, y que el volumen de éstas resulta de especial importancia para cuantificar la cantidad de agua en forma de hielo que estas nubes pueden contener, no puede menos que recalcarse la importancia que tiene la mera posibilidad de la existencia de partículas mayores de lo que hasta ahora se había supuesto admitiendo partículas esféricas.

La determinación exacta de la forma y el tamaño de las partículas constituyentes de las nubes noctilucientes será difícil y requerirá mediciones más precisas del grado de polarización; la observación de datos adicionales de la luz dispersada, tales como el grado de polarización circular, habrá de ser tomada con mucha precaución, puesto que existen fenómenos capaces de inducir un cierto grado de polarización circular (por ejemplo, alineamiento parcial de las partículas, o existencia de dispersión múltiple) que pueden falsear los resultados.

Consideraciones análogas pueden hacerse respecto a un segundo tipo de nubes, análogas a las anteriores: las nubes estratosféricas polares (NEP). Estas nubes se forman sobre la Antártida y se cree que sus partículas actúan como superficies catalizadoras para los procesos que liberan átomos de cloro y bromo, responsables últimos de la destrucción estacional de la capa de ozono antártica (Toon y Turco 1991). La altitud de las nubes permite la toma directa, bajo condiciones controladas, de muestras de partículas (Goodman et al 1989), así como determinaciones mediante dispersión de luz. Las medidas mediante DCL (Goodman et al 1989; Ferry et al 1989; Kine et al 1989) confirman la existencia de dos tipos de nubes. Las nubes de tipo I contienen partículas de ácido nítrico (concentración >40%) de entre 0.2 y 0.5  $\mu\text{m}$ . Las nubes de tipo II constan de partículas de hielo de con forma no esférica (por lo general, prismas irregulares con una relación longitud/diámetro de entre 2 y 2.5) y un tamaño medio mayor que 5  $\mu\text{m}$ , si bien se han recogido muestras de 200  $\mu\text{m}$  de longitud.

**Referencias.**

P. Bezot, C. Hesse-Bezot y J. Bommelaer (1992): "Stability of coated and slightly charged silica particles under pressure: a light scattering study." *J. Molec. Liq.* 51, 123-138.

C.F. Bohren y D. Huffman (1983): "Absorption and Scattering of Light by Small Particles." Wiley & Sons, Nueva York.

E.B. Bradford y J.W. Vanderhoff. "Electron microscopy of monodisperse latexes." *J. Appl. Phys.* 26, 864-869.

V. Degiorgio, R. Piazza, M. Conti y J. Stavans (1991): "Dynamic light scattering study of concentrated dispersions of anisotropic spherical colloids." *Chem. Soc. Faraday Trans.* 87, 431-434.

A. Delgado y E. Matijevic (1991): "Particle size distribution of inorganic dispersions. a comparison of different techniques." *Part. Part. Syst. Charact.* 8, 128-135.

R.A. Dobbins y G.S. Jizmagian (1966): "Optical scattering cross sections for polydispersions of dielectric spheres." *J. Opt. Soc. Am.* 56, 1345-1350.

G.V. Ferry , E. Neish, M. Schultz y R.F. Pueschel (1989): "Concentrations and size distributions of antarctic stratospheric aerosols." *J. Geophys. Res.* 94, 16459-16474.

M. Gadsden (1978): "The sizes of particles in noctilucent clouds: implications for mesospheric water vapor." *J. Geophys. Res.* 83, 1155-1156.

M. Gadsden, P. Roghwell y M.J. Taylor (1979): "Detection of circularly polarised light from noctilucent clouds." *Nature* 278, 628-629.

J. Goodman, O.B. Toon, R.F. Pueschel, K.G. Snetsinger y S. Verma (1989): "Antarctic stratospheric ice crystals." *J. Geophys. Res.* 94, 16449-16457.

W. Heller y R.M. Tabibian (1957): "Experimental investigations no the light

scattering of colloidal spheres. II. Sources of error in turbidity measurements." *J. Coll. Sci.* 12, 25-39

W. Heller y M.L. Wallach (1963): "Experimental investigations no the light scattering of colloidal spheres. V. Determination of size distribution curves by means of spectra of the scattering ratio." *J. Chem. Phys.* 67, 2577-2583.

W. Heller y M.L. Wallach (1964): " Experimental investigations no the light scattering of colloidal spheres. VII. Resolving power of the  $\sigma$ -spectra method for determining size distribution curves." *J. Phys. Chem.* 68, 931-934.

W.P. Hsu y E. Matijevic (1985): "Optical properties of monodispersed hematite hydrosols." *Appl. Opt.* 24, 1623-1630.

T. Inagaki (1977): "Optical properties of polystyrene from the near-infrared to the x-ray region and convergence of optical sum rules." *Phys. Rev. D* 15, 3243-3253.

M. Kerker (1969): "The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation." Academic Press, San Diego.

M. Kerker, P. Scheiner, D.D. Cooke y J.P. Kratochvil (1979): "Absorption index and color of colloidal hematite." *J. Coll. Int. Sci.* 71, 176-187.

S. Kine, O.B. Toon, G.C. Toon, C.B. Farmer, E.V. Browell y M.P. McCormick (1989): "Measurements of size and composition of particles in polar stratospheric clouds from infrared solar absorption spectra." *J. Geophys. Res.* 94, 16481-16491.

S.H. Maron, M.E. Elder y P.E. Pierce (1963): "Determination of latex particle size by light scattering. V. Polarization ratio at  $90^\circ$ ." *J. Coll. Sci.* 18, 733-743.

M.I. Mishchenko (1992): "Light scattering by nonspherical ice grains: an application to noctilucent cloud particles." *Earth, Moon and Planets* 57, 203-211.

R. Pecora. Ed. (1985): "Dynamic Light Scattering." Plenum Press, Nueva York.

R. Piazza, J. Stavans, T. Bellini y V. Degiorgio (1989): "Light scattering study

of crystalline latex particles." *Opt. Comm.* 73, 263,267.

O.B. Toon y R.P. Turco (1991): "Nubes estratosféricas polares y empobrecimiento en ozono." *Investigación y Ciencia*, num. 179, pp. 34-41.

W.F. Tozer y D.E. Beeson (1974): "Optical model of noctilucent clouds based on polarimetric measurements from two sounding rocket campaigns." *J. Geophys. Res.* 79, 5607-5612.

M.L. Wallach y W. Heller (1964): "Experimental investigations on the light scattering of colloidal spheres. VI. Determination of size distribution curves by means of turbidity spectra." *J. Phys. Chem.* 34, 1796-1802.

R.L. Zollars (1980): "Turbidimetric method for on-line determination of latex particle number and particle size distribution." *J. Coll. Int. Sci.* 74, 163-172.

## VI. CONCLUSIONES.

Se ha descrito en esta memoria un estudio teórico y experimental de los fenómenos de dispersión de luz en sistemas de partículas, con especial énfasis en el análisis de la determinación de tamaños de partícula en suspensiones coloidales mediante métodos basados en dichos fenómenos. Las conclusiones más significativas alcanzadas en este trabajo pueden resumirse en los siguientes puntos:

### 1. Sobre el tratamiento teórico.

Se han puesto a punto y optimizado técnicas de cálculo numérico, y sus correspondientes programas, diseñados para:

a) Obtener las curvas de variación de la intensidad de luz dispersada por una suspensión de partículas coloidales supuestas esféricas.

b) Estimar la distribución de diámetros de partícula en este caso, utilizando datos de intensidad-ángulo y de índice de refracción de las partículas.

c) Obtener la variación de turbidez de una suspensión diluida con la longitud de onda de la luz incidente, y calcular las características de la distribución de diámetros de partícula esférica a partir de un conjunto de datos turbidez-longitud de onda

d) Corregir los datos de diámetro de partícula y polidispersión obtenidos con un dispositivo PCS, para obtener los parámetros de la distribución (en número) de diámetros.

e) Obtener las características de dispersión de luz por su sistema de partículas en el caso de que éstas no sean esféricas, sino elipsoidales de revolución de tamaño y relación de semiejes arbitrario. Se ha usado el formalismo de la matriz T o EBCM.

f) Calcular curvas teóricas de intensidad difundida-ángulo y turbidez-



longitud de onda por una suspensión de partículas coloidales (sin polidispersión en este caso) de geometría arbitraria.

g) Estimar el diámetro de la esfera equivalente y la relación de semiejes en las partículas de una suspensión coloidal utilizando datos de variación de intensidad-ángulo (con y sin inserción de polarizadores) y de turbidez-longitud de onda.

## 2. Sobre las técnicas y materiales utilizados.

Se han sintetizado para esta memoria partículas coloidales de poliestireno (esféricas y extremadamente monodispersas), de sílice (aproximadamente esféricas y moderadamente monodispersas con dos valores de diámetro medio) y de hematita de forma elipsoidal (cinco muestras distintas, con diferentes diámetros equivalentes y relaciones de semiejes).

Se han realizado determinaciones de

a) intensidad difundida - ángulo

b) turbidez - longitud de onda

c) espectroscopía de correlación de fotones (convencional y despolarizada)

en todos los tipos de suspensiones, que además fueron previamente estudiadas por microscopía electrónica.

## 3. Sobre los resultados obtenidos con las distintas técnicas.

### *Poliestireno:*

#### a) Dispersión clásica de luz: medidas intensidad - ángulo.

Se han obtenido datos muy reproducibles con esta técnica. El mejor ajuste, suponiendo partículas esféricas, se aproxima con error muy pequeño ( $\leq 10\%$ ) a los datos de microscopía electrónica. Si se utiliza el formalismo EBCM, los diámetros equivalentes son también muy parecidos a los obtenidos por microfotografía; se obtienen ligeras excentricidades, achacables a la existencia de un pequeño número de agregados.

#### b) Turbidez - longitud de onda.

En apariencia, estas medidas son menos sensibles a las características concretas de la distribución de tamaño. Sin embargo, son también muy reproducibles y, cuando se usa

la teoría de Mie para partículas esféricas, se obtienen excelentes resultados para la distribución de tamaños. El análisis de los mismos datos mediante el formalismo EBCM da en general resultado razonable para  $d_{eq}$ , aunque de nuevo los resultados sugieren la presencia de moderada excentricidad.

c) PCS.

Los datos directos de PCS obtenidos del dispositivo experimental utilizado pueden, si se corrigen adecuadamente, reproducir con errores menores del 10% los deducidos de microscopía electrónica. Esta corrección puede ser esencial para obtener ese grado de acuerdo.

*Sílice.*

Se trata de partículas de inferior "calidad" (en cuanto a esfericidad y monodispersidad). Los resultados más significativos derivados de su estudio fueron:

a) Dispersión clásica de luz.

La aplicación de la teoría de Mie a este tipo de datos arroja sistemáticamente mayores índices de anchura de la distribución (y por ello diámetros modales superiores) que los encontrados por microscopía. Los errores son por ello algo mayores con estas partículas, pero aun así se obtienen aproximaciones razonables a la distribución. El análisis mediante EBCM demuestra que la información obtenida en estos experimentos no es suficiente para estudiar rigurosamente la esfericidad de las muestras de sílice.

b) Turbidez - longitud de onda.

La falta de datos de variación del índice de refracción de la sílice con la longitud de onda limita la bondad de los resultados obtenidos. El error en el diámetro modal de la muestra estudiada es bastante elevado. Si no se dispone de la relación de Cauchy de las partículas estudiadas, el método  $\tau - \lambda$  sólo permite obtener un orden de magnitud para los parámetros de la distribución.

c) PCS.

Los resultados obtenidos con esta técnica, de nuevo corregidos convenientemente mediante la teoría de Mie, suponen una excelente aproximación al tamaño verdadero. Dado el relativamente pequeño tamaño de las partículas de sílice estudiadas, incluso la aproximación de Rayleigh puede ser satisfactoria.

*Hematita.*

La gran variedad de excentricidades y tamaños de las partículas utilizadas ha supuesto un excelente camino de comprobación de la fiabilidad de la técnica y métodos de cálculo descritos. Los resultados más significativos para estas partículas fueron:

a) Intensidad - ángulo.

Para todos los tamaños y formas se reproducen sin gran error los espectros angulares. El formalismo EBCM, único aplicable para estos sistemas, suministra valores muy razonables de  $d_{eq}$  y  $\epsilon$ . Es interesante que, para cada sistema, un mismo valor de  $d_{eq}$  con dos de  $\epsilon$  (un recíproco del otro) ajustan igualmente bien las curvas  $I - \theta$ . Por el contrario, si se usa dispersión despolarizada hay una única excentricidad (y un sólo diámetro de esfera equivalente) que ajuste los datos, de manera, además, muy satisfactoria.

b) Ajuste de los elementos de la matriz de dispersión.

Se han realizado, con este objetivo, medidas de intensidad-ángulo en seis condiciones distintas de polarizadores de entrada y salida. Con ello se han estimado los valores de los elementos de matriz  $F_{11}$ ,  $F_{12}$ ,  $F_{22}$  y  $F_{33}$ . Pueden obtenerse muy buenas aproximaciones a los datos de microscopía electrónica mediante este método, experimentalmente muy tedioso.

c) PCS para distintos ángulos de dispersión.

El análisis de los datos de PCS para distintos valores del ángulo de dispersión y, en concreto de las dependencias lineales  $\Gamma$  (constante de decaimiento de la función de autocorrelación) -  $k^2$  ( $k$ : vector de dispersión) ha permitido otro enfoque experimental para el estudio de suspensiones de partículas no esféricas. La aproximación, en algunos casos, es excelente entre estos resultados y los deducidos de microscopía.

**4. Sobre el análisis de datos de nubes noctilucientes.**

Usando datos bibliográficos sobre polarización de la luz difundida por nubes noctilucientes se han discutido los posibles tamaños de las partículas de hielo presentes en ellas, sin la restricción de esfericidad en las mismas.

## APENDICE: PROGRAMAS DE CALCULO

### 1. Programa INTMIE.

```

C      ARTURO QUIRANTES SIERRA
C      PROGRAMA INTMIE DE CALCULO DE INTENSIDADES DE DISPERSION
C      PARA LUZ INCIDENTE POLARIZADA VERTICAL
C      INSTRUCCION FORTRAN: FORTRAN INTMIE
C      INSTRUCCION LINK: LINK INTMIE,IMSL/LIBRARY
      DOUBLE PRECISION IVERTICAL,THETA,ALFA,SIGMA,PI(200)
      DOUBLE PRECISION TAU(200),P,LAMBDA,N,T,IEXP(100),TH(100)
      DOUBLE PRECISION NCERO,IMIE(100),SIGMINIMO,SIGMAXIMO,DESIGMA
      DOUBLE PRECISION NAS,CF,AG,SG,K,ERROR,IER,PE,PC,GU(100),TX
      DOUBLE PRECISION LK,LA,LB,ICE,IEE,MU,LT,NN,BA,BB
      DOUBLE PRECISION DIMINIMO,DIMAXIMO,DEDIAM,DIAM
      COMPLEX*16 M,ZETA(200),D(2),ZZ,A(200),B(200),ZQ,MALFA,S
      EXTERNAL DQDAGS,IVERTICAL
      COMMON/BLK/M,THETA,ALFA,SIGMA,PI,TAU
      PG=3.14159265358979D0/180.0D0
      N=1.3368
      M=(1.458D0,0.0D0)/N
      DO T=1,25
          WRITE (*,*)
      END DO
      WRITE (*,*) 'ALGO SURCA VELOZMENTE LOS TECLADOS'
      WRITE (*,*) 'ES UN PAJARO. ES UN AVION. NO. ES...'
      WRITE (*,*)
      WRITE (*,*) '          I N T M I E          '
      WRITE (*,*)
      WRITE (*,*) 'ESTE PROGRAMA CALCULA INTENSIDAD VS. ANGULO EN'
      WRITE (*,*) 'UN EXPERIMENTO DE SCATTERING DE MIE CON UNA'
      WRITE (*,*) 'DISTRIBUCION DESCONOCIDA DE PARTICULAS'
      WRITE (*,*) 'PARA INTENSIDAD INCIDENTE POLARIZADA VERTICAL'
C      AQUI SE INSERTAN VALORES EXPERIMENTALES DE INTENSIDAD
C      A T E N C I O N
C      INTRODUZCA LA INTENSIDAD MULTIPLICADA POR EL SENO DE THETA
      TH(1)=50.0D0
      TH(2)=60.0D0
      TH(3)=70.0D0
      TH(4)=80.0D0
      TH(5)=90.0D0
      TH(6)=100.0D0
      IEXP(1)=356.7D0

```

```

IEXP(2)=250.4D0
IEXP(3)=157.9D0
IEXP(4)=88.1D0
IEXP(5)=55.3D0
IEXP(6)=38.8D0
C  P=NUMERO DE VALORES, NCERO=VALOR CUYA INTENSIDAD SERA LA UNIDAD
    P=6
    NCERO=2
    DO K=1,P
        TH(K)=TH(K)*PG
    END DO
    IEE=IEXP(NCERO)
    DO T=1,P
        IEXP(T)=IEXP(T)/IEE
    END DO
20 WRITE (*,*)
    WRITE (*,*) 'AHORA, FIJE LOS RANGOS DE DIAMETRO Y SIGMA QUE
    WRITE (*,*) 'VAN A ENSAYARSE EN EL AJUSTE'
    WRITE (*,*) 'ENTRE EL VALOR MINIMO DEL DIAMETRO:'
    READ (*,*) DIMINIMO
    WRITE (*,*) 'ENTRE EL VALOR MAXIMO DEL DIAMETRO:'
    READ (*,*) DIMAXIMO
    WRITE (*,*) 'ENTRE EL VALOR DEL INCREMENTO DEL DIAMETRO:'
    READ (*,*) DEDIAM
    WRITE (*,*) 'ENTRE EL VALOR MINIMO DE SIGMA:'
    READ (*,*) SIGMINIMO
    WRITE (*,*) 'ENTRE EL VALOR MAXIMO DE SIGMA: '
    READ (*,*) SIGMAXIMO
    WRITE (*,*) 'ENTRE EL VALOR DEL INCREMENTO DE SIGMA: '
    READ (*,*) DESIGMA
    WRITE (*,*)
    WRITE (*,*) 'CON ESTOS DATOS, EL NUMERO DE PAREJAS'
    WRITE (*,*) 'DIAMETRO-SIGMA QUE SE VAN A ENSAYAR ES DE '
    NAS=(DIMAXIMO-DIMINIMO+DEDIAM)
    NAS=NAS*(SIGMAXIMO-SIGMINIMO+DESIGMA)/(DEDIAM*DESIGMA)
    WRITE (*,*) IDNINT(NAS)
    WRITE (*,*) 'Y EL NUMERO DE INTEGRALES A REALIZAR SERA DE '
    WRITE (*,*) IDNINT(NAS*P)
    WRITE (*,*) 'PROCESO DE CALCULO EN MARCHA'
    PC=1.0D6
    DO SIGMA=SIGMINIMO,SIGMAXIMO,DESIGMA
    DO DIAM=DIMINIMO,DIMAXIMO,DEDIAM
        DO K=1,P
C  SE SUPONE LONGITUD DE ONDA EN EL VACIO DE 488 nm (LASER ARGON)
            ALFA=DIAM*3.1415926536D0*N/488.0D0
            THETA=TH(K)
            MU=DCOS(THETA)
            PI(1)=1.0D0
            PI(2)=3.0D0*MU
            TAU(1)=MU
            TAU(2)=2.0D0*MU*PI(2)-3.0D0
            LK=DEXP(10.52D0*SIGMA)
            LA=ALFA/LK
            LB=ALFA*LK

```

1. Programa INTMIE.

169

```

    LT=LB+4.0D0*LB**(1.0D0/3.0D0)+3.0D0
    LT=IDNINT(LT)
    DO T=3,LT
        BA=2.0D0*T-1.0D0
        PI(T)=(BA*MU*PI(T-1)-T*PI(T-2))/(BA-T)
        TAU(T)=T*MU*PI(T)-(T+1.0D0)*PI(T-1)
    END DO
    CALL DQDAGS (IVERTICAL,LA,LB,0,1.0D-8,IMIE(K),ERROR)
END DO
PE=0.0D0
ICE=IMIE(NCERO)
DO K=1,P
    IMIE(K)=IMIE(K)/ICE
    PE=PE+(IMIE(K)-IEXP(K))*(IMIE(K)-IEXP(K))/(IEXP(K)*IEXP(K))
END DO
IF (PE.LE.PC) THEN
    DO K=1,P
        GU(K)=IMIE(K)
    END DO
    PC=PE
    AG=DIAM
    SG=SIGMA
    WRITE (*,*) 'MEJOR VALOR',DIAM,SIGMA,PE
ELSE
    WRITE (*,*) 'CONTINUANDO',DIAM,SIGMA,PE
END IF
END DO
CONTINUE
END DO
WRITE (*,*)
WRITE (*,*) 'EL MEJOR VALOR OBTENIDO HA SIDO: '
WRITE (*,*) 'ALFA= ',AG
WRITE (*,*) 'SIGMA= ',SG
WRITE (*,*) 'ERROR RESPECTO A VALORES EXPERIMENTALES: ',PC
WRITE (*,*)
WRITE (*,*) 'QUIERE DATOS EXPERIMENTALES?'
WRITE (*,*) '1=SI, 0=NO'
READ (*,*) TX
IF(TX.EQ.1) THEN
    WRITE (*,*) 'T,IEXP(T),IMIE(T)'
    DO K=1,P
        WRITE (*,*) K,IEXP(K),GU(K)
    END DO
END IF
CONTINUE
WRITE (*,*) '      FIN DEL PROGRAMA'
END

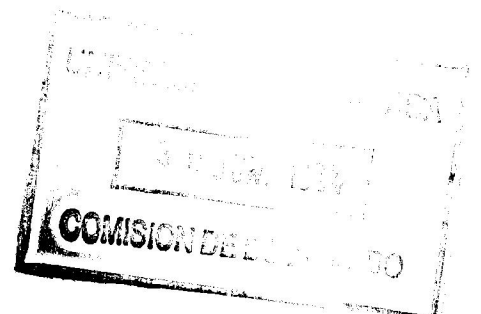
```

C  
C  
C  
C  
C

```

SUBROUTINA IVERTICAL
DOUBLE PRECISION FUNCTION IVERTICAL(X)
DOUBLE PRECISION X

```



```

DOUBLE PRECISION THETA,ALFA,SIGMA,PI(2000),TAU(2000)
DOUBLE PRECISION NT,PHI(2000),PSI(2),T,NN,BA,BB
COMPLEX*16 M,ZETA(2000),D(2),ZZ,A(2000),B(2000),ZQ,MALFA,S
COMMON/BLK/M,THETA,ALFA,SIGMA,PI,TAU
NT=X+4.0D0*X**(1.0D0/3.0D0)+2.5D0
NT=IDNINT(NT)
PHI(1)=DSIN(X)/X-DCOS(X)
PHI(2)=3.0D0*PHI(1)/X-DSIN(X)
PSI(1)=DCOS(X)/X+DSIN(X)
PSI(2)=3.0D0*PSI(1)/X-DCOS(X)
ZETA(1)=DCMPLX(PHI(1),PSI(1))
ZETA(2)=DCMPLX(PHI(2),PSI(2))
ZQ=DCMPLX(DSIN(X),DCOS(X))
MALFA=M*X
D(1)=MALFA/(1.0D0-MALFA*CDCOS(MALFA)/CDSIN(MALFA))
D(1)=D(1)-1.0D0/MALFA
D(2)=MALFA/(2.0D0-MALFA*D(1))-2.0D0/MALFA
ZZ=D(1)/M+1.0D0/X
A(1)=(ZZ*PHI(1)-DSIN(X))/(ZZ*ZETA(1)-ZQ)
ZZ=D(1)*M+1.0D0/X
B(1)=(ZZ*PHI(1)-DSIN(X))/(ZZ*ZETA(1)-ZQ)
ZZ=D(2)/M+2.0D0/X
A(2)=(ZZ*PHI(2)-PHI(1))/(ZZ*ZETA(2)-ZETA(1))
ZZ=D(2)*M+2.0D0/X
B(2)=(ZZ*PHI(2)-PHI(1))/(ZZ*ZETA(2)-ZETA(1))
S=(A(1)*PI(1)+B(1)*TAU(1))*3.0D0/2.0D0
S=S+(A(2)*PI(2)+B(2)*TAU(2))*5.0D0/6.0D0
DO T=3,NT
    D(1)=D(2)
    BA=2.0D0*T-1.0D0
    BB=(BA+2.0D0)/(T*(T+1.0D0))
    PHI(T)=BA*PHI(T-1)/X-PHI(T-2)
    ZETA(T)=BA*ZETA(T-1)/X-ZETA(T-2)
    D(2)=MALFA/(T-MALFA*D(1))-T/MALFA
    ZZ=D(2)/M+T/X
    A(T)=(ZZ*PHI(T)-PHI(T-1))/(ZZ*ZETA(T)-ZETA(T-1))
    ZZ=D(2)*M+T/X
    B(T)=(ZZ*PHI(T)-PHI(T-1))/(ZZ*ZETA(T)-ZETA(T-1))
    S=S+(A(T)*PI(T)+B(T)*TAU(T))*BB
C   PARA POLARIZACION HORIZONTAL, HACER S=S+(A*TAU+B*PI)*BB
END DO
IVERTICAL=DLOG(X/ALFA)/SIGMA
IVERTICAL=ABS(S)*ABS(S)*DEXP(-IVERTICAL*IVERTICAL/2.0D0)
40  CONTINUE
RETURN
END

```

## 2. Programa TAUMIE.

```

C   ARTURO QUIRANTES SIERRA
C   PROGRAMA TAUMIE PARA CALCULOS DE TURBIDEZ CON
C   DISTRIBUCIONES POLIDISPERSAS
C   INSTRUCCION FORTRAN: FORTRAN TAUMIE
C   INSTRUCCION LINK: LINK TAUMIE,IMSL/LIBRARY
DOUBLE PRECISION ALFA,SIGMA,INTEGRAL
DOUBLE PRECISION N,T,PC,PE,DP,DIMINIMO,DIMAXIMO,DEDIAM
DOUBLE PRECISION SIGMINIMO,SIGMAXIMO,DESIGMA,DIAM,NAS,CF,AG
DOUBLE PRECISION SG,ERROR,LK,LA,LB,PG,K,LZ,FI,NC(200),RT,RE
DOUBLE PRECISION NT,X,BA,PHI(200),PSI(2),S,ET(200)
DOUBLE PRECISION NTAU,TEXP(200),TTEO(200),LONDA(200)
INTEGER CH
COMPLEX*16 MC(200)
COMPLEX*16 M,ZETA(200),D(2),ZZ,A(200),B(200),ZQ,MA,BC
EXTERNAL DQDAGS,INTEGRAL
COMMON/BLK/M,ALFA,SIGMA
PG=3.14159265358979D0
DO T=1,15
    WRITE (*,*)
END DO
WRITE (*,*) 'ESTE ES EL PROGRAMA   = = = = T A U M I E = = = ='
WRITE (*,*)
WRITE (*,*) 'DE PARTICULAS CON POLIDISPERSION'
WRITE (*,*) 'PARA ELLO, SE INTRODUCEN LOS DATOS PARA'
WRITE (*,*) 'VALORES DE TURBIDEZ Y SE BUSCA LA PAREJA'
WRITE (*,*) 'DIAMETRO-SIGMA'
WRITE (*,*) 'QUE MEJOR AJUSTEN A DICHS VALORES'
WRITE (*,*)
C   INSERCIÓN DE VALORES EXPERIMENTALES DE TURBIDEZ
LONDA(1)=400.0D0
LONDA(2)=450.0D0
LONDA(3)=500.0D0
LONDA(4)=550.0D0
LONDA(5)=600.0D0
TEXP(1)=723.183D0
TEXP(2)=551.601D0
TEXP(3)=361.565D0
TEXP(4)=271.871D0
TEXP(5)=208.074D0
NTAU=5
RE=TEXP(1)
DO T=1,NTAU
    TEXP(T)=TEXP(T)/RE
C   SE INSERTAN LOS INDICES DE REFRACCIÓN DEL AGUA Y EL POLIESTIRENO
NC(T)=1.324D0+3046.0D0/(LONDA(T)*LONDA(T))
MC(T)=(1.0D0,0.0D0)*(1.5683+10087.0D0/(LONDA(T)*LONDA(T)))

```



```

                MC(T)=MC(T)/NC(T)
END DO
20  WRITE (*,*)
    WRITE (*,*) 'A CONTINUACION, FIJE LOS RANGOS DE DIAMETRO'
    WRITE (*,*) 'MODAL Y DEPOLIDISPERSION A ENSAYAR'
    WRITE (*,*) 'ENTRE EL VALOR MINIMO DEL DIAMETRO:'
    READ (*,*) DIMINIMO
    WRITE (*,*) 'ENTRE EL VALOR MAXIMO DEL DIAMETRO:'
    READ (*,*) DIMAXIMO
    WRITE (*,*) 'ENTRE EL VALOR DEL INCREMENTO DEL DIAMETRO:'
    READ (*,*) DEDIAM
    WRITE (*,*) 'ENTRE EL VALOR MINIMO DE SIGMA:'
    READ (*,*) SIGMINIMO
    WRITE (*,*) 'ENTRE EL VALOR MAXIMO DE SIGMA:'
    READ (*,*) SIGMAXIMO
    WRITE (*,*) 'ENTRE EL VALOR DEL INCREMENTO DE SIGMA:'
    READ (*,*) DESIGMA
    WRITE (*,*)
    NAS=(DIMAXIMO-DIMINIMO+DEDIAM)
    NAS=NAS*(SIGMAXIMO-SIGMINIMO+DESIGMA)/(DEDIAM*DESIGMA)
    WRITE (*,*) 'CON ESTOS DATOS, EL NUMERO DE PAREJAS'
    WRITE (*,*) 'DIAMETRO-SIGMA'
    WRITE (*,*) 'QUE SE VAN A ENSAYAR ES DE' ,IDNINT(NAS)
    WRITE (*,*)
    WRITE (*,*)
    WRITE (*,*) 'PROCESO DE CALCULO EN MARCHA'
    WRITE (*,*)
    PC=1.0D6
    DO SIGMA=SIGMINIMO,SIGMAXIMO,DESIGMA
    DO DIAM=DIMINIMO,DIMAXIMO,DEDIAM
        DO K=1,NTAU
            N=NC(K)
            M=MC(K)
            ALFA=DIAM*PG*N/LONDA(K)
            LK=DEXP(10.52D0*SIGMA)
            LA=ALFA/LK
            LB=ALFA*LK
            CALL DQDAGS (INTEGRAL,LA,LB,0,1.0D-8,TTEO(K),ERROR)
            TTEO(K)=TTEO(K)*3.0D0*DEXP(-8.0D0*SIGMA*SIGMA)
            TTEO(K)=TTEO(K)/(DIAM*((2.0D0*PG)**0.5D0)*SIGMA)
            TTEO(K)=TTEO(K)*1.0D7/(ALFA*ALFA*ALFA)
        END DO
        RT=TTEO(1)
        DO K=1,NTAU
            TTEO(K)=TTEO(K)/RT
            PE=PE+((TTEO(K)/TEXP(K))-1.0D0)*((TTEO(K)/TEXP(K))-1.0D0)
        END DO
        IF (PE.LE.PC) THEN
            DO T=1,NTAU
                ET(T)=TTEO(T)
            END DO
            PC=PE
            AG=DIAM
            SG=SIGMA
        END IF
    END DO

```

```

WRITE (*,*) 'MEJOR VALOR',DIAM,SIGMA,PE
ELSE
WRITE (*,*) 'CONTINUANDO',DIAM,SIGMA,PE
END IF
PE=0.0D0
END DO
CONTINUE
END DO
WRITE (*,*)
WRITE (*,*) 'EL MEJOR VALOR OBTENIDO HA SIDO: '
WRITE (*,*) 'DIAMETRO= ',AG
WRITE (*,*) 'SIGMA= ',SG
WRITE (*,*) 'DIFERENCIA RESPECTO A VALORES EXPERIMENTALES: ',PC
WRITE (*,*)
WRITE (*,*) 'DESEA VER LOS DATOS TEORICOS? (1=SI, 0=NO)'
READ (*,*) CH
IF (CH.EQ.1) THEN
WRITE (*,*) 'LONG.ONDA, TEXP, TMIE'
DO T=1,NTAU
WRITE (*,*) LONDA(T),TEXP(T),ET(T)
END DO
END IF
WRITE (*,*) '          FIN DEL PROGRAMA'
END

```

C  
C  
C  
C  
C

```

SUBROUTINA MOMENTO
DOUBLE PRECISION FUNCTION INTEGRAL(X)
DOUBLE PRECISION X
DOUBLE PRECISION ALFA,SIGMA,S
DOUBLE PRECISION NT,PHI(2000),PSI(2),T,BA
COMPLEX*16 M,ZETA(2000),D(2),ZZ,A(2000),B(2000),ZQ,MA,BC
COMMON/BLK/M,ALFA,SIGMA
NT=X+4.0D0*X**(1.0D0/3.0D0)+1.5D0
NT=IDNINT(NT)
PHI(1)=DSIN(X)/X-DCOS(X)
PHI(2)=3.0D0*PHI(1)/X-DSIN(X)
PSI(1)=DCOS(X)/X+DSIN(X)
PSI(2)=3.0D0*PSI(1)/X-DCOS(X)
ZETA(1)=DCMPLX(PHI(1),PSI(1))
ZETA(2)=DCMPLX(PHI(2),PSI(2))
ZQ=DCMPLX(DSIN(X),DCOS(X))
MA=M*X
D(1)=MA/(1.0D0-MA*CDCOS(MA)/CDSIN(MA))-1.0D0/MA
D(2)=MA/(2.0D0-MA*D(1))-2.0D0/MA
ZZ=D(1)/M+1.0D0/X
A(1)=(ZZ*PHI(1)-DSIN(X))/(ZZ*ZETA(1)-ZQ)
ZZ=D(1)*M+1.0D0/X
B(1)=(ZZ*PHI(1)-DSIN(X))/(ZZ*ZETA(1)-ZQ)
ZZ=D(2)/M+2.0D0/X
A(2)=(ZZ*PHI(2)-PHI(1))/(ZZ*ZETA(2)-ZETA(1))
ZZ=D(2)*M+2.0D0/X

```

```

B(2)=(ZZ*PHI(2)-PHI(1))/(ZZ*ZETA(2)-ZETA(1))
S=(ABS(A(1))*ABS(A(1))+ABS(B(1))*ABS(B(1)))*3.0D0
S=S+(ABS(A(2))*ABS(A(2))+ABS(B(2))*ABS(B(2)))*5.0D0
DO T=3,NT
    D(1)=D(2)
    BA=2.0D0*T-1.0D0
    BC=T/MA
    PHI(T)=BA*PHI(T-1)/X-PHI(T-2)
    ZETA(T)=BA*ZETA(T-1)/X-ZETA(T-2)
    D(2)=-BC+1.0D0/(BC-D(1))
    ZZ=D(2)/M+T/X
    A(T)=(ZZ*PHI(T)-PHI(T-1))/(ZZ*ZETA(T)-ZETA(T-1))
    ZZ=D(2)*M+T/X
    B(T)=(ZZ*PHI(T)-PHI(T-1))/(ZZ*ZETA(T)-ZETA(T-1))
    S=S+(ABS(A(T))*ABS(A(T))+ABS(B(T))*ABS(B(T)))*(BA+2.0D0)
END DO
INTEGRAL=DLOG(X/ALFA)/SIGMA
INTEGRAL=DEXP(-0.5D0*INTEGRAL*INTEGRAL)*S
100 CONTINUE
RETURN
END

```

## 3. Programa PCSMIE.

```

C      ARTURO QUIRANTES SIERRA
C      PROGRAMA PCSMIE PARA COMPARACION DE PARAMETROS PCS-ZOLD
C      INSTRUCCION FORTRAN: FORTRAN PCSMIE
C      INSTRUCCION LINK: LINK PCSMIE, IMSL/LIBRARY
      DOUBLE PRECISION MOMENTO, THETA, ALFA, SIGMA, PI(200), TAU(200)
      DOUBLE PRECISION N, T, PC, PE, DP, DIMINIMO, DIMAXIMO, DEDIAM
      DOUBLE PRECISION SIGMINIMO, SIGMAXIMO, DESIGMA, DIAM, NAS, CF, AG
      DOUBLE PRECISION SG, ERROR, LK, LA, LB, MU, LT, BA, INDICE, PG, DPCS
      DOUBLE PRECISION QPCS, DXP, QXP, AMC, AMU, AMD, NN, BB, BC, LN
      DOUBLE PRECISION LZ, DG, QG, CC, LAMBDA, ANGULO
      COMPLEX*16 M, ZETA(200), D(2), ZZ, A(200), B(200), ZQ, S, MA
      EXTERNAL DQDAGS, MOMENTO
      COMMON/BLK/M, ALFA, SIGMA, PI, TAU, INDICE
      PG=3.14159265358979323846D0
      LAMBDA=632.8D0
      N=1.3316D0
      M=(1.2D0,0.0D0)
      LN=LAMBDA/(PG*N)
      DO T=1,15
          WRITE (*,*)
      END DO
      WRITE (*,*) '          BIENVENIDO AL PROGRAMA'
      WRITE (*,*)
      WRITE (*,*) '          P C S M I E'
      WRITE (*,*)
      WRITE (*,*)
      WRITE (*,*) 'ESTE PROGRAMA TOMA UNOS VALORES DE Dpcs Y Q (PCS)'
      WRITE (*,*) 'Y BUSCA LOS VALORES CORRESPONDIENTES DE LA'
      WRITE (*,*) 'DISTRIBUCION PCS QUE MEJOR AJUSTAN'
      WRITE (*,*) 'SE SUPONEN LASER He-Ne Y PARTICULAS DE SILICE'
      WRITE (*,*)
      WRITE (*,*)
      WRITE (*,*) 'COMIENZE CON EL VALOR DEL ANGULO, EN GRADOS'
      READ (*,*) ANGULO
      MU=DCOS(ANGULO*PG/180.0D0)
      WRITE (*,*)
      WRITE (*,*) 'ENTRE EL VALOR DE Dpcs (nm.) DADO POR EL PCS: '
      READ(*,*) DPCS

```

```

WRITE (*,*) 'AHORA, EL VALOR DE Q DADO POR EL PCS: '
READ(*,*) QPCS
20 WRITE (*,*)
WRITE (*,*) 'A CONTINUACION, FIJE LOS RANGOS DE DIAMETRO Y'
WRITE (*,*) 'POLIDISPERSION A ENSAYAR'
WRITE (*,*) 'ENTRE EL VALOR MINIMO DEL DIAMETRO: '
READ (*,*) DIMINIMO
WRITE (*,*) 'ENTRE EL VALOR MAXIMO DEL DIAMETRO: '
READ (*,*) DIMAXIMO
WRITE (*,*) 'ENTRE EL VALOR DEL INCREMENTO DEL DIAMETRO: '
READ (*,*) DEDIAM
WRITE (*,*) 'ENTRE EL VALOR MINIMO DE SIGMA: '
READ (*,*) SIGMINIMO
WRITE (*,*) 'ENTRE EL VALOR MAXIMO DE SIGMA: '
READ (*,*) SIGMAXIMO
WRITE (*,*) 'ENTRE EL VALOR DEL INCREMENTO DE SIGMA: '
READ (*,*) DESIGMA
WRITE (*,*)
NAS=(DIMAXIMO-DIMINIMO+DEDIAM)
NAS=NAS*(SIGMAXIMO-SIGMINIMO+DESIGMA)/(DEDIAM*DESIGMA)
WRITE (*,*) 'CON ESTOS DATOS, EL NUMERO DE PAREJAS'
WRITE (*,*) 'DIAMETRO-SIGMA'
WRITE (*,*) 'QUE SE VAN A ENSAYAR ES DE ',IDNINT(NAS)
WRITE (*,*)
WRITE (*,*) 'PROCESO DE CALCULO EN MARCHA'
WRITE (*,*)
WRITE (*,*) 'INDICE DE REFRACCION: ',M
PC=1.0D6
CC=110.53D0
PI(1)=1.0D0
PI(2)=3.0D0*MU
TAU(1)=MU
LK=DEXP(SIGMAXIMO*(4.0D0*SIGMAXIMO*SIGMAXIMO+CC)**0.5D0)
LK=LK*DIMAXIMO/LN
LT=LK+4.0D0*LK**(1.0D0/3.0D0)+1.5D0
LT=IDNINT(LT)
DO T=2,LT-1
    BA=MU*PI(T)
    BB=BA-PI(T-1)
    TAU(T)=T*BB-PI(T-1)
    PI(T+1)=BA+BB*(T+1.0D0)/T
END DO
TAU(LT)=LT*(MU*PI(LT)-PI(LT-1))-PI(LT-1)
DO SIGMA=SIGMINIMO,SIGMAXIMO,DESIGMA
DO DIAM=DIMINIMO,DIMAXIMO,DEDIAM
    ALFA=DIAM/LN
    INDICE=0.0D0
    LK=DEXP(10.52D0*SIGMA)
    LA=ALFA/LK
    LB=ALFA*LK
    CALL DQDAGS (MOMENTO,LA,LB,0,1.0D-8,AMC,ERROR)
    INDICE=1.0D0
    LK=DEXP(SIGMA*(SIGMA*SIGMA+CC-2.0D0*DLOG(ALFA))**0.5D0)
    LZ=ALFA*DEXP(-SIGMA*SIGMA)

```

```

LA=LZ/LK
LB=LZ*LK
CALL DQDAGS (MOMENTO,LA,LB,0,1.0D-8,AMU,ERROR)
INDICE=2.0D0
LK=(4.0D0*SIGMA*SIGMA+CC-4.0D0*DLOG(ALFA))**0.5D0)
LK=DEXP(SIGMA*LK)
LZ=LZ*DEXP(-SIGMA*SIGMA)
LA=LZ/LK
LB=LZ*LK
CALL DQDAGS (MOMENTO,LA,LB,0,1.0D-8,AMD,ERROR)
DXP=AMC/AMU
DXP=DXP*LN
QXP=((AMC/AMU)*(AMD/AMU))-1.0D0
PE=((QXP/QPCS)-1.0D0)*((QXP/QPCS)-1.0D0)
PE=PE+((DPCS/DXP)-1.0D0)*((DPCS/DXP)-1.0D0)
IF (PE.LE.PC) THEN
    PC=PE
    AG=DIAM
    SG=SIGMA
    DG=DXP
    QG=QXP
    WRITE (*,*) 'MEJOR VALOR' ,DIAM,SIGMA,PE
ELSE
    WRITE (*,*) 'CONTINUANDO' ,DIAM,SIGMA,PE
END IF
END DO
CONTINUE
END DO
WRITE (*,*)
WRITE (*,*)
WRITE (*,*) 'FIN DEL AJUSTE. ESTOS SON LOS DATOS AJUSTADOS:'
WRITE (*,*) 'ANGULO UTILIZADO: ',ANGULO
WRITE (*,*)
WRITE (*,*) 'EL MEJOR VALOR OBTENIDO HA SIDO: '
WRITE (*,*) 'DIAMETRO= ',AG
WRITE (*,*) 'SIGMA= ',SG
WRITE (*,*) 'DATOS CALCULADOS: ',DG,QG
WRITE (*,*) 'DATOS EXPERIMENT: ',DPCS,QPCS
WRITE (*,*) 'DIFERENCIA RESPECTO A VALORES EXPERIMENTALES:
',PC
WRITE (*,*)
WRITE (*,*) '          FIN DEL PROGRAMA'
END
C
C
C
C

```

```

C   SUBROUTINA MOMENTO
      DOUBLE PRECISION FUNCTION MOMENTO(X)
      DOUBLE PRECISION X
      DOUBLE PRECISION THETA,ALFA,SIGMA,PI(200),TAU(200),INDICE
      DOUBLE PRECISION NT,PHI(200),PSI(2),T,NN,BA,BB,BC,LN
      COMPLEX*16 M,ZETA(200),D(2),ZZ,A(200),B(200),ZQ,S,MA
      COMMON/BLK/M,ALFA,SIGMA,PI,TAU,INDICE
      NT=X+4.0D0*X**(1.0D0/3.0D0)+1.5D0
      NT=IDNINT(NT)
      BA=DSIN(X)
      BB=DCOS(X)
      PHI(1)=BA/X-BB
      PHI(2)=3.0D0*PHI(1)/X-BA
      PSI(1)=BB/X+BA
      PSI(2)=3.0D0*PSI(1)/X-BB
      ZETA(1)=DCMPLX(PHI(1),PSI(1))
      ZETA(2)=DCMPLX(PHI(2),PSI(2))
      ZQ=DCMPLX(BA,BB)
      MA=M*X
      D(1)=MA/(1.0D0-MA*CDCOS(MA)/CDSIN(MA))-1.0D0/MA
      D(2)=MA/(2.0D0-MA*D(1))-2.0D0/MA
      ZZ=D(1)/M+1.0D0/X
      A(1)=(ZZ*PHI(1)-BA)/(ZZ*ZETA(1)-ZQ)
      ZZ=D(1)*M+1.0D0/X
      B(1)=(ZZ*PHI(1)-BA)/(ZZ*ZETA(1)-ZQ)
      ZZ=D(2)/M+2.0D0/X
      A(2)=(ZZ*PHI(2)-PHI(1))/(ZZ*ZETA(2)-ZETA(1))
      ZZ=D(2)*M+2.0D0/X
      B(2)=(ZZ*PHI(2)-PHI(1))/(ZZ*ZETA(2)-ZETA(1))
      S=(A(1)*TAU(1)+B(1)*PI(1))*1.5D0
      S=S+(A(2)*TAU(2)+B(2)*PI(2))/1.2D0
      DO T=3,NT
         D(1)=D(2)
         BA=T+T-1.0D0
         BB=(BA+2.0D0)/(T*(T+1.0D0))
         BC=T/MA
         PHI(T)=BA*PHI(T-1)/X-PHI(T-2)
         ZETA(T)=BA*ZETA(T-1)/X-ZETA(T-2)
         D(2)=-BC+1.0D0/(BC-D(1))
         ZZ=D(2)/M+T/X
         A(T)=(ZZ*PHI(T)-PHI(T-1))/(ZZ*ZETA(T)-ZETA(T-1))
         ZZ=D(2)*M+T/X
         B(T)=(ZZ*PHI(T)-PHI(T-1))/(ZZ*ZETA(T)-ZETA(T-1))
         S=S+(A(T)*TAU(T)+B(T)*PI(T))*BB
      DO
C   PARA POLARIZACION VERTICAL, S=S+(A*PI+B*TAU)*BB
      END DO
      MOMENTO=DLOG(X/ALFA)/SIGMA

```

```
MOMENTO=ABS(S)*ABS(S)*DEXP(-0.5D0*MOMENTO*MOMENTO)
MOMENTO=MOMENTO/(X**INDICE)
40 CONTINUE
RETURN
END
```



## 4. Programa MATRIZT

```

C      ARTURO QUIRANTES SIERRA
C      PROGRAMA MATRIZT PARA CALCULO DE COEFICIENTES DE DISPERSION
C      DE UNA SUSPENSION DE PARTICULAS COLOIDALES ESFEROIDALES
C      EL NUCLEO CENTRAL LO FORMA LA SUBROUTINA TNATURAL, QUE
C      CALCULA LA MATRIZ T DE UNA PARTICULA RESPECTO DE UNA
C      DIRECCION PRIVILEGIADA
C      DOUBLE PRECISION KA,KB,EPS,DELTA,CEXT,CSCA,SENTH,COSTH,XM
C      DOUBLE PRECISION CG,H,AJ,BJ,CJ,AM,BM,CM,DN,PG,ANG(200)
C      DOUBLE PRECISION CL1(16,33,16,17),CL2(16,33,16,33),CL3(16,33,16,33)
C      DOUBLE PRECISION AP1(50),AP2(50),AP3(50),AP4(50),BP1(50),BP2(50)
C      DOUBLE PRECISION PX1(50,50),PX2(50,50),PX3(50,50),PX4(50,50)
C      DOUBLE PRECISION A1(50),A2(50),A3(50),A4(50),B1(50),B2(50)
C      DOUBLE PRECISION KB1,KB2,KB3,EPS1,EPS2,EPS3,IE,KM,EM,KE,KE1,KE2,KE3
C      DOUBLE PRECISION FALLOS(10),DPRIMA,PC,PE,GE(50),GT(50)
C      DOUBLE PRECISION AE1(50),AE2(50),AE3(50),AE4(50),BE1(50),BE2(50)
C      DOUBLE PRECISION GM11(50),GM22(50),GM33(50),GM44(50),GM12(50),GM34(50)
C      DOUBLE PRECISION TC(100),TTEO(100),TEXP(100),LONDA(100)
C      DOUBLE PRECISION RT1,RT2,RT3,RT,RM,PI
C      COMPLEX*16 D1(16,16,33),D2(16,16,33),D3(16,16,33)
C      COMPLEX*16 AX1(16,16,33),AX2(16,16,33),BX1(16,33,33),BX2(16,33,33)
C      COMPLEX*16 G1(40),G2(40),G3(40),G4(40),G5(40),Z1,Z2,Z3,Z4,Z5
C      COMPLEX*16 TA(2),MR,T(44,44,23),CT,NR
C      INTEGER I,J,K,MP,M,N,N1,NPR,NSO,M1,S,NGAUSS,N1MAX,N2MAX
C      INTEGER IAJ,IBJ,ICJ,IAM,IBM,ICM,CUENTA,NTOPE,NX,CZ,DE
C      INTEGER NOCON,OPCION,NOCE(100),NOCC(100)
C      EXTERNAL PJJ,TNATURAL,CGORDAN
C      PI=3.14159265358979323D0
C      PG=PI/180.0D0
C      INDICE DE REFRACCION DE LA HEMATITA PARA LAMBDA=488 nm
C      MR=(2.32D0,0.36D0)
C      DO I=1,20
C          WRITE (*,*)
C      END DO
C      WRITE (*,*) '
C          BIENVENIDO AL PROGRAMA'
C      WRITE (*,*) '
C          ====='
C      WRITE (*,*) '
C          ===== M A T R I Z T ====='
C      WRITE (*,*) '
C          ====='
C      WRITE (*,*)
C      WRITE (*,*)
C      WRITE (*,*) 'ESTE PROGRAMA CALCULA LOS COEFICIENTES DE SCATTERING'
C      WRITE (*,*) 'PARA UN CONJUNTO DE PARTICULAS AXISIMETRICAS'
C      WRITE (*,*) 'SEGUN EL FORMALISMO OPERATIVO DE MISHCHENKO'
C      WRITE (*,*)
C      WRITE (*,*) 'ELIJA UN VALOR DEL PARAMETRO DE PRECISION DELTA'
C      WRITE (*,*) '(1): DELTA = 0.01 (ALTA VELOCIDAD)'
C      WRITE (*,*) '(2): DELTA = 0.001 (ALTA PRECISION)'

```

```

WRITE (*,*) '(3): DELTA A ELECCION DEL USUARIO'
WRITE (*,*) '(4): SIN PARAMETRO. INTRODUCCION MANUAL DE NMAX Y NGAUSS'
10 READ (*,*) DE
IF(DE.NE.1.AND.DE.NE.2.AND.DE.NE.3.AND.DE.NE.4) GO TO 10
IF(DE.EQ.1) DELTA=1.0D-2
IF(DE.EQ.2) DELTA=1.0D-3
IF(DE.EQ.3) THEN
20     WRITE (*,*) 'ENTRE EL VALOR DE DELTA:'
        READ (*,*) DELTA
        IF(DELTA.LE.0) GO TO 20
END IF
IF(DE.EQ.4) THEN
    WRITE (*,*) 'ENTRE EL VALOR DE N1MAX'
    READ (*,*) N1MAX
    WRITE (*,*) 'ENTRE EL VALOR DE N2MAX'
    READ (*,*) N2MAX
    IF(N2MAX.GT.N1MAX) N2MAX=N1MAX
    WRITE (*,*) 'ENTRE EL VALOR DE NGAUSS'
    READ (*,*) NGAUSS
END IF
WRITE (*,*) 'POR FAVOR, ENTRE LA MODALIDAD DE CALCULO:'
WRITE (*,*) '(1) TURBIDEZ vs. LAMBDA'
WRITE (*,*) '(2) INTENSIDAD vs. ANGULO'
30 READ (*,*) OPCION
IF(OPCION.NE.1.AND.OPCION.NE.2) GO TO 30
IF(OPCION.EQ.2) GO TO 40
C  =====
C  ===== OPCION 1: TURBIDEZ vs. LONGITUD DE ONDA =====
C  =====
LONDA(1)=200.0D0
LONDA(2)=220.0D0
LONDA(3)=240.0D0
LONDA(4)=260.0D0
LONDA(5)=280.0D0
LONDA(6)=300.0D0
LONDA(7)=320.0D0
TEXP(1)=11.8091D0
TEXP(2)=9.9425D0
TEXP(3)=8.0073D0
TEXP(4)=6.4055D0
TEXP(5)=5.2763D0
TEXP(6)=4.3696D0
TEXP(7)=3.6817D0
NTOPE=7
WRITE (*,*) 'AHORA, ENTRE LOS DATOS DE DIAMETROS A ENSAYAR:'
WRITE (*,*) 'ENTRE EL VALOR MENOR DE Deq(nm)'
READ (*,*) RT1
WRITE (*,*) 'ENTRE EL VALOR MAYOR DE Deq(nm)'
READ (*,*) RT2
WRITE (*,*) 'ENTRE EL VALOR DEL INCREMENTO DE Deq(nm)'
READ (*,*) RT3
WRITE (*,*) 'ENTRE EL VALOR MENOR DE A/B'
READ (*,*) EPS1
WRITE (*,*) 'ENTRE EL VALOR MAYOR DE A/B'

```

```

READ (*,*) EPS2
WRITE (*,*) 'ENTRE EL VALOR DEL INCREMENTO DE A/B'
READ (*,*) EPS3
PE=1.0D9
DO RT=RT1,RT2,RT3
DO EPS=EPS1,EPS2,EPS3
PC=0.0D0
DO N=1,NTOPE
  NOCON=0
C  INDICES DE REFRACCION DEL POLIESTIRENO Y EL AGUA
  NR=1.324D0+3046.0D0/(LONDA(N)*LONDA(N))
  MR=(1.5683D0+10087.0D0/(LONDA(N)*LONDA(N)))/NR
  KE=RT*PI*NR/LONDA(N)
  KB=KE*(EPS**(-2.0D0/3.0D0))
  KA=KB*EPS
  IF(DE.EQ.4) THEN
    NOCON=1000000*N1MAX+10000*N2MAX+NGAUSS
    CALL TNATURAL(MR,KA,KB,N1MAX,N2MAX,NGAUSS,CEXT,CSCA,T)
  ELSE
    CALL PJJ(MR,KA,KB,DELTA,CEXT,CSCA,T,NOCON,N1MAX,N2MAX)
  END IF
  TTEO(N)=LONDA(N)*LONDA(N)*CEXT/(2.0D0*PI*NR*1.0D0)
  TTEO(N)=TTEO(N)*3.0D0/(4.0D0*PI*RT*RT)
  TTEO(N)=TTEO(N)*1.0D7
  NOCE(N)=NOCON
  PC=PC+(1-(TTEO(N)/TTEO(1))/(TEXP(N)/TEXP(1)))**2
END DO
IF(PC.GT.PE) THEN
  WRITE (*,*) 'CONTINUANDO',REAL(RT),REAL(EPS),PC
ELSE
  PE=PC
  RM=RT
  EM=EPS
  WRITE (*,*) 'MEJOR VALOR',REAL(RT),REAL(EPS),PC
  DO N=2,NTOPE
    TC(N)=TTEO(N)/TTEO(1)
    NOCC(N)=NOCE(N)
  END DO
  TC(1)=1.0D0
  NOCC(1)=NOCE(1)
END IF
CONTINUE
END DO
CONTINUE
END DO
WRITE (*,*)
WRITE (*,*) 'EL MEJOR VALOR HA CORRESPONDIDO A:'
WRITE (*,*) 'Req(nm),EPS',REAL(RM),REAL(EM)
WRITE (*,*) 'N,TAUexp,TAUteo,NOCON'
DO N=1,NTOPE
  WRITE (*,*) N,REAL(TEXP(N)/TEXP(1)),REAL(TC(N)),NOCC(N)
END DO
WRITE (*,*) 'PARAMETRO DE AJUSTE:',PE
WRITE (*,*) 'FIN DEL CALCULO DE TURBIDEZ'

```

```

GO TO 1000
40 CONTINUE
C =====
C ===== OPCION 2: INTENSIDAD vs. ANGULO =====
C =====
WRITE (*,*) 'AHORA, INTRODUZCA EL RANGO DE DIAMETROS A ENSAYAR:'
WRITE (*,*) 'ENTRE EL VALOR MENOR DE KReq'
WRITE (*,*) '(Req ES EL RADIO DE LA ESFERA DE VOLUMEN EQUIVALENTE)'
READ (*,*) KE1
WRITE (*,*) 'ENTRE EL VALOR MAYOR DE KReq'
READ (*,*) KE2
WRITE (*,*) 'ENTRE EL VALOR DEL INCREMENTO EN KReq'
READ (*,*) KE3
WRITE (*,*) 'ENTRE EL VALOR MENOR DEL COCIENTE KA/KB'
READ (*,*) EPS1
WRITE (*,*) 'ENTRE EL VALOR MAYOR DEL COCIENTE KA/KB'
READ (*,*) EPS2
WRITE (*,*) 'ENTRE EL VALOR DEL INCREMENTO DE KA/KB'
READ (*,*) EPS3
PE=1.0D6
DO KE=KE1,KE2,KE3
DO EPS=EPS1,EPS2,EPS3
NOCON=0
KB=KE*(EPS**(-2.0D0/3.0D0))
KA=KB*EPS
IF(DE.EQ.4) THEN
    CALL TNATURAL (MR,KA,KB,N1MAX,N2MAX,NGAUSS,CEXT,CSCA,T)
    NOCON=1000*NGAUSS+1000000*N2MAX+100000000*N1MAX
ELSE
    CALL PJI(MR,KA,KB,DELTA,CEXT,CSCA,T,NOCON,N1MAX,N2MAX)
END IF
C FINALIZADO EL CALCULO DE LA MATRIZ T
C ===== SUBROUTINA DE COEFICIENTES DE CLEBSCH-GORDAN =====
C CASO 3: EL NUEVO N2MAX ES MAYOR QUE EL ANTERIOR
IF(NX.LT.N2MAX.AND.NX.NE.0) GO TO 180
C CASO 1: EL NUEVO N2MAX ES MENOR QUE EL ANTERIOR
IF(NX.GE.N2MAX.AND.NX.NE.0) GO TO 290
C
C CASO 2: PRIMER CALCULO DE CLEBSCH-GORDAN
IF(NX.EQ.0) THEN
DO 170 IAJ=1,N2MAX
AJ=DBLE(IAJ)
DO 160 IBJ=0,N2MAX+N2MAX
BJ=DBLE(IBJ)
DO 150 ICJ=MAX(1,ABS(IAJ-IBJ)),MIN(N2MAX,IAJ+IBJ)
CJ=DBLE(ICJ)
IF(MOD((IAJ+IBJ+ICJ),2).EQ.0) THEN
    CALL CGORDAN(AJ,BJ,CJ,0,0,0,CG)
    CL1(AJ,BJ+1,CJ,1)=CG
ELSE
    CL1(AJ,BJ+1,CJ,1)=0.0D0
END IF
DO 130 IAM=1,N2MAX
AM=DBLE(IAM)

```

```

BM=0.0D0
CALL CGORDAN(AJ,BJ,CJ,AM,BM,AM+BM,CG)
CL1(AJ,BJ+1,CJ,AM+1)=CG
130 CONTINUE
DO 140 IAM=-N2MAX,N2MAX
AM=DBLE(IAM)
IF(IAM.GE.0) THEN
    CZ=2*AM+1.0D0
ELSE
    CZ=-2*AM
END IF
BM=2.0D0
CALL CGORDAN(AJ,BJ,CJ,AM,BM,AM+BM,CG)
CL2(AJ,BJ+1,CJ,CZ)=CG
BM=1.0D0-AM
CALL CGORDAN(AJ,BJ,CJ,AM,BM,AM+BM,CG)
CL3(AJ,BJ+1,CJ,CZ)=CG
140 CONTINUE
150 CONTINUE
160 CONTINUE
170 CONTINUE
NX=N2MAX
GO TO 290
END IF
180 CONTINUE
C CASO 3: EL NUEVO N2MAX ES MAYOR QUE EL ANTERIOR
IF(NX.LT.N2MAX) THEN
C SUBROUTINA a
IAJ=NX+1
AJ=DBLE(IAJ)
DO 210 IBJ=0,NX+NX+2
BJ=DBLE(IBJ)
DO 200 ICJ=MAX(1,ABS(IAJ-IBJ)),MIN(NX+1,IAJ+IBJ)
CJ=DBLE(ICJ)
DO 190 IAM=-(NX+1),NX+1
AM=DBLE(IAM)
IF(IAM.GE.0) THEN
    CZ=2.0D0*AM+1.0D0
    BM=0.0D0
    CALL CGORDAN(AJ,BJ,CJ,AM,BM,AM+BM,CG)
    CL1(AJ,BJ+1,CJ,AM+1)=CG
ELSE
    CZ=-2.0D0*AM
END IF
BM=2.0D0
CALL CGORDAN(AJ,BJ,CJ,AM,BM,AM+BM,CG)
CL2(AJ,BJ+1,CJ,CZ)=CG
BM=1.0D0-AM
CALL CGORDAN(AJ,BJ,CJ,AM,BM,AM+BM,CG)
CL3(AJ,BJ+1,CJ,CZ)=CG
190 CONTINUE
200 CONTINUE
210 CONTINUE
DO 280 IAJ=1,NX

```

```

AJ=DBLE(IAJ)
C  SUBROUTINA b
DO 240 IBJ=NX+NX+1,NX+NX+2
BJ=DBLE(IBJ)
DO 230 ICJ=1,NX+1
CJ=DBLE(ICJ)
DO 220 IAM=-(NX+1),NX+1
      AM=DBLE(IAM)
      IF(IAM.GE.0) THEN
            CZ=2*AM+1.0D0
            BM=0.0D0
            CALL CGORDAN(AJ,BJ,CJ,AM,BM,AM+BM,CG)
            CL1(AJ,BJ+1,CJ,AM+1)=CG
      ELSE
            CZ=-2*AM
      END IF
      BM=2.0D0
      CALL CGORDAN(AJ,BJ,CJ,AM,BM,AM+BM,CG)
      CL2(AJ,BJ+1,CJ,CZ)=CG
      BM=1.0D0-AM
      CALL CGORDAN(AJ,BJ,CJ,AM,BM,AM+BM,CG)
      CL3(AJ,BJ+1,CJ,CZ)=CG
220 CONTINUE
230 CONTINUE
240 CONTINUE
DO 270 IBJ=0,NX+NX
BJ=DBLE(IBJ)
C  SUBROUTINA c
ICJ=NX+1
CJ=DBLE(ICJ)
DO 250 IAM=-(NX+1),NX+1
      AM=DBLE(IAM)
      IF(IAM.GE.0) THEN
            CZ=2.0D0*AM+1.0D0
            BM=0.0D0
            CALL CGORDAN(AJ,BJ,CJ,AM,BM,AM+BM,CG)
            CL1(AJ,BJ+1,CJ,AM+1)=CG
      ELSE
            CZ=-2.0D0*AM
      END IF
      BM=2.0D0
      CALL CGORDAN(AJ,BJ,CJ,AM,BM,AM+BM,CG)
      CL2(AJ,BJ+1,CJ,CZ)=CG
      BM=1.0D0-AM
      CALL CGORDAN(AJ,BJ,CJ,AM,BM,AM+BM,CG)
      CL3(AJ,BJ+1,CJ,CZ)=CG
250 CONTINUE
C  SUBROUTINA d
DO 260 ICJ=1,NX
CJ=DBLE(ICJ)
      IAM=-(NX+1)
      AM=DBLE(IAM)
      CZ=-2.0D0*AM
      BM=2.0D0

```

```

CALL CGORDAN(AJ,BJ,CJ,AM,BM,AM + BM,CG)
CL2(AJ,BJ + 1,CJ,CZ)=CG
BM=1.0D0-AM
CALL CGORDAN(AJ,BJ,CJ,AM,BM,AM + BM,CG)
CL3(AJ,BJ + 1,CJ,CZ)=CG
IAM=NX + 1
AM=DBLE(IAM)
CZ=2.0D0*AM + 1.0D0
BM=0.0D0
CALL CGORDAN(AJ,BJ,CJ,AM,BM,AM + BM,CG)
CL1(AJ,BJ + 1,CJ,AM + 1)=CG
BM=2.0D0
CALL CGORDAN(AJ,BJ,CJ,AM,BM,AM + BM,CG)
CL2(AJ,BJ + 1,CJ,CZ)=CG
BM=1.0D0-AM
CALL CGORDAN(AJ,BJ,CJ,AM,BM,AM + BM,CG)
CL3(AJ,BJ + 1,CJ,CZ)=CG
260 CONTINUE
270 CONTINUE
280 CONTINUE
NX=NX + 1
GO TO 180
END IF
C SALIDA DEL BUCLE DE CLEBSCH-GORDAN
290 CONTINUE
C TERMINADO EL PROCESO DE C-G
C = = = = TERMINADO PROCESO DE COEFICIENTES C-G = = = =
C CALCULO DE LOS PARAMETROS DE DESARROLLO
C PRIMERA PARTE: CALCULO DE LOS Bmnn'
DO 340 M=-N2MAX,N2MAX
DO 330 N=1,N2MAX
DO 320 N1=ABS(M-1),N2MAX + N2MAX
BX1(N,N1,M + N2MAX + 1)=0.0D0
BX2(N,N1,M + N2MAX + 1)=0.0D0
DO 310 NPR=MAX(1,ABS(N-N1)),MIN(N + N1,N2MAX)
IF(MOD((N + N1 + NPR),2).EQ.0) THEN
AX1(N,NPR,N1)=CL1(N,N1 + 1,NPR,1)*(T(N,NPR,1) + T(N + N1MAX,
* NPR + N1MAX,1))*0.5D0
AX2(N,NPR,N1)=CL1(N,N1 + 1,NPR,1)*(T(N,NPR,1) - T(N + N1MAX,
* NPR + N1MAX,1))*0.5D0
ELSE
AX1(N,NPR,N1)=0.0D0
AX2(N,NPR,N1)=0.0D0
END IF
DO 300 M1=1,MIN(N,NPR)
IF(MOD((N + N1 + NPR),2).EQ.0) THEN
TA(1)=T(N,NPR,M1 + 1) + T(N + N1MAX,NPR + N1MAX,M1 + 1)
TA(2)=T(N,NPR,M1 + 1) - T(N + N1MAX,NPR + N1MAX,M1 + 1)
ELSE
TA(1)=T(N,NPR + N1MAX,M1 + 1) + T(N + N1MAX,NPR,M1 + 1)
TA(2)=T(N,NPR + N1MAX,M1 + 1) - T(N + N1MAX,NPR,M1 + 1)
END IF
AX1(N,NPR,N1)=AX1(N,NPR,N1) + 1.0D0*TA(1)*CL1(N,N1 + 1,NPR,M1 + 1)
AX2(N,NPR,N1)=AX2(N,NPR,N1) + 1.0D0*TA(2)*CL1(N,N1 + 1,NPR,M1 + 1)

```

```

300  CONTINUE
      IF(M.GE.0) THEN
            CZ=2*M+1
      ELSE
            CZ=-2*M
      END IF
      CT=2.0D0*(0.0D0,1.0D0)**(NPR-N)/DSQRT(2.0D0*NPR+1.0D0)
      AX1(N,NPR,N1)=AX1(N,NPR,N1)*CT
      AX2(N,NPR,N1)=AX2(N,NPR,N1)*CT
      BX1(N,N1,M+N2MAX+1)=BX1(N,N1,M+N2MAX+1)+CL3(N,N1+1,NPR,CZ)*
*      AX1(N,NPR,N1)
      BX2(N,N1,M+N2MAX+1)=BX2(N,N1,M+N2MAX+1)+CL3(N,N1+1,NPR,CZ)*
*      AX2(N,NPR,N1)
310  CONTINUE
320  CONTINUE
330  CONTINUE
340  CONTINUE
      DO 410 S=0,N2MAX+N2MAX
      G1(S+1)=0.0D0
      G2(S+1)=0.0D0
      G3(S+1)=0.0D0
      G4(S+1)=0.0D0
      G5(S+1)=0.0D0
      DO 400 N=1,N2MAX
      DO 390 NSO=MAX(1,ABS(N-S)),N2MAX
      Z1=0.0D0
      Z2=0.0D0
      Z3=0.0D0
      Z4=0.0D0
      Z5=0.0D0
      DO 360 M=-MIN(N,NSO),MIN(N,NSO)
            D1(N,NSO,M+N2MAX+1)=0.0D0
            D2(N,NSO,M+N2MAX+1)=0.0D0
      DO 350 N1=ABS(M-1),N2MAX+N2MAX
            DN=2.0D0*N1+1.0D0
            D1(N,NSO,M+N2MAX+1)=D1(N,NSO,M+N2MAX+1)+DN*
*            BX1(N,N1,M+N2MAX+1)*DCONJG(BX1(NSO,N1,M+N2MAX+1))
            D2(N,NSO,M+N2MAX+1)=D2(N,NSO,M+N2MAX+1)+DN*
*            BX2(N,N1,M+N2MAX+1)*DCONJG(BX2(NSO,N1,M+N2MAX+1))
350  CONTINUE
      IF(M.LT.0) THEN
            IF(MOD((N+S-NSO),2).EQ.0) THEN
                  Z1=Z1+CL1(N,S+1,NSO,-M+1)*D1(N,NSO,M+N2MAX+1)
                  Z2=Z2+CL1(N,S+1,NSO,-M+1)*D2(N,NSO,M+N2MAX+1)
            ELSE
                  Z1=Z1-CL1(N,S+1,NSO,-M+1)*D1(N,NSO,M+N2MAX+1)
                  Z2=Z2-CL1(N,S+1,NSO,-M+1)*D2(N,NSO,M+N2MAX+1)
            END IF
      ELSE
            Z1=Z1+CL1(N,S+1,NSO,M+1)*D1(N,NSO,M+N2MAX+1)
            Z2=Z2+CL1(N,S+1,NSO,M+1)*D2(N,NSO,M+N2MAX+1)
      END IF
360  CONTINUE
C    LOS COEFICIENTES QUE POSTERIORMENTE SE DEFINIRAN COMO D1 Y D2

```



```

C   NO SON LOS MISMOS QUE LOS ANTERIORMENTE UTILIZADOS, SIMPLEMENTE
C   SE VUELVEN A EMPLEAR POR MÓTTIVOS DE AHORRO DE MEMORIA
DO 380 M=MAX(-N,-NSO+2),MIN(N,NSO+2)
      D3(N,NSO,M+N2MAX+1)=0.0DO
      D1(N,NSO,M+N2MAX+1)=0.0DO
      D2(N,NSO,M+N2MAX+1)=0.0DO
DO 370 N1=ABS(M-1),N2MAX+N2MAX
      DN=2.0D0*N1+1.0DO
      D3(N,NSO,M+N2MAX+1)=D3(N,NSO,M+N2MAX+1)+DN*
*         BX1(N,N1,M+N2MAX+1)*DCONJG(BX1(NSO,N1,2-M+N2MAX+1))
      D1(N,NSO,M+N2MAX+1)=D1(N,NSO,M+N2MAX+1)+DN*
*         BX2(N,N1,M+N2MAX+1)*DCONJG(BX2(NSO,N1,2-M+N2MAX+1))
      D2(N,NSO,M+N2MAX+1)=D2(N,NSO,M+N2MAX+1)+DN*
*         BX2(N,N1,M+N2MAX+1)*DCONJG(BX1(NSO,N1,2-M+N2MAX+1))
370  CONTINUE
      IF (M.LE.0) THEN
          CZ=-2*M+1
      ELSE
          CZ=2*M
      END IF
      Z3=Z3+CL2(N,S+1,NSO,CZ)*D3(N,NSO,M+N2MAX+1)
      Z4=Z4+CL2(N,S+1,NSO,CZ)*D1(N,NSO,M+N2MAX+1)
      Z5=Z5+CL2(N,S+1,NSO,CZ)*D2(N,NSO,M+N2MAX+1)
380  CONTINUE
      H=DSQRT((2.0D0*N+1.0D0)/(2.0D0*NSO+1.0D0))*(2.0D0*S+1.0D0)/(2*CSCA)
      IF(MOD((N+NSO-S),2).EQ.0) THEN
          G2(S+1)=G2(S+1)+H*Z2*CL1(N,S+1,NSO,1+1)
          G4(S+1)=G4(S+1)+H*Z4*CL2(N,S+1,NSO,2)
      ELSE
          G2(S+1)=G2(S+1)-H*Z2*CL1(N,S+1,NSO,1+1)
          G4(S+1)=G4(S+1)-H*Z4*CL2(N,S+1,NSO,2)
      END IF
      G3(S+1)=G3(S+1)+H*CL2(N,S+1,NSO,2)*Z3
      G1(S+1)=G1(S+1)+H*CL1(N,S+1,NSO,1+1)*Z1
      G5(S+1)=G5(S+1)-H*CL1(N,S+1,NSO,1+1)*Z5
390  CONTINUE
400  CONTINUE
      AP1(S+1)=DREAL(G1(S+1)+G2(S+1))
      AP2(S+1)=DREAL(G3(S+1)+G4(S+1))
      AP3(S+1)=DREAL(G3(S+1)-G4(S+1))
      AP4(S+1)=DREAL(G1(S+1)-G2(S+1))
      BP1(S+1)=2.0D0*DREAL(G5(S+1))
      BP2(S+1)=2.0D0*DIMAG(G5(S+1))
      XM=MAX(AP1(S+1),AP2(S+1),AP3(S+1),AP4(S+1),BP1(S+1),BP2(S+1))*1000
      IF(XM.LT.DELTA) GO TO 420
410  CONTINUE
420  CONTINUE
C   FINALIZADO EL CALCULO DE LOS COEFICIENTES DE DESARROLLO
C   CALCULO DE LOS COEFICIENTES DEPENDIENTES DEL ANGULO
      ANG(1)=74.0D0
      ANG(2)=78.0D0
      ANG(3)=80.0D0
      ANG(4)=81.0D0
      ANG(5)=84.0D0

```

```

AE2(1)=0.80D0
AE2(2)=0.88D0
AE2(3)=0.96D0
AE2(4)=0.95D0
AE2(5)=0.94D0
NTOPE=5
PC=0.0D0
DO N=1,NTOPE
    ANG(N)=ANG(N)*PG
    SENTH=DSIN(ANG(N))
    COSTH=DCOS(ANG(N))
    PX1(1,N)=COSTH
    PX1(2,N)=(3.0D0*COSTH*COSTH-1.0D0)/2.0D0
    PX2(1,N)=0.0D0
    PX2(2,N)=-SENTH*SENTH*DSQRT(0.375D0)
    PX3(1,N)=0.0D0
    PX3(2,N)=(1+COSTH)*(1+COSTH)/4.0D0
    PX4(1,N)=0.0D0
    PX4(2,N)=(1-COSTH)*(1-COSTH)/4.0D0
    A1(N)=AP1(1)+AP1(2)*PX1(1,N)+AP1(3)*PX1(2,N)
    A4(N)=AP4(1)+AP4(2)*PX1(1,N)+AP4(3)*PX1(2,N)
    A2(N)=(AP2(3)*(PX3(2,N)+PX4(2,N))+AP3(3)*(PX3(2,N)-PX4(2,N)))/2.0D0
    A3(N)=(AP2(3)*(PX3(2,N)-PX4(2,N))+AP3(3)*(PX3(2,N)+PX4(2,N)))/2.0D0
    B1(N)=BP1(3)*PX2(2,N)
    B2(N)=BP2(3)*PX2(2,N)
    DO S=3,N2MAX+N2MAX
        PX1(S,N)=(2.0D0*S-1.0D0)*COSTH*PX1(S-1,N)-(S-1.0D0)*PX1(S-2,N)
        PX1(S,N)=PX1(S,N)/S
        PX2(S,N)=(2.0D0*S-1.0D0)*COSTH*PX2(S-1,N)
        PX2(S,N)=PX2(S,N)-DSQRT((S-1.0D0)*(S-1.0D0)-4.0D0)*PX2(S-2,N)
        PX2(S,N)=PX2(S,N)/DSQRT(S*S-4.0D0)
        PX3(S,N)=(2.0D0*S-1.0D0)*(S*(S-1.0D0)*COSTH-4.0D0)*PX3(S-1,N)
        PX3(S,N)=PX3(S,N)-S*((S-1.0D0)*(S-1.0D0)-4.0D0)*PX3(S-2,N)
        PX3(S,N)=PX3(S,N)/((S-1.0D0)*(S*S-4.0D0))
        PX4(S,N)=(2.0D0*S-1.0D0)*(S*(S-1.0D0)*COSTH+4.0D0)*PX4(S-1,N)
        PX4(S,N)=PX4(S,N)-S*((S-1.0D0)*(S-1.0D0)-4.0D0)*PX4(S-2,N)
        PX4(S,N)=PX4(S,N)/((S-1.0D0)*(S*S-4.0D0))
        A1(N)=A1(N)+AP1(S+1)*PX1(S,N)
        A2(N)=A2(N)+(AP2(S+1)*(PX3(S,N)+PX4(S,N))+AP3(S+1)*(PX3(S,N)-
*           PX4(S,N)))/2.0D0
        A3(N)=A3(N)+(AP2(S+1)*(PX3(S,N)-PX4(S,N))+AP3(S+1)*(PX3(S,N)+
*           PX4(S,N)))/2.0D0
        A4(N)=A4(N)+AP4(S+1)*PX1(S,N)
        B1(N)=B1(N)+BP1(S+1)*PX2(S,N)
        B2(N)=B2(N)+BP2(S+1)*PX2(S,N)
    END DO
C  COMPROBACIONES DE LA EXACTITUD DE LOS CALCULOS CON DESIGUALDADES
FALLOS(1)=(A1(N)+A2(N))*(A1(N)+A2(N))-(A3(N)+A4(N))*(A3(N)+A4(N))
FALLOS(1)=FALLOS(1)-4*B1(N)*B1(N)-4*B2(N)*B2(N)
FALLOS(2)=A1(N)-A2(N)-ABS(A3(N)-A4(N))
FALLOS(3)=A1(N)+B1(N)-ABS(B1(N)+A2(N))
FALLOS(4)=A1(N)-B1(N)-ABS(B1(N)-A2(N))
DPRIMA=DELTA/100
IF(FALLOS(1).LT.(-DPRIMA)) WRITE (*,*) 'PRUEBA 1 NO SUPERADA',FALLOS(1)

```

```

IF(FALLOS(2).LT.(-DPRIMA)) WRITE (*,*) 'PRUEBA 2 NO SUPERADA',FALLOS(2)
IF(FALLOS(3).LT.(-DPRIMA)) WRITE (*,*) 'PRUEBA 3 NO SUPERADA',FALLOS(3)
IF(FALLOS(4).LT.(-DPRIMA)) WRITE (*,*) 'PRUEBA 4 NO SUPERADA',FALLOS(4)
END DO
DO N=1,NTOPE
    PC=PC+(-(B1(N)/A1(N))-AE2(N))**2
END DO
IF(PC.GT.PE) THEN
    WRITE (*,*) 'CONTINUANDO',REAL(KE),REAL(EPS),PC,NOCON
ELSE
    PE=PC
    KM=KE
    EM=EPS
    NOCE(1)=NOCON
    WRITE (*,*) 'MEJOR VALOR',REAL(KE),REAL(EPS),PC,NOCON
    DO S=1,NTOPE
        GM12(S)=-B1(S)/A1(S)
    END DO
END IF
C  ===== FIN DEL CALCULO DE COEFICIENTES DE EXPANSION =====
C  FIN DEL BUCLE DE KA
END DO
C  FIN DEL BUCLE DE KB
END DO
WRITE (*,*) 'EL MEJOR VALOR HA CORRESPONDIDO A:'
WRITE (*,*) 'KR,EPS,AJUSTE=',REAL(KM),REAL(EM),REAL(PE)
WRITE (*,*) 'VALORES TEORICOS Y EXPERIMENTALES:'
WRITE (*,*) 'S,F12,F33,F22'
DO S=1,NTOPE
    WRITE (*,*) S,REAL(ANG(S)*180.0D0/PI),REAL(GM12(S))
END DO
WRITE (*,*) REAL(KM),REAL(EM),NOCON
WRITE (*,*) 'PARAMETRO DE AJUSTE=',PE,NOCE(1)
WRITE (*,*) 'FIN DEL CALCULO DE INTENSIDADES'
1000 CONTINUE
WRITE (*,*) 'FIN DEL PROGRAMA'
WRITE (*,*)
WRITE (*,*)
WRITE (*,*) ' !!! S A Y O N A R A , B A B Y !!! '
END
C
C
C
C
C  SUBROUTINA DE CONVERGENCIA EN N1MAX,N2MAX,NGAUSS
SUBROUTINE P1L(MR,KA,KB,DELTA,CEXT,CSCA,T,NOCON,N1MAX,N2MAX)
DOUBLE PRECISION KA,KB,KE,CEXT,CSCA,C1(30),C2(30),K1,K2,K3,K4,K5,K6
DOUBLE PRECISION DELTA
INTEGER NMAX,N1MAX,N2MAX,NGAUSS,ML,NOCON
COMPLEX*16 MR,T(44,44,23)
EXTERNAL TNATURAL
C  ===== CONVERGENCIA EN N1MAX =====
KE=(KA*KA*KB)**(1.0D0/3.0D0)
NMAX=MIN(IDNINT(KE+4.0D0*(KE**(1.0D0/3.0D0))),15)

```

```

NGAUSS=NMAX*4
ML=0
CALL TNATURAL(MR,KA,KB,NMAX,ML,NGAUSS,CEXT,CSCA,T)
C1(NMAX)=CEXT
C2(NMAX)=CSCA
K3=1000.0D0
K4=1000.0D0
K1=100.0D0
K2=100.0D0
30  NMAX=NMAX+1
    NGAUSS=NMAX*4
    CALL TNATURAL(MR,KA,KB,NMAX,ML,NGAUSS,CEXT,CSCA,T)
    C1(NMAX)=CEXT
    C2(NMAX)=CSCA
    K5=K3
    K6=K4
    K3=K1
    K4=K2
    K1=DABS(1-C1(NMAX-1)/C1(NMAX))
    K2=DABS(1-C2(NMAX-1)/C2(NMAX))
    IF((MAX(K1,K2).GT.MAX(K3,K4)).AND.(MAX(K3,K4).GT.MAX(K5,K6))) THEN
        NMAX=NMAX-2
        NGAUSS=NGAUSS-8
        NOCON=100
        GO TO 40
    END IF
    IF(MAX(K1,K2).GT.DELTA/10) GO TO 30
    IF(NMAX.EQ.22) THEN
        NOCON=100
        GO TO 40
    END IF
40  CONTINUE
    N1MAX=NMAX
C   ===== CONVERGENCIA EN N2MAX =====
    N2MAX=MIN(IDNINT(KE),15)-1
50  N2MAX=N2MAX+1
    IF(N2MAX.GT.16) THEN
        N2MAX=16
        NOCON=NOCON+10
        GO TO 60
    END IF
    K1=DABS(1-C1(N2MAX)/C1(N1MAX))
    K2=DABS(1-C2(N2MAX)/C2(N1MAX))
    IF(MAX(K1,K2).GT.DELTA/10) GO TO 50
60  CONTINUE
C   ===== CONVERGENCIA EN NGAUSS =====
    NMAX=N1MAX
    ML=0
    NGAUSS=NMAX*4
    CALL TNATURAL(MR,KA,KB,NMAX,ML,NGAUSS,CEXT,CSCA,T)
    K3=1000.0D0
    K4=1000.0D0
    K1=100.0D0
    K2=100.0D0

```

```

70   C1(1)=CEXT
      C2(1)=CSCA
      NGAUSS=NGAUSS+4
      CALL TNATURAL(MR,KA,KB,NMAX,ML,NGAUSS,CEXT,CSCA,T)
      K5=K3
      K6=K4
      K3=K1
      K4=K2
      K1=DABS(1-C1(1)/CEXT)
      K2=DABS(1-C2(1)/CSCA)
      IF((MAX(K1,K2).GT.MAX(K3,K4)).AND.(MAX(K3,K4).GT.MAX(K5,K6))) THEN
          NGAUSS=NGAUSS-8
          NOCON=NOCON+1
          CALL TNATURAL(MR,KA,KB,N1MAX,N2MAX,NGAUSS,CEXT,CSCA,T)
          GO TO 80
      END IF
      IF(MAX(K1,K2).GT.DELTA/10) GO TO 70
      CALL TNATURAL(MR,KA,KB,N1MAX,N2MAX,NGAUSS,CEXT,CSCA,T)
80   CONTINUE
      NOCON=INT(1000*NGAUSS+1000000*N2MAX+100000000*N1MAX)+NOCON
      RETURN
      END

```

C  
C  
C  
C  
C

```

SUBROUTINA PARA CALCULO DE LA MATRIZ T NATURAL
SUBROUTINE TNATURAL(MR,KA,KB,NMAX,ML,NGAUSS,CEXT,CSCA,T)
DOUBLE PRECISION SENTH,COSTH,POLEG(50),KA,KB
DOUBLE PRECISION JR(30),YR(50),JJ(50),QA,F(100),I1
DOUBLE PRECISION I2,I3,I4,DERI,THETA,WTSN,DESEN
COMPLEX*16 A(44,44,23),B(44,44,23),T(44,44,23)
COMPLEX*16 JC(50),HA(50),QZ,BJ(50),QY,ZA,ZB,ZC
COMPLEX*16 IA,IB,IZ,ZD,ZE,ZF,ZR,AC,MKR,BC(50)
COMPLEX*16 XC(50),GM2,MR,CCX,MD
DOUBLE PRECISION PI,KR,JA,JZ,IPJ
DOUBLE PRECISION C1(30),C2(30),KAYUDA,P,CEXT,CSCA
DOUBLE PRECISION GM,FR(50),IK,IP,JP
INTEGER YI,M,I,J,IREL,JREL,TBUCLE
INTEGER N,DELTA,L,MTOPE,R,NMAX,ML,NGAUSS,SIM
DIMENSION RX(200),RW(200)
EXTERNAL HANKEL,LEGENDRE,GAUSSJORDAN,GAUSS
PI=3.14159256358979D0

```

```

C   SUBROUTINA DE CUADRATURA DE GAUSS
      CALL GAUSS(NGAUSS,RX,RW)
C   CALCULO DE RAICES CUADRADAS DE FACTORIALES
      FR(0)=1.0D0
      FR(1)=1.0D0
      FR(2)=DSQRT(2.0D0)
      DO I=3,50
          IK=REAL(I)
          FR(I)=FR(I-1)*DSQRT(IK)
      END DO
      MD=MR*MR

```

```

C   BUCLE DE M (PARAMETRO ACIMUTAL) Y DE THETA (ANGULO)
DO 40 M=0,ML
IF(M.EQ.0) THEN
    MTOPE=1
ELSE
    MTOPE=M
END IF
R=M+1
N=NMAX-MTOPE+1
DO 30 TBUCLE=1,NGAUSS
THETA=RX(TBUCLE)
SENTH=DSIN(THETA)
COSTH=DCOS(THETA)
WTSEN=RW(TBUCLE)*SENTH
CALL LEGENDRE (SENTH,COSTH,M,NMAX,POLEG)
C   ===== SI LA PARTICULA TIENE SIMETRIA ECUATORIAL, HAGA SIM=1 =====
C   ESFEROIDE ALARGADO (PROLADO)
SIM=1
KR=KA/DSQRT(SENTH*SENTH+(COSTH*KA/KB)**2.0D0)
DERI=SENTH*COSTH*((KA*KA/(KB*KB))-1.0D0)*KR*KR*KR
DERI=DERI/(KA*KA)
MKR=MR*KR
CALL HANKEL(KR,NMAX,HA)
CALL BESSEL(MKR,NMAX,BC)
DESEN=DERI*SENTH
DO 20 I=MTOPE,NMAX
    IREL=I-MTOPE+1
    IZ=HA(I+1)*WTSEN
    IA=HA(I)/HA(I+1)
    JZ=DREAL(IZ)
    JA=DREAL(HA(I))/DREAL(HA(I+1))
    IP=I*(I+1.0D0)
DO 10 J=MTOPE,NMAX
    JREL=J-MTOPE+1
    IB=MR*BC(J)/BC(J+1)
C   AVISO: PARA VALORES ELEVADOS DE M, LOS POLINOMIOS DE LEGENDRE
C   SE DISPARAN. POR ESO, SE CALCULAN DIVIDIDOS POR FACTORIALES
    I1=POLEG(I+1)/FR(I+M)
    I1=I1*POLEG(J+1)/FR(J+M)
    I2=POLEG(I+1)/FR(I+M)
    I2=I2*POLEG(J)/FR(J+M)
    I3=POLEG(I)/FR(I+M)
    I3=I3*POLEG(J+1)/FR(J+M)
    I4=POLEG(I)/FR(I+M)
    I4=I4*POLEG(J)/FR(J+M)
    JP=J*(J+1.0D0)
    IPJ=I*J/KR
C   CORRECCION SEGUN EL ARTICULO DE TSANG ET AL.
    GM=DSQRT((I+I+1.0D0)*(J+J+1.0D0)/(IP*JP))
    IF(MOD(M,2).NE.0) GM=-GM
    GM=GM*0.5D0*FR(J-M)*FR(I-M)
    GM2=(0.0D0,1.0D0)*GM
C   CALCULO DE LOS TERMINOS L+mI, I+mL Y PRIMAS PARA i+j=IMPAR O SIM=0
    IF((SIM.EQ.1.AND.MOD((I+J),2).NE.0).OR.SIM.NE.1) THEN

```

```

C      SI M=0, EL TERMINO VALE CERO
      IF(M.NE.0) THEN
      ZA=KR*(1.0D0+IA*IB)-J*IA-I*IB+IPJ
      ZB=(I+J)*COSTH*I1-(I+M)*I3-(J+M)*I2
      ZC=I1*(IP*IB+JP*IA-IPJ*(I+J+2.0D0))*DESEN
      ZR=ZC+(JA-IA)*JP*I1*DESEN
C      ===== - I+mL =====
      A(JREL,N+IREL,R)=A(JREL,N+IREL,R)-M*IZ*BC(J+1)*(KR*ZA*ZB+ZC)*GM
C      ===== - (I+mL)' =====
      ZA=ZA+(JA-IA)*(KR*IB-J)
      B(JREL,N+IREL,R)=B(JREL,N+IREL,R)-M*JZ*BC(J+1)*(KR*ZA*ZB+ZR)*GM
C      ===== L+mI =====
      ZA=KR*(MD+IA*IB)-J*IA-I*IB+IPJ
      A(N+JREL,IREL,R)=A(N+JREL,IREL,R)-IZ*BC(J+1)*(KR*ZA*ZB+ZC)*
* M*GM/MR
C      ===== (L+mI)' =====
      ZA=KR*(MD+JA*IB)-J*JA-I*IB+IPJ
      B(N+JREL,IREL,R)=B(N+JREL,IREL,R)-JZ*BC(J+1)*(KR*ZA*ZB+ZR)*
* M*GM/MR
      END IF
      END IF
      IF((SIM.EQ.1.AND.MOD((I+J),2).EQ.0).OR.SIM.NE.1) THEN
C      CALCULO DE LOS TERMINOS J+mK, K+mJ Y PRIMAS PARA I+J=PAR O SIM=1
      ZD=KR*(IB-MD*IA)+MD*I-J
      ZE=-I*COSTH*(J+M)*I2+J*(I+M)*COSTH*I3-(I+M)*(J+M)*I4
* +I1*(M*M+I*J*COSTH*COSTH)
      ZF=JP*(I*COSTH*I1-(I+M)*I3)-MD*IP*(J*COSTH*I1-(J+M)*I2)
      ZF=ZF*DESEN
C      ===== J+mK =====
      A(N+JREL,N+IREL,R)=A(N+JREL,N+IREL,R)+IZ*BC(J+1)*(KR*ZD*ZE+ZF)*
* GM2/MR
C      ===== (J+mK)' =====
      ZD=KR*(IB-MD*JA)+MD*I-J
      B(N+JREL,N+IREL,R)=B(N+JREL,N+IREL,R)+JZ*BC(J+1)*(KR*ZD*ZE+ZF)*
* GM2/MR
C      ===== K+mJ =====
      ZD=KR*(IB-IA)+I-J
      ZF=JP*(I*COSTH*I1-(I+M)*I3)-IP*(J*COSTH*I1-(J+M)*I2)
      ZF=ZF*DESEN
      A(JREL,IREL,R)=A(JREL,IREL,R)+IZ*BC(J+1)*(KR*ZD*ZE+ZF)*GM2
C      ===== (K+mJ)' =====
      ZD=KR*(IB-JA)+I-J
      B(JREL,IREL,R)=B(JREL,IREL,R)+JZ*BC(J+1)*(KR*ZD*ZE+ZF)*GM2
      END IF
C      FIN DEL BUCLE J
10     CONTINUE
C      FIN DEL BUCLE I
20     CONTINUE
C      FIN DEL BUCLE TBUCLE
30     CONTINUE
C      FIN DEL BUCLE M
40     CONTINUE
      CALL GAUSSJORDAN (A,B,NMAX,ML)
C      PUESTA A CERO PREVIA DE LA MATRIZ T

```

```

DO M=0,NMAX
DO J=1,NMAX+NMAX
DO I=1,NMAX+NMAX
    IF(T(I,J,M+1).NE.0) T(I,J,M+1)=(0.0D0,0.0D0)
END DO
END DO
END DO
C   TRASPOSICION DE LA MATRIZ Y DESCOMPRESION
DO M=0,ML
IF (M.EQ.0) THEN
    MTOPE=1
ELSE
    MTOPE=M
END IF
N=NMAX-MTOPE+1
DO I=1,N
DO J=1,N
    IREL=I+MTOPE-1
    JREL=J+MTOPE-1
    T(IRREL,JREL,M+1)=-B(J,I,M+1)
    T(IRREL+NMAX,JREL,M+1)=-B(J,I+N,M+1)
    T(IRREL,JREL+NMAX,M+1)=-B(J+N,I,M+1)
    T(IRREL+NMAX,JREL+NMAX,M+1)=-B(J+N,I+N,M+1)
    A(J,I,M+1)=(0.0D0,0.0D0)
    B(J,I,M+1)=(0.0D0,0.0D0)
    A(J,I+N,M+1)=(0.0D0,0.0D0)
    B(J,I+N,M+1)=(0.0D0,0.0D0)
    A(J+N,I,M+1)=(0.0D0,0.0D0)
    B(J+N,I,M+1)=(0.0D0,0.0D0)
    A(J+N,I+N,M+1)=(0.0D0,0.0D0)
    B(J+N,I+N,M+1)=(0.0D0,0.0D0)
END DO
END DO
END DO
CONTINUE
C   CALCULO DE SECCIONES EFICACES DE EXTINCION Y SCATTERING
CSCA=0.0D0
CEXT=0.0D0
CCX=(0.0D0,0.0D0)
IF(ML.GT.0) GO TO 100
DO I=1,NMAX
    CSCA=CSCA+(I+I+1.0D0)*(CDABS(T(I,I,1))*CDABS(T(I,I,1))+
*      CDABS(T(I+NMAX,I+NMAX,1))*CDABS(T(I+NMAX,I+NMAX,1)))
    CCX=CCX+(I+I+1.0D0)*(T(I,I,1)+T(I+NMAX,I+NMAX,1))
END DO
GO TO 110
100 CONTINUE
DO M=0,NMAX
DO I=1,NMAX
DO J=1,NMAX
C   DO M=0,MIN(I,J)
IF (M.EQ.0) THEN
    DELTA=1.0D0
ELSE

```



```

      DELTA=2.0D0
    END IF
    KAYUDA=(CDABS(T(I,J,M+1)))*(CDABS(T(I,J,M+1)))
    KAYUDA=KAYUDA+(CDABS(T(I+NMAX,J,M+1)))*(CDABS(T(I+NMAX,J,M+1)))
    KAYUDA=KAYUDA+(CDABS(T(I,J+NMAX,M+1)))*(CDABS(T(I,J+NMAX,M+1)))
    KAYUDA=KAYUDA+(CDABS(T(I+NMAX,J+NMAX,M+1)))*(CDABS(T(I+NMAX,
* J+NMAX,M+1)))
    CSCA=CSCA+DELTA*KAYUDA
    KAYUDA=(0.0D0,0.0D0)
  END DO
END DO
END DO
DO I=1,NMAX
DO M=1,I
CCX=CCX+2.0D0*(T(I,I,M+1)+T(I+NMAX,I+NMAX,M+1))
END DO
CCX=CCX+(T(I,I,1)+T(I+NMAX,I+NMAX,1))
END DO
110 CONTINUE
CEXT=-DREAL(CCX)
RETURN
END

C
C
C
C
C
C
C
SUBROUTINA DE CALCULO DE LAS FUNCIONES DE BESSEL, ARGUMENTO COMPLEJO
SE HA AUMENTADO EL INDICE EN UNA UNIDAD. ASI, BESSEL(n)=BC(n+1)
SUBROUTINE BESSEL(MKR,NMAX,BC)
INTEGER T,N1
COMPLEX*16 QB,BC(50),MKR,XC(50),XZ,BZ
N1=NMAX+15
XC(N1)=(0.0D0,0.0D0)
XC(N1-1)=(1.0D-35,0.0D0)
DO T=N1-2,1,-1
      XC(T)=(T+T+3.0D0)*XC(T+1)/MKR-XC(T+2)
END DO
XZ=3.0D0*XC(1)/MKR-XC(2)
BZ=CDSIN(MKR)/MKR
QB=BZ/XZ
BC(1)=XZ*QB
DO T=2,NMAX+1
      BC(T)=XC(T-1)*QB
END DO
CONTINUE
RETURN
END

C
C
C
C
C
C
SUBROUTINA DE CALCULO DE LAS FUNCIONES DE HANKEL DE ARGUMENTO REAL

```

```

C SE HA AUMENTADO EL INDICE EN UNA UNIDAD. ASI, HANKEL(n)=HA(n+1)
SUBROUTINE HANKEL(KR,NMAX,HA)
DOUBLE PRECISION QA,JJ(50),YR(50),KR,JZ,YZ
INTEGER T,N1
COMPLEX*16 HA(50)
N1=NMAX+15
JJ(N1)=0.0D0
JJ(N1-1)=1.0D-35
DO T=N1-2,1,-1
    JJ(T)=(T+T+3.0D0)*JJ(T+1)/KR-JJ(T+2)
C WRITE (*,*) T,JJ(T),KR
END DO
JZ=3.0D0*JJ(1)/KR-JJ(2)
QA=(DSIN(KR)/KR)/JZ
YR(1)=-DCOS(KR)/KR
YR(2)=(YR(1)-DSIN(KR))/KR
HA(1)=DCMPLX((DSIN(KR)/KR),YR(1))
HA(2)=DCMPLX(JJ(1)*QA,YR(2))
DO T=2,NMAX+1
    YR(T+1)=(T+T-1.0D0)*YR(T)/KR-YR(T-1)
    HA(T+1)=DCMPLX(JJ(T)*QA,YR(T+1))
END DO
CONTINUE
RETURN
END

C
C
C
C
C
C
C SUBROUTINA DE CALCULO DE LAS FUNCIONES ASOCIADAS DE LEGENDRE
SUBROUTINE LEGENDRE (SENTH,COSTH,M,NMAX,POLEG)
INTEGER TI,MM
DOUBLE PRECISION SENTH,COSTH,POLEG(50)
INTEGER NC
C CASO 1: SEN(THETA)=0 Y M DISTINTO DE 1
IF(SENTH.EQ.0.AND.M.NE.1) THEN
    DO TI=0,NMAX
        POLEG(TI+1)=0.0D0
    END DO
    RETURN
C CASO 2: SEN(THETA)=0 Y M=1
ELSE IF(SENTH.EQ.0.AND.M.EQ.1) THEN
    POLEG(2)=1.0D0
    POLEG(3)=3.0D0
    DO TI=3,NMAX
        POLEG(TI+1)=(TI+TI-1.0D0)*COSTH*POLEG(TI-1+1)
        POLEG(TI+1)=POLEG(TI+1)-(M+TI-1.0D0)*POLEG(TI-2+1)
        POLEG(TI+1)=POLEG(TI+1)/(TI-M)
    END DO
    RETURN
C CASO 3: SEN(THETA) DIST CERO Y M=0
ELSE IF(M.EQ.0) THEN
    POLEG(1)=1.0D0/SENTH

```

```

      POLEG(2)=COSTH/SENTH
      POLEG(3)=(3.0D0*COSTH*COSTH-1.0D0)/(2.0D0*SENTH)
      DO TI=3,NMAX
        POLEG(TI+1)=(TI+TI-1.0D0)*COSTH*POLEG(TI-1+1)
        POLEG(TI+1)=POLEG(TI+1)-(M+TI-1.0D0)*POLEG(TI-2+1)
        POLEG(TI+1)=POLEG(TI+1)/(TI-M)
      END DO
      RETURN
C     CASO 4: SEN(THETA) DIST CERO Y M DIST CERO
      ELSE
        POLEG(M+1)=1.0D0
        DO TI=0,M-1
          POLEG(TI+1)=0.0D0
          POLEG(M+1)=POLEG(M+1)*(TI+M+1)*SENTH/2.0D0
          POLEG(M+1)=POLEG(M+1)*(TI+TI+1.0D0)*SENTH
        END DO
        POLEG(M+1)=POLEG(M+1)/SENTH
        DO TI=M+1,NMAX
          POLEG(TI+1)=(TI+TI-1.0D0)*COSTH*POLEG(TI-1+1)
          POLEG(TI+1)=POLEG(TI+1)-(M+TI-1.0D0)*POLEG(TI-2+1)
          POLEG(TI+1)=POLEG(TI+1)/(TI-M)
        END DO
        RETURN
      END IF
      CONTINUE
      END
C
C
C
C
C     SUBROUTINA DE MULTIPLICACION-INVERSION DE MATRICES
C     MEDIANTE EL METODO DE GAUSS-JORDAN
C     ESTA SUBROUTINA EFECTUA LA OPERACION MATRICIAL  $A \cdot (-1) \cdot B$ 
C     ESTO ES: EL INVERSO DEL TRASPUESTO DE LA MATRIZ A
C     MULTIPLICADO POR EL TRASPUESTO DE LA MATRIZ B
C     EL RESULTADO SE ALMACENA EN LA MATRIZ T
C     REFERENCIA: "LIGHT SCATTERING BY PARTICLES: COMPUTATIONAL
C     METHODS" P.W. BARBER, S.C. HILL, PP. 177-178
C     SUBROUTINE GAUSSJORDAN (A,B,NMAX,ML)
C     COMPLEX*16 A(44,44,23),B(44,44,23),AIJMAX,ARAT
C     INTEGER NP,NI,NJ,JMAX,K,LS(50),NQ,NMAX
      DO NP=0,ML
        NQ=NMAX+NMAX+2-(NP+NP)
        IF (NP.EQ.0) THEN
          NQ=NMAX+NMAX
        END IF
        DO 960 NI=1,NQ
          AIJMAX=A(NI,1,NP+1)
          JMAX=1
          DO 910 NJ=2,NQ
            IF (ABS(A(NI,NJ,NP+1)).GT.ABS(AIJMAX)) THEN
              AIJMAX=A(NI,NJ,NP+1)
              JMAX=NJ
            END IF

```

```

910      CONTINUE
C      WRITE (*,*) NMAX,NP,NI,AIJMAX
      DO 920 NJ=1,NQ
          A(NI,NJ,NP+1)=A(NI,NJ,NP+1)/AIJMAX
          B(NI,NJ,NP+1)=B(NI,NJ,NP+1)/AIJMAX
920      CONTINUE
      DO 950 K=1,NQ
          IF(K.NE.NI) THEN
              ARAT=-A(K,JMAX,NP+1)
              DO 930 NJ=1,NQ
                  IF(ABS(A(NI,NJ,NP+1)).GT.0.0) THEN
                      A(K,NJ,NP+1)=ARAT*A(NI,NJ,NP+1)+A(K,NJ,NP+1)
                  END IF
930          CONTINUE
              A(K,JMAX,NP+1)=0.0
              DO 940 NJ=1,NQ
                  IF(ABS(B(NI,NJ,NP+1)).GT.0.0) THEN
                      B(K,NJ,NP+1)=ARAT*B(NI,NJ,NP+1)+B(K,NJ,NP+1)
                  END IF
940          CONTINUE
              END IF
950          CONTINUE
          LS(JMAX)=NI
960      CONTINUE
      DO 990 NI=1,NQ
          K=NI
970          K=LS(K)
          IF (K.LT.NI) GO TO 970
          IF (K.GT.0) THEN
              DO 980 NJ=1,NQ
                  ARAT=B(NI,NJ,NP+1)
                  B(NI,NJ,NP+1)=B(K,NJ,NP+1)
                  B(K,NJ,NP+1)=ARAT
980          CONTINUE
              END IF
990      CONTINUE
          END DO
      CONTINUE
  END

```

C  
C  
C  
C

SUBROUTINA DE CALCULO DE LOS PESOS Y ABSCISAS EN LA  
INTEGRACION DE GAUSS  
REFERENCIA : "LIGHT SCATTERING BY PARTICLES: COMPUTATIONAL  
METHODS", P.W. BARBER Y S.C. HILL, PP. 172-173  
SUBROUTINE GAUSS(NGAUSS,RX,RW)  
DIMENSION RX(NGAUSS),RW(NGAUSS)  
DOUBLE PRECISION CN,CNN1,APPFCT,CON1,CON2,B,BISQ,BFROOT,XI,X  
DOUBLE PRECISION PM1,PM2,RN,AUX,DER1P,DER2P,RATIO,PROD  
INTEGER NDIV2,NP1,NM1,NM2,IN  
DATA PI,CONST,TOL/3.14159265358979D0,0.148678816357D0,1.0D-7/  
DATA C1,C2,C3,C4/0.125D0,-0.0807291666D0,0.2460286458D0,-1.824438767D0/

```

IF(NGAUSS.EQ.1) THEN
  RX(1)=0.5773502692D0
  RW(1)=1.0D0
  RETURN
END IF
CN=REAL(NGAUSS)
NDIV2=NGAUSS/2
NP1=NGAUSS+1
CNN1=CN*(CN+1.0D0)
APPFCT=1.0D0/DSQRT((CN+0.5D0)**2+CONST)
CON1=0.5D0*PI
CON2=0.5D0*PI
DO 1030 K=1,NDIV2
  B=(REAL(K)-0.25D0)*PI
  BISQ=1.0D0/B**2
  BFROOT=B*(1.0D0+BISQ*(C1+BISQ*(C2+BISQ*(C3+C4*BISQ))))
  XI=DCOS(APPFCT*BFROOT)
1010  X=XI
  PM2=1.0D0
  PM1=X
  DO 1020 IN=2,NGAUSS
    RN=REAL(IN)
    P=((2.0D0*RN-1.0D0)*X*PM1-(RN-1.0D0)*PM2)/RN
    PM2=PM1
    PM1=P
1020  CONTINUE
  PM1=PM2
  AUX=1.0D0/(1.0D0-X**2)
  DER1P=CN*(PM1-X*P)*AUX
  DER2P=(2.0D0*X*DER1P-CNN1*P)*AUX
  RATIO=P/DER1P
  XI=X-RATIO*(1.0D0+RATIO*DER2P/(2.0D0*DER1P))
  IF(ABS(XI-X).GT.TOL) GO TO 1010
  RX(K)=-XI
  RW(K)=2.0D0*(1.0D0-XI**2)/(CN*PM1)**2
  RX(NP1-K)=-RX(K)
  RW(NP1-K)=RW(K)
1030  CONTINUE
  IF(MOD(NGAUSS,2).NE.0) THEN
    RX(NDIV2+1)=0.0D0
    NM1=NGAUSS-1
    NM2=NGAUSS-2
    PROD=CN
    DO 1040 K=1,NM2,2
      PROD=PROD*REAL(NM1-K)/REAL(N-K)
1040  CONTINUE
    RW(NDIV2+1)=2.0D0/PROD**2
  END IF
  DO 1050 K=1,NGAUSS
    RX(K)=CON1*RX(K)+CON2
    RW(K)=CON1*RW(K)
1050  CONTINUE
  RETURN
END

```



```
50  CONTINUE
    IP=K1+LB+JC
    P=1-2*(IP-IP/2*2)
    CG=P*X*DSQRT(FN)
C   HASTA AQUI, CG ES UN COEFICIENTE 3-J DE WIGNER
C   A CONTINUACION, SE TRANSFORMARA EN UN COEFICIENTE DE CLEBSCH-GORDAN
    CG=CG*DSQRT(2*CJ+1)*(-1)**IDNINT(AJ-BJ-CM)
20  CONTINUE
    RETURN
    END
```

