IDENTIFICACIÓN DE PROPIEDADES CON MEDICIONES DE DISPERSIÓN DE LUZ

Gloria Frontini

INTEMA
Univ. Nacional de Mar del Plata
ARGENTINA

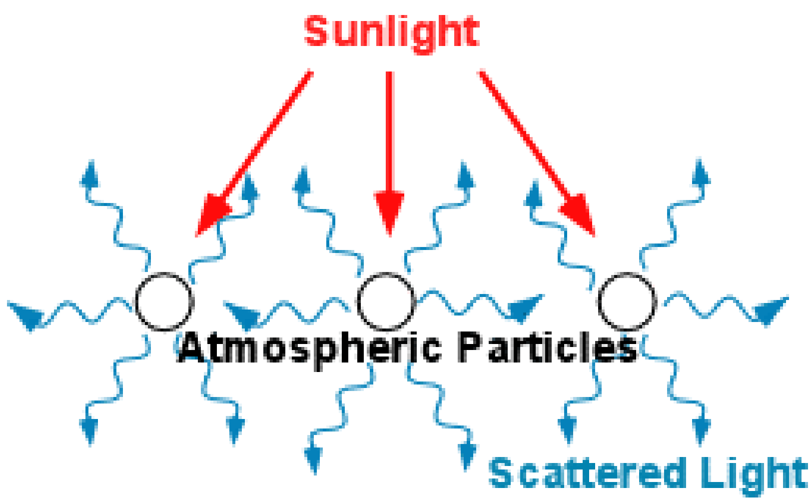
Muito obrigada por me convidarem a participar neste Congresso

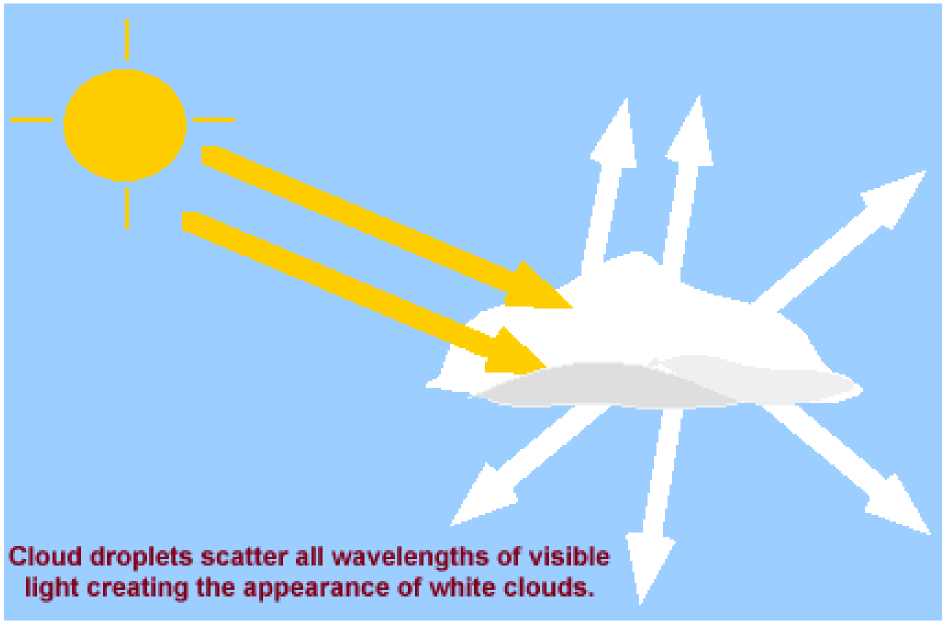
Gosto muito de vir a Brasil !

UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MATERIALES

Dispersión en la atmósfera

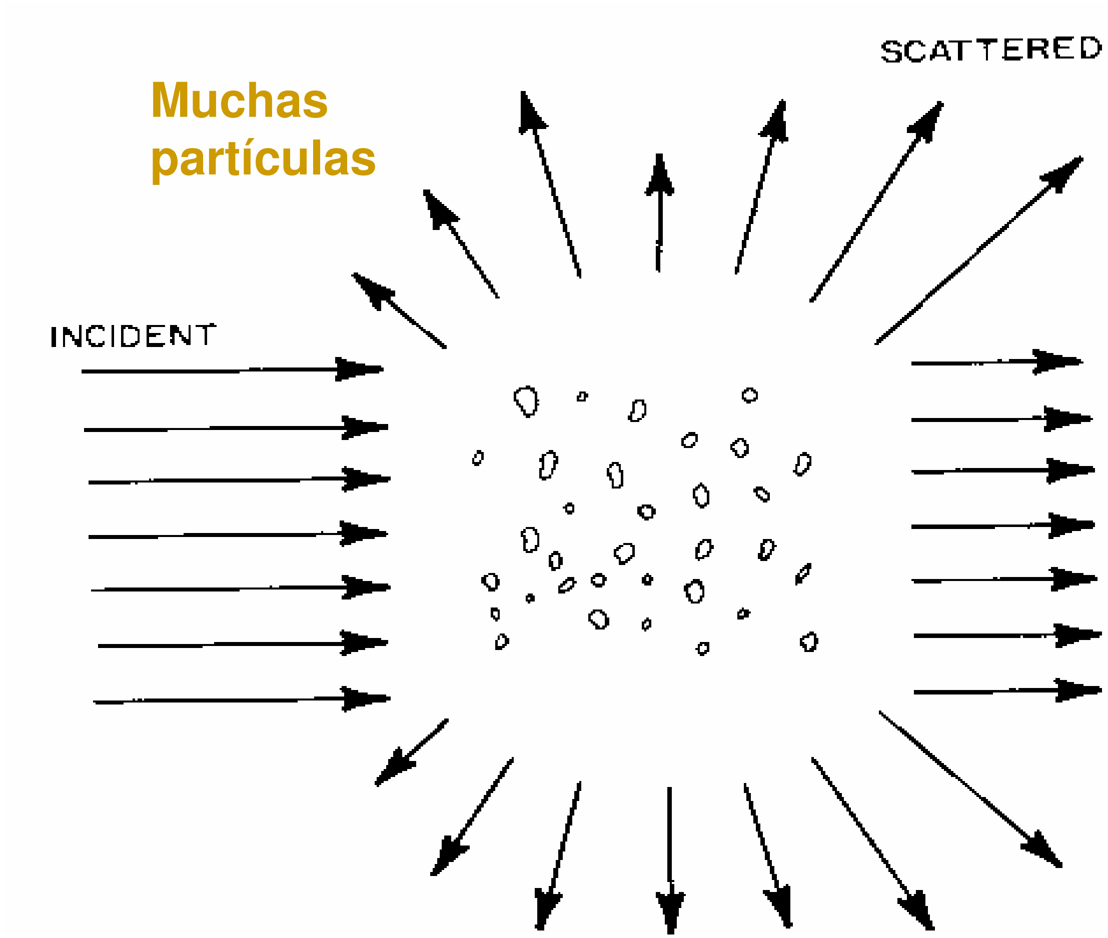




Proceso básico de la dispersión de Ondas Electromagnéticas

- La materia está compuesta de ***cargas eléctricas***
- Cuando se iluminan con radiación, las cargas ***oscilan***
- Las ***cargas aceleradas*** emiten radiación secundaria que se denomina ***radiación dispersada***
- Se puede mostrar que un ***material homogéneo no produce scattering***
- La ***dispersión*** está asociada a las ***discontinuidades*** de la materia

Dispersión = excitación + emisión

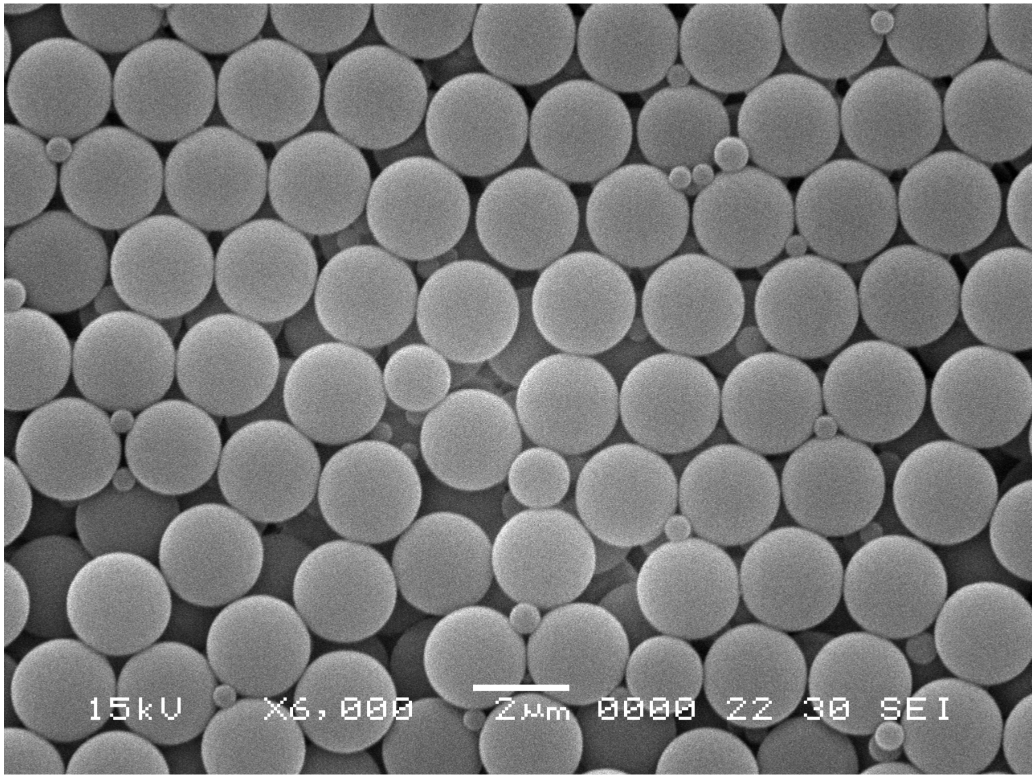


Ejemplos de estos sistemas

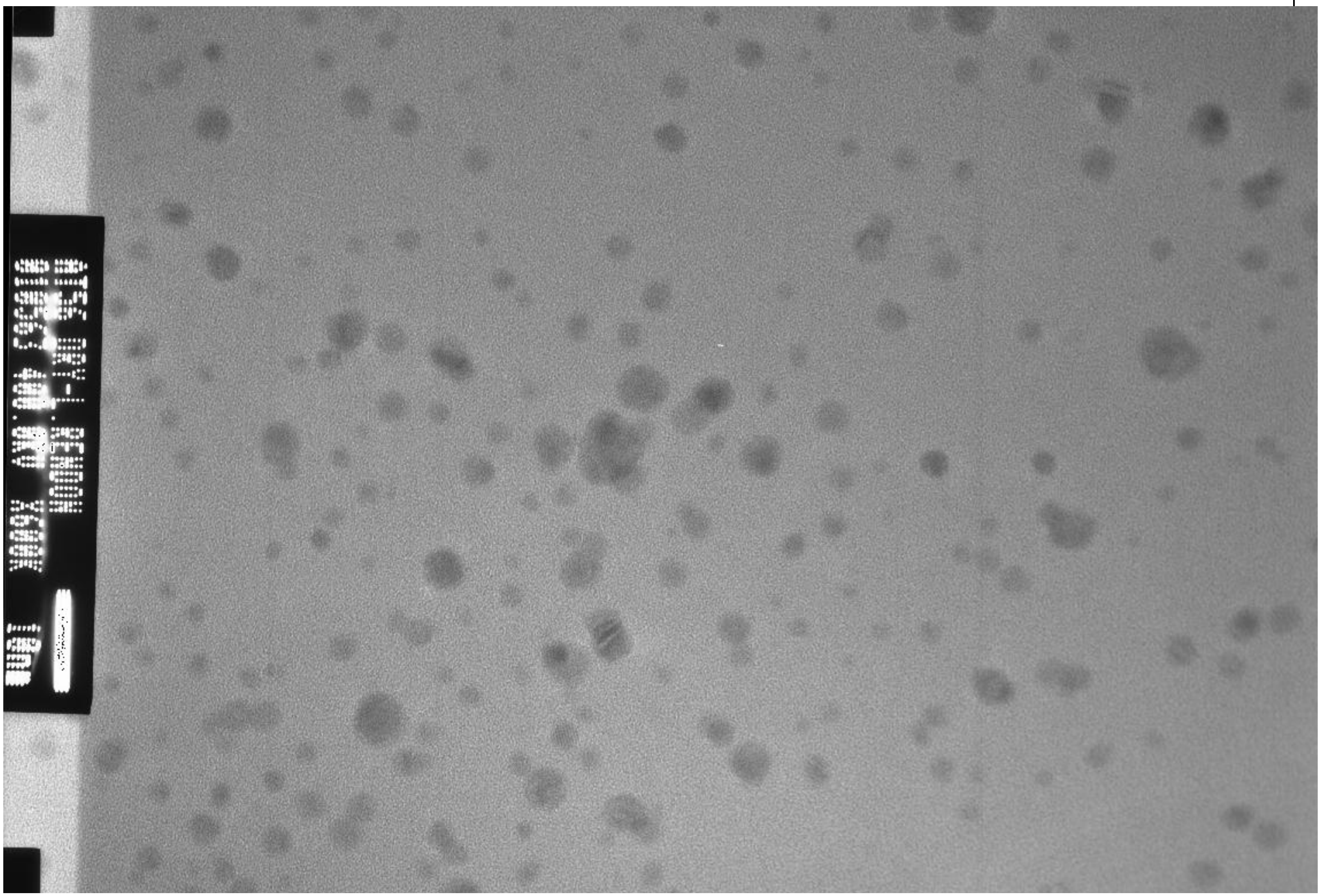
Aerosoles

Emulsiones
Suspensiones
Látex
Sólidos con inclusiones

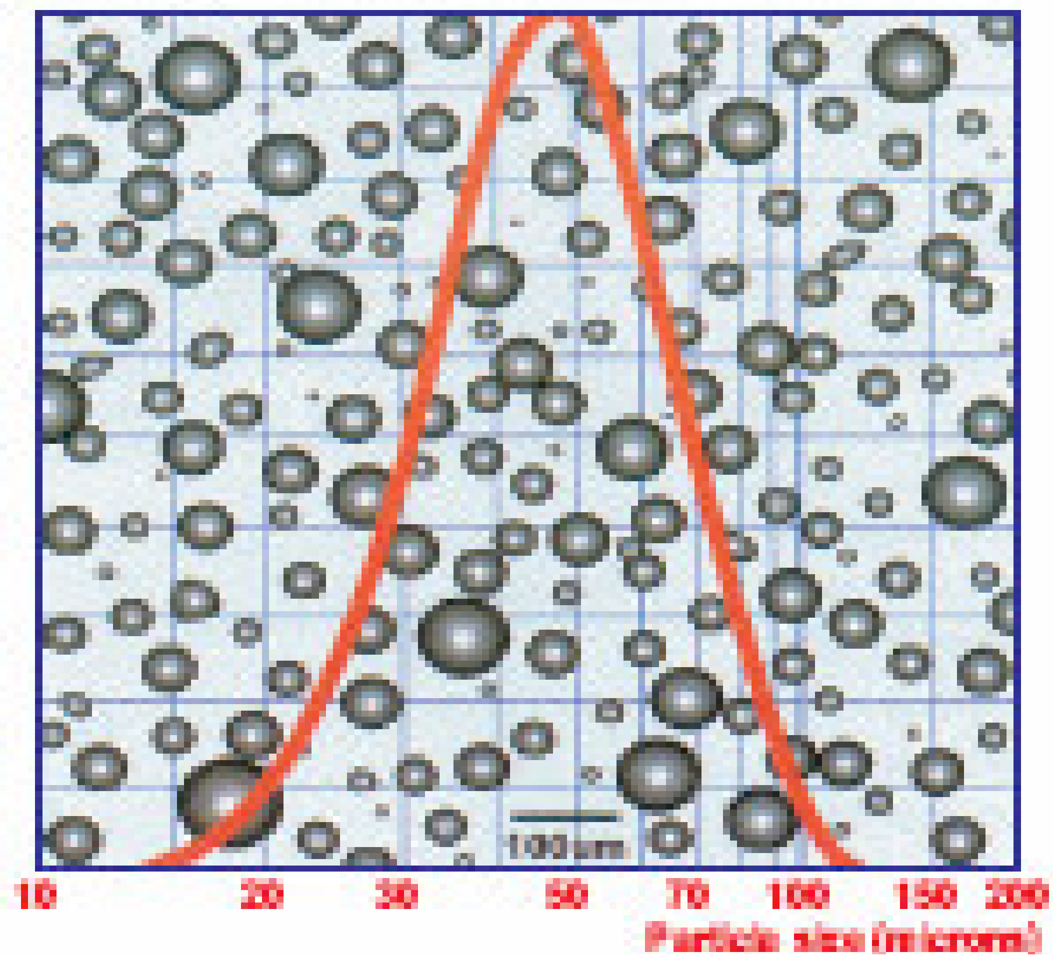
Estándar monodisperso de polyestireno en agua (2a = 2.14 μm)



Nanopartículas de Oro en Vidrio



Caso Polidisperso
Distribución de Tamaños (DTP)



Teoría de Mie (1908)

Una partículas esférica y homogénea
Haz incidente monocromático
Dispersión elástica

La física de la interacción de una onda electromagnética con una esfera es sumamente complicada.

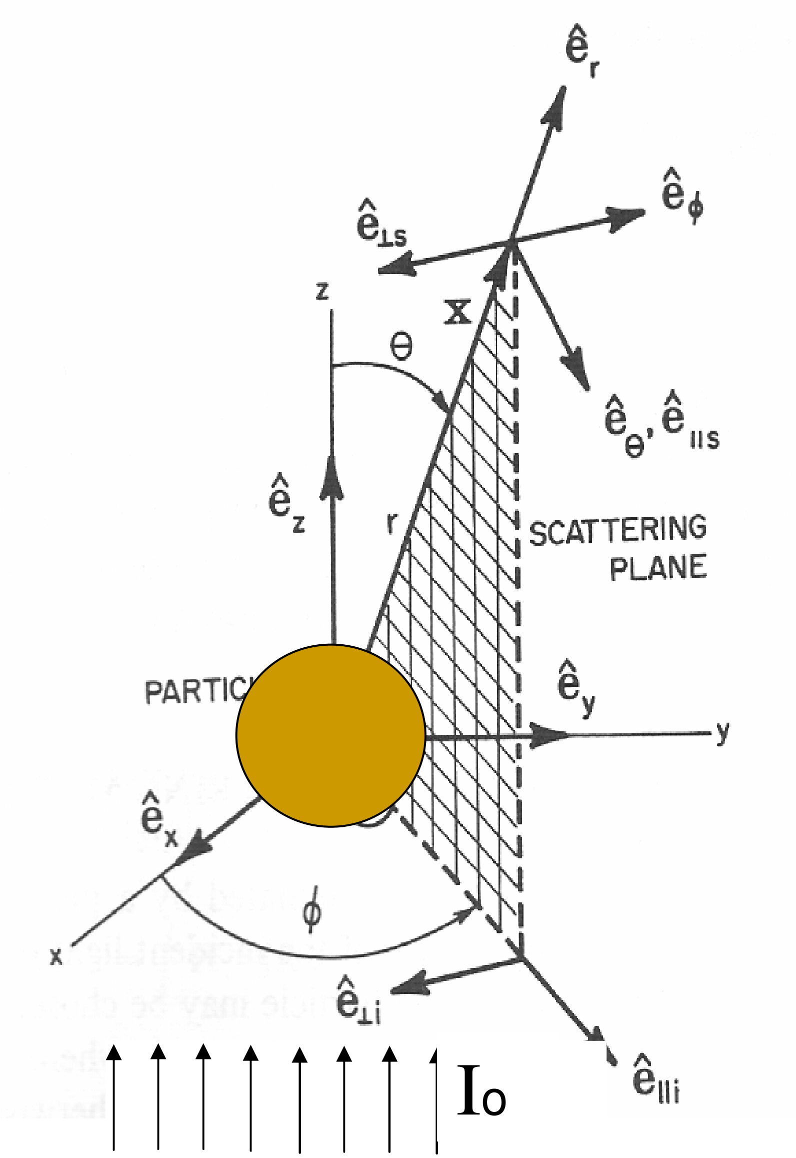
Sin embargo, Mie encuentra una solución analítica relativamente sencilla desde el punto de vista matemático.

Los campos eléctricos y magnéticos dentro de la partícula y en el medio, satisfacen las ecuaciones de Maxwell, con las condiciones de contorno en la interface entre la partícula y el medio.

$$\nabla(\varepsilon E)=0$$
$$\nabla\times E = i\omega\mu H$$
$$\nabla . H_c = 0$$
$$\nabla\times H = -i\omega\varepsilon E$$

ε : permitividad ; μ permeabilidad

La parte de la solución que interesa



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

$S_3 = S_4 = 0$

$$\boxed{I_s = \langle E_{\|s} E^*_{\|s} + E_{\perp s} E^*_{\perp s} \rangle}$$

Teoría de Mie (1908)

Rayleigh, Debyie, Lorentz

Datos del sistema

esférica de Diámetro: D

índice de refracción de la partícula : n_p

índice de refracción del medio que la rodea: n_m

Datos del haz incidente

polarización: P

longitud de onda: λ

En general, $n = N + i k$

Constantes ópticas: coeficiente de dispersión   coeficiente de absorción

Índice de refracción relativo

$$m = n_p / n_m$$

parámetro de tamaño

$$x = \pi D n_m / \lambda$$

Teoría de Mie

- La dispersión *S* resulta expresada a partir de las amplitudes de dispersión S_1 y S_2 con una relación que depende de la polarización del haz incidente.

Así, puede demostrarse que

- para un haz incidente no polarizado la expresión a utilizarse es:

$$S(\theta, D, m) = \frac{1}{2}\left(\left|S_1\right|^2 + \left|S_2\right|^2\right)$$

- para un haz polarizado perpendicularmente es

$$S(\theta, D, m) = \left|S_1\right|^2$$

- para un haz paralelamente polarizado será

$$S(\theta, D, m) = \left|S_2\right|^2$$

Teoría de Mie

La solución buscada es para una distancia mucho mayor que la longitud de onda, en la llamada "zona lejana".

Las amplitudes de dispersión *S_1* y *S_2* resultan expresadas mediante una serie infinita.

$$S_1(\theta, D, m) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \pi_n + b_n \tau_n)$$

$$S_2(\theta, D, m) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \tau_n + b_n \pi_n)$$

Los coeficientes a_n y b_n dependen del tamaño y propiedades de la partícula, dados por **mx**
Se pueden calcular en términos de las funciones esféricas de Ricatti-Bessel.

$$a_n = \frac{m\psi_n(mx).\psi'_n(x) - \psi_n(x)\psi'_n(mx)}{m\psi_n(mx)\xi'_n(x) - \xi'_n(x)\psi'_n(mx)}$$

a_n(D,m)

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

b_n(D,m)

Las funciones dependientes del ángulo se calculan en términos de las funciones asociadas de Legendre ($P^m{}_n$),

$$\pi_n = P^1{}_n / \text{sen}(\theta)$$

$$\tau_n = dP^1{}_n / d\theta$$

Convergencia

- La solución de Mie permaneció sin uso hasta la invención de las computadoras veloces.
- Hay que calcular aproximadamente x términos para asegurar el resultado en las series en las que se expresan S_1 y S_2.
- Los cálculos de π_n y τ_n son muy sencillos.

Modelo matemático para el problema directo

- Sistemas particulados polidispersos *(f(D))*

$$I(\theta,m)=c_0\int_{D_1}^{D_2} S(\theta,D,m)\,f(D)\,dD$$

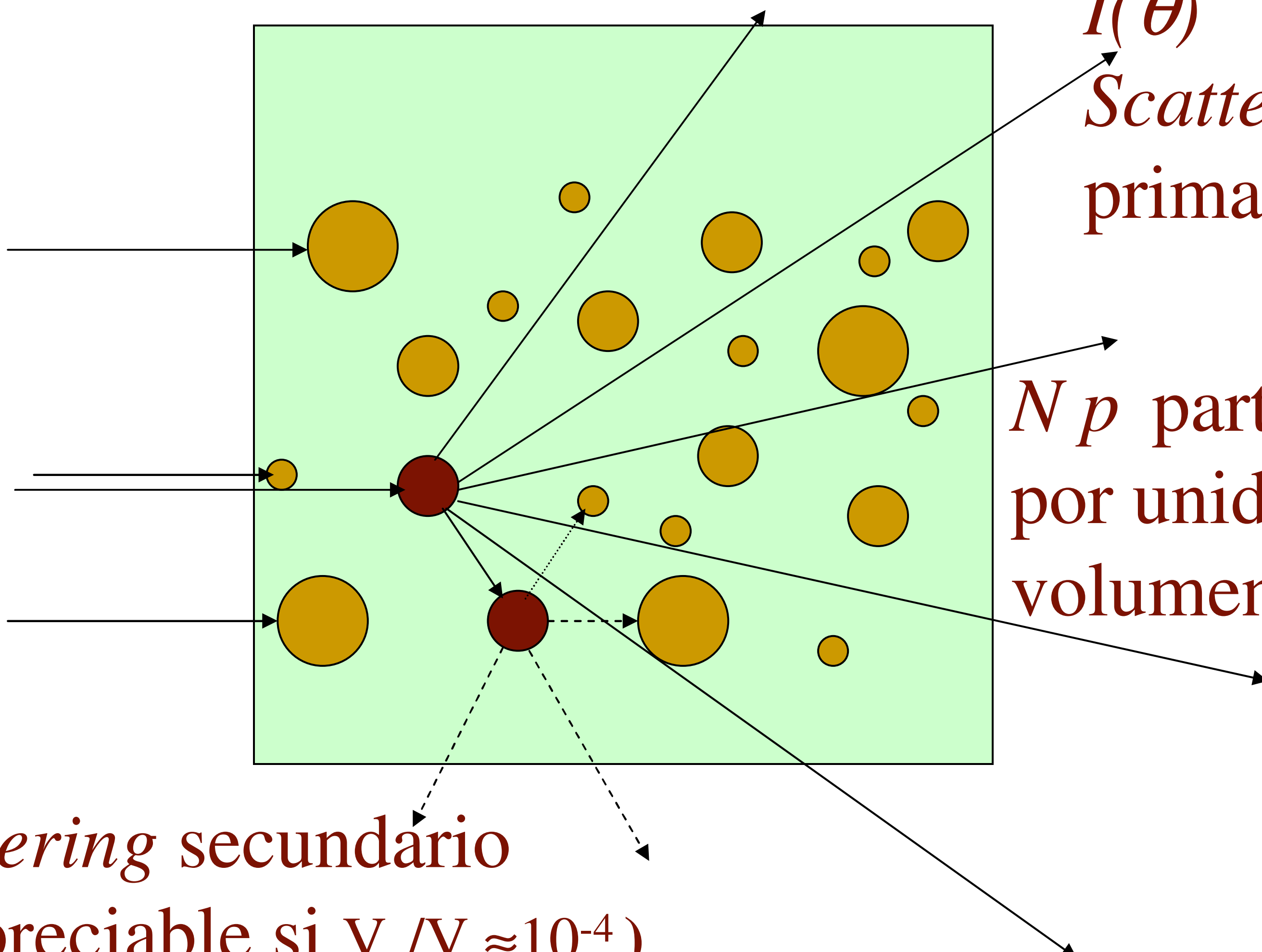
- **Dispersión simple,**
  independiente
  elástica

La irradiancia dispersada por la colección de partículas es la suma de las irradiancias dispersadas por cada una individualmente, si :

- muy baja concentración de partículas
- su disposición es al azar

La onda dispersada tiene la misma frecuencia que la onda incidente

Técnicas de Medición de Dispersión

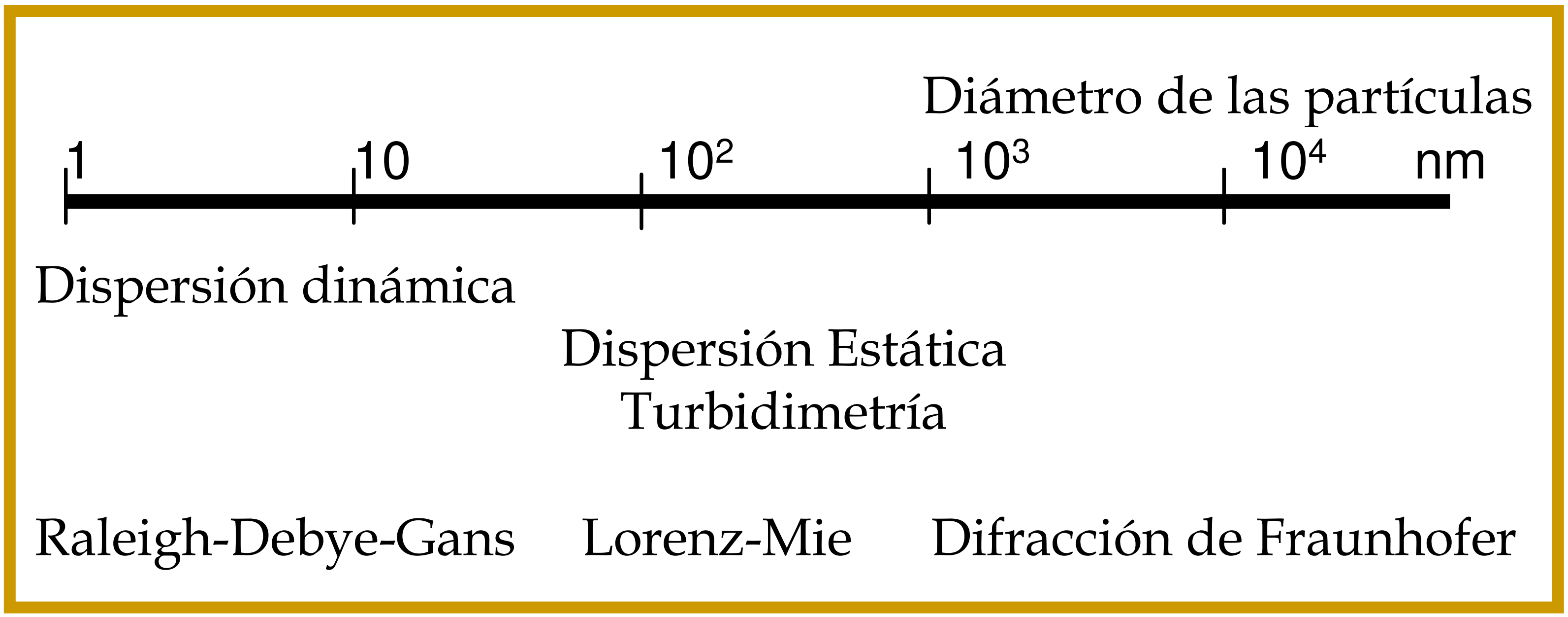


$I(\theta)$ *Scattering* primario

$N\,p$ partículas por unidad de volumen

Scattering secundario (despreciable si $V_p/V \approx 10^{-4}$)

Técnicas de Medición de Dispersión de Luz

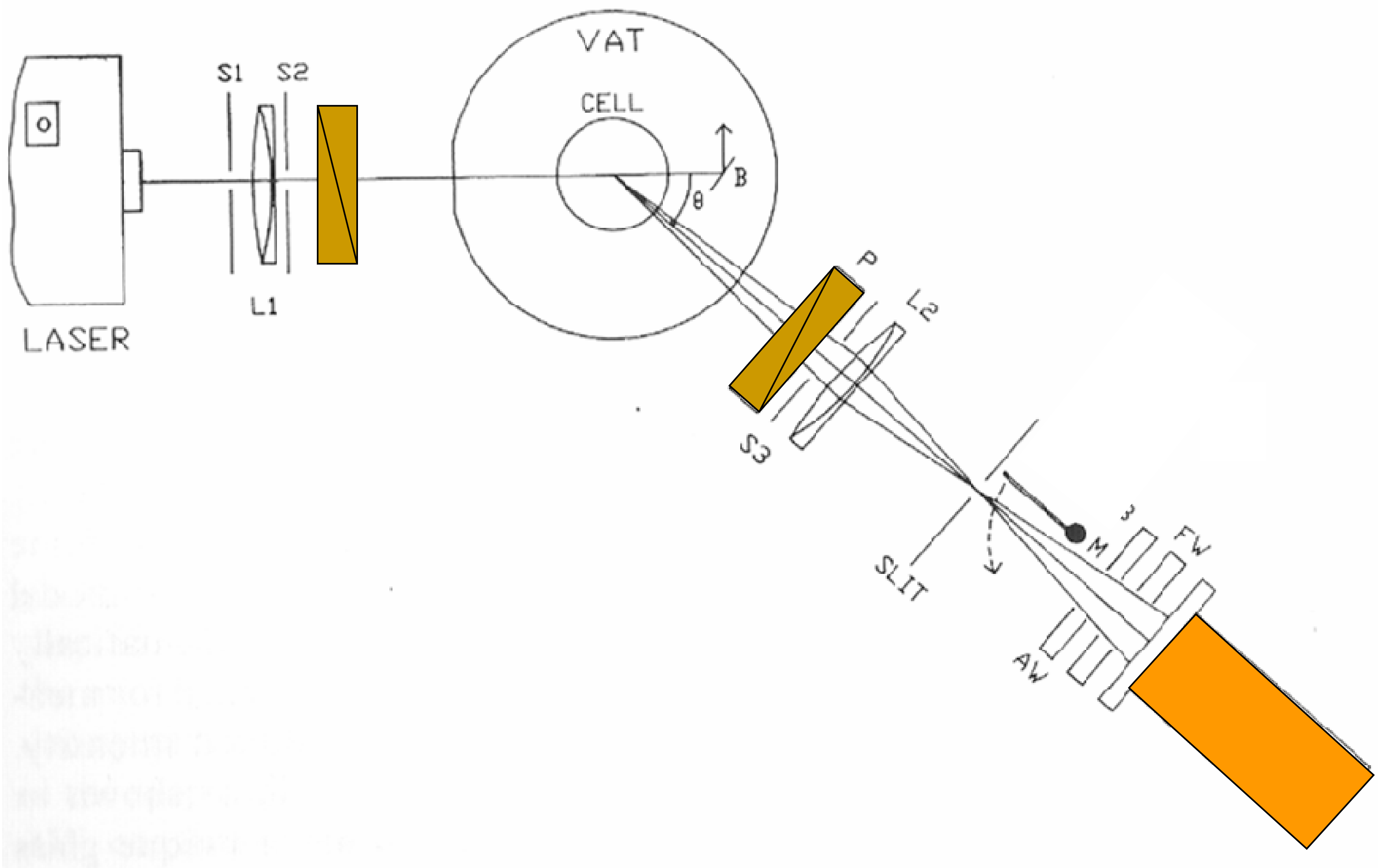


RDG : $2x(m-1) \ll 1$

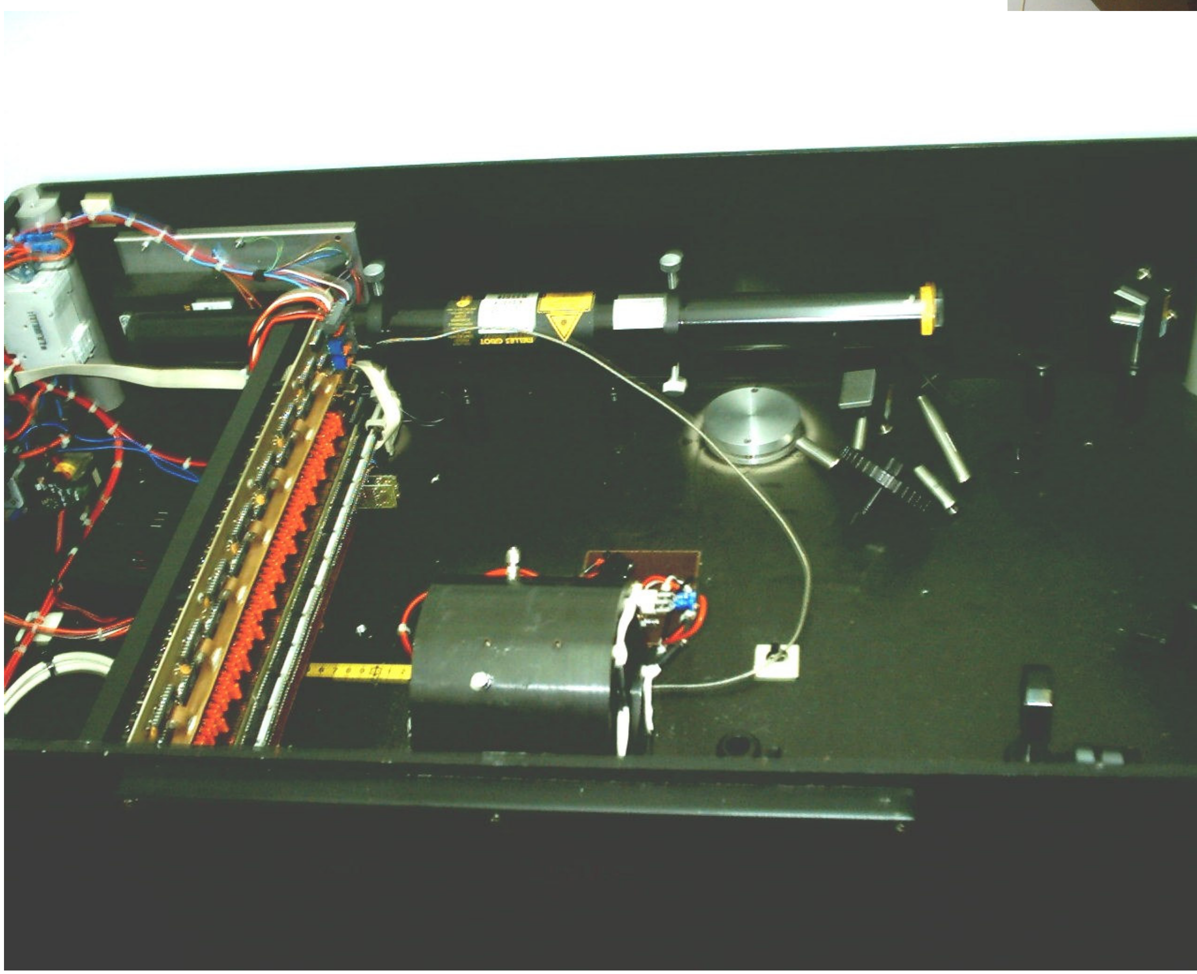
$x = \pi D / \lambda$; $m = np/ns$; $\lambda = [400 - 900]$ nm

Scattering elástico en función de θ

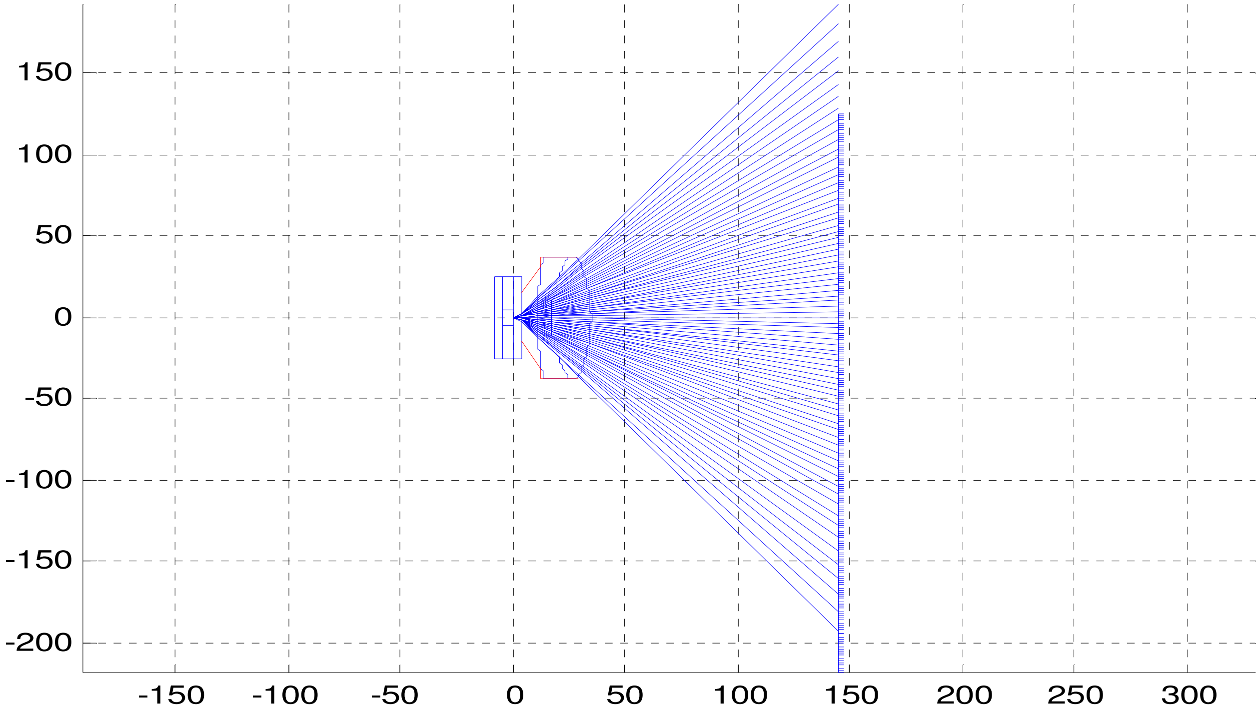
Brookhaven – 200S M



Scattering Elástico con celda plana ("Time Resolving")



INTEMA
UNMdP
Laboratorio
Polímeros


150
100
50
0
-50
-100
-150
-200
-150
-100
-50
0
50
100
150
200
250
300

Intensidad en función del ángulo

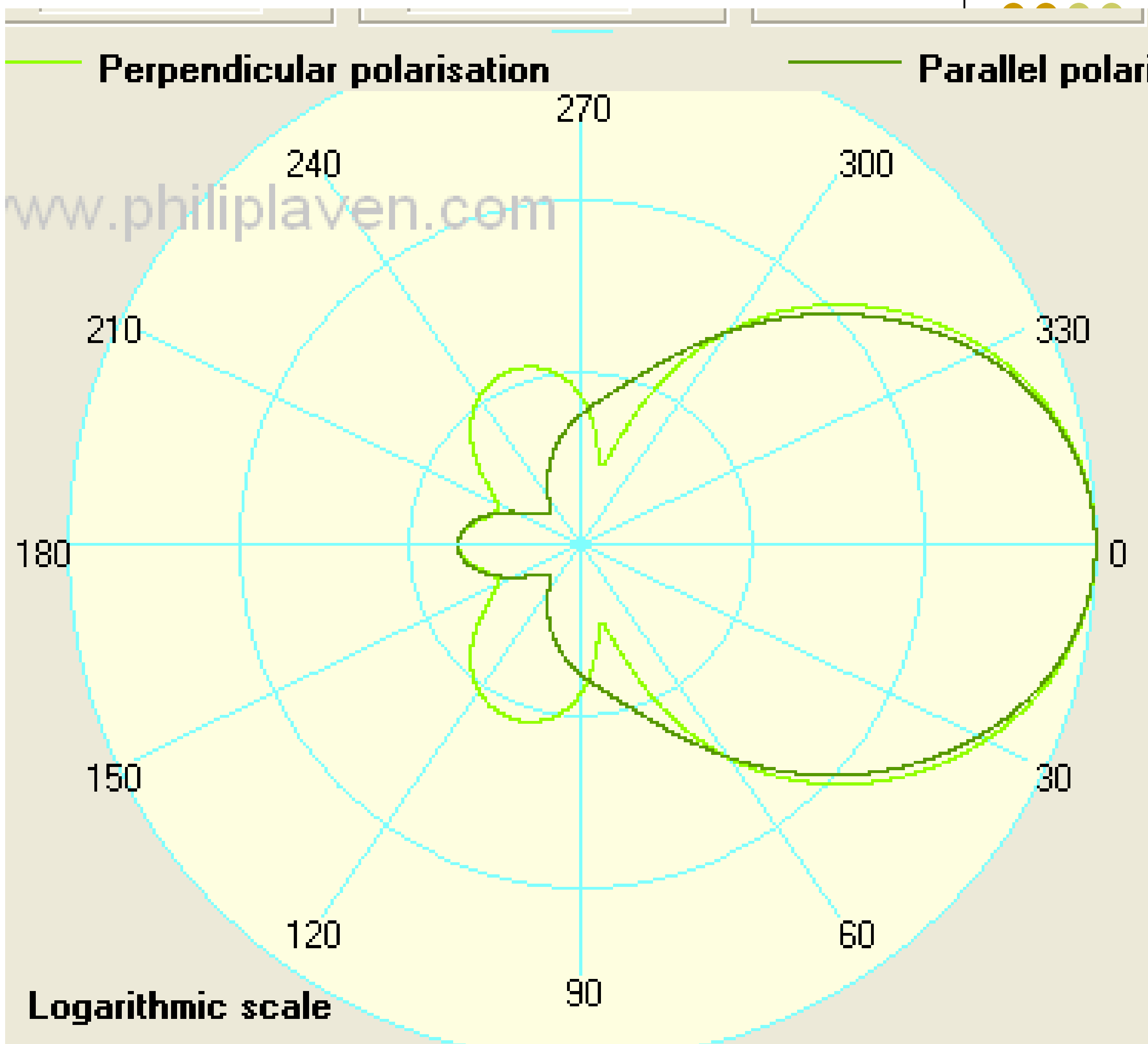
agua en aire,

$x = 3$

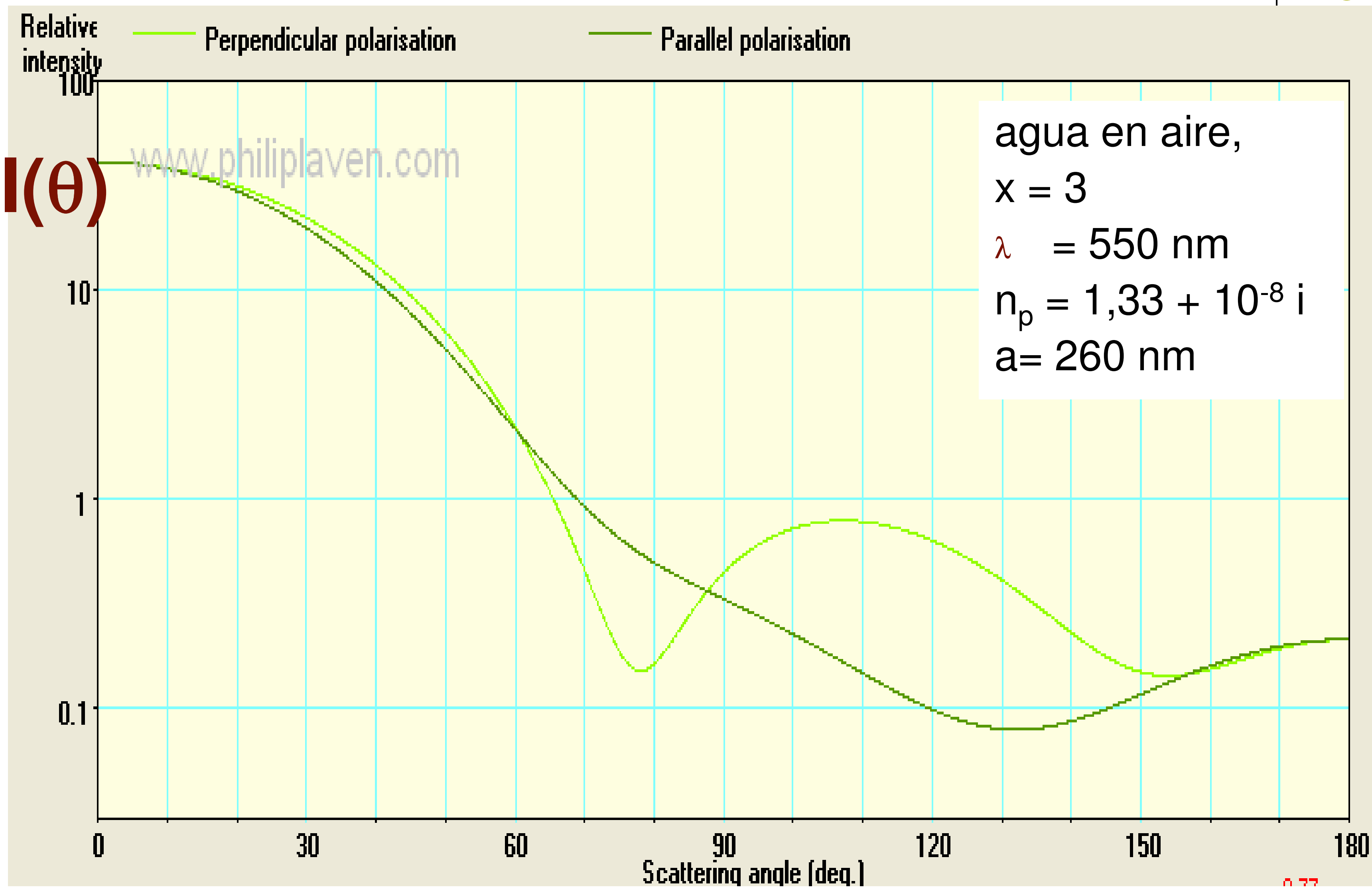
$\lambda = 550$ nm

$n_p = 1{,}33 + 10^{-8}\, i$

$a = 260$ nm



Espectro de Intensidad de luz dispersada



Identificación de Propiedades

Problema Inverso

A partir de las mediciones de dispersión de luz, caracterizar el sistema

El problema Inverso
en
Látex Poliméricos

Datos:

Espectro de Dispersión de luz angular
(simulación)

$$g_{\varepsilon}(\theta) = I(\theta) + \mathcal{E}(\theta)$$

$$g_{\varepsilon}(\theta) = I(\theta) + \varepsilon(\theta) = k \int_0^{\infty} \underbrace{S(m;\theta,D)}_{\text{Teoría de Mie}} \, f(D) \, \mathrm{d}D$$

Medición (m ángulos)

Teoría de Mie

PSD (n diámetros)

Modelo discreto (vectorial)

$$\boxed{\underset{(p\times 1)}{\mathbf{g}} = \underset{(p\times n)}{\mathbf{E}(m)} \; \underset{(n\times 1)}{\mathbf{f}}}$$

Incógnitas del Modelo (o sistema) ?

índice de refracción relativo: ***m***
tamaño de partículas: ***D***
(MONODISPERSIÓN)

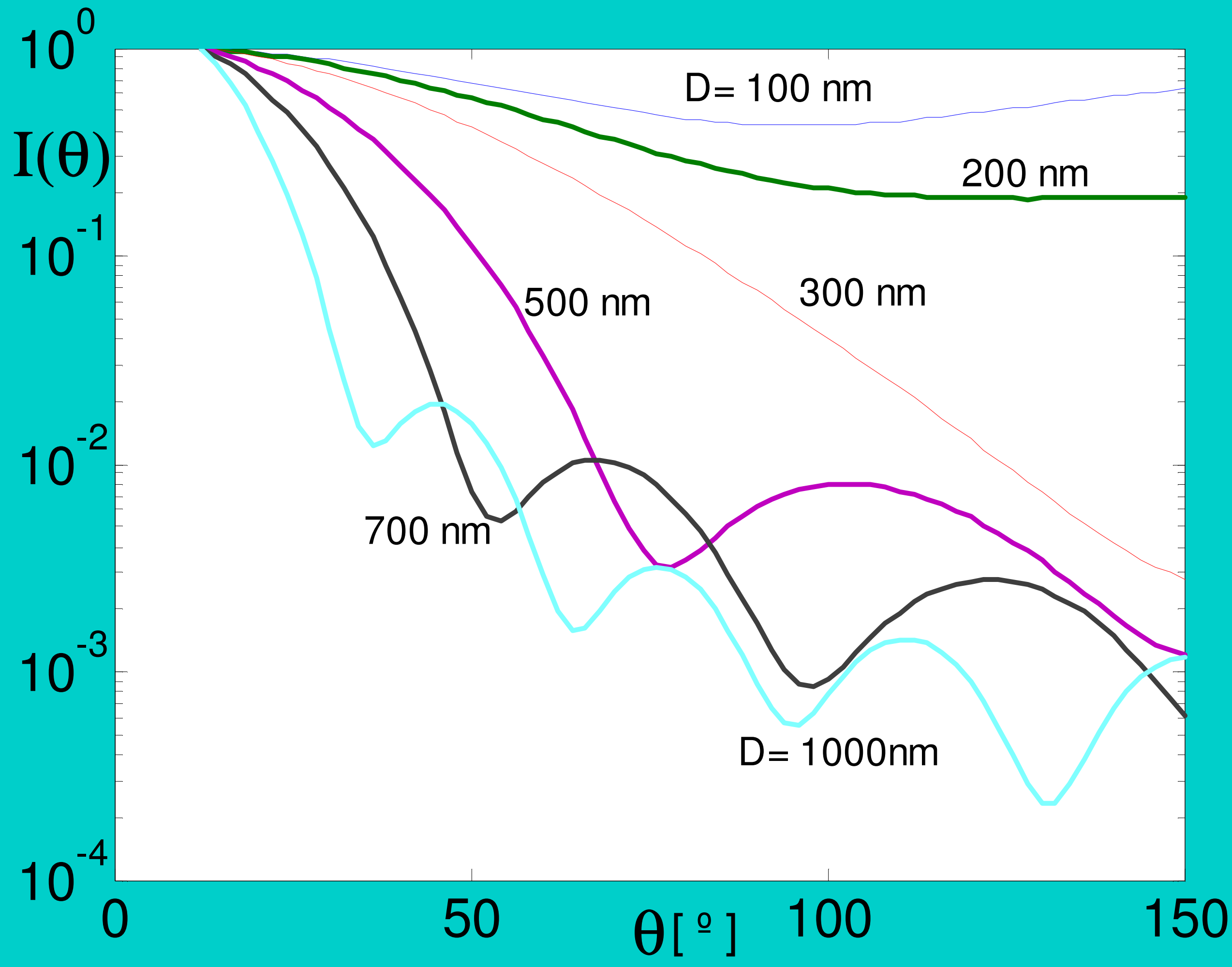
Parámetros de la PSD
(POLIDISPERSIÓN)

→ **Estimación de parámetros**

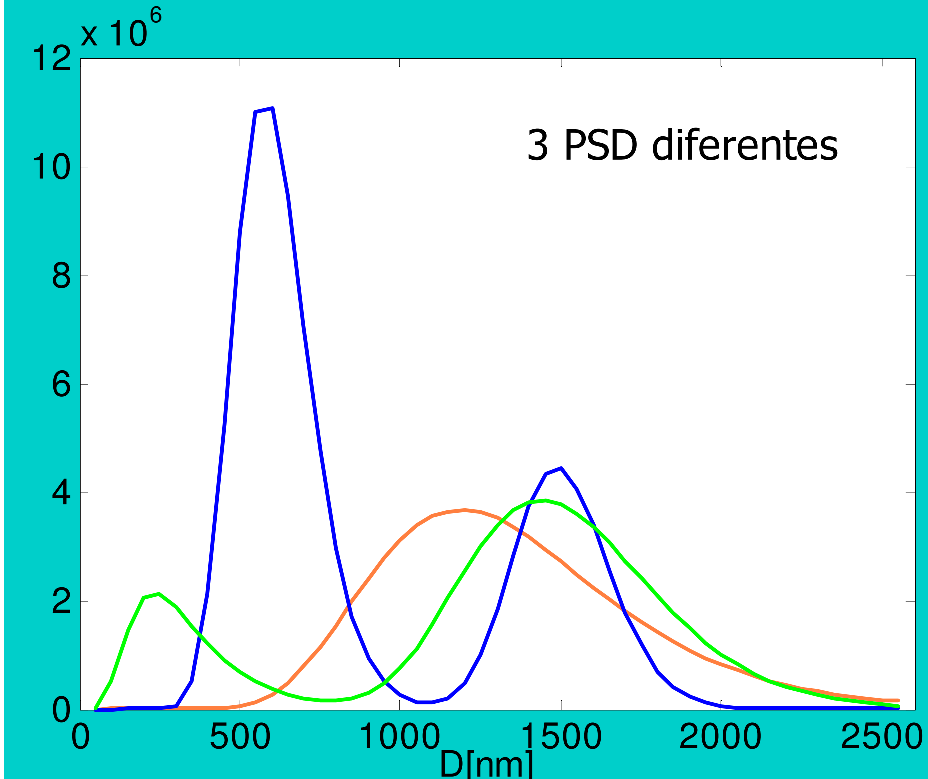
PSD 'free form' → **P. I. Lineal**

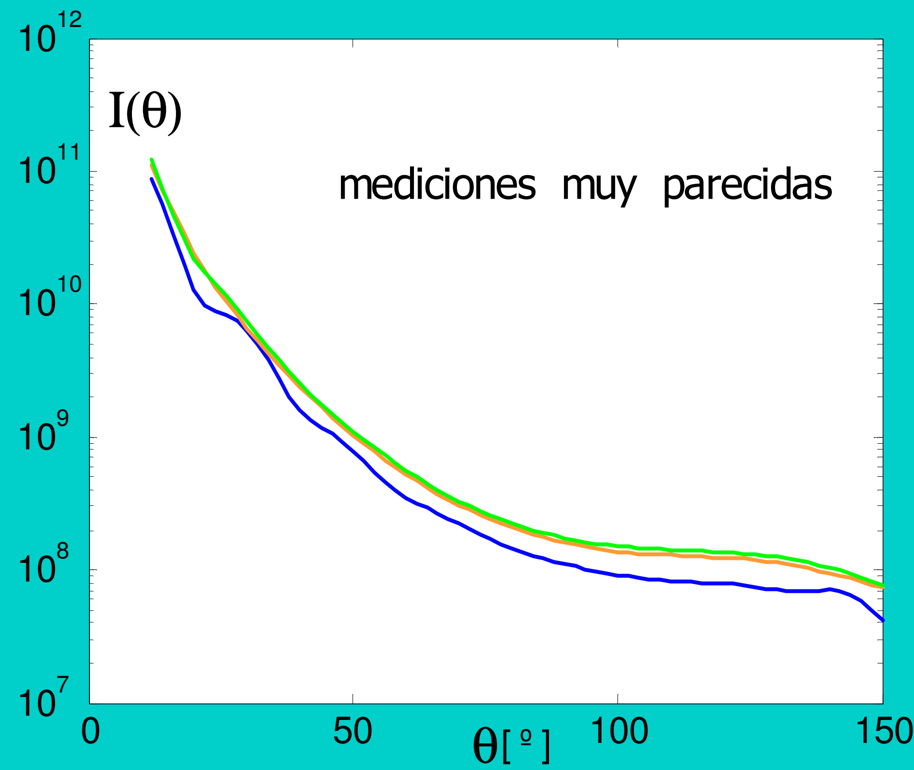
m , **PSD** → **P. I. No lineal**

ELS para sistemas diluidos de poliestireno monodispersos



ELS para sistemas diluidos de poliestireno polidispersos





Es un problema mal condicionado

Solución del Problema Inverso

-Teoría : Métodos de Regularización

Análisis funcional

Análisis numérico

Procesos estocásticos

Teoría espectral

Métodos de Regularización

Tikhonov (1963) – Phillips (1969)

El problema inverso podría expresarse como el problema de optimización por mínimos cuadrados dado por:

$$min \quad \| \underbrace{T[f]}_{\text{modelo}} - \underbrace{g_{\varepsilon}}_{\text{datos}} \|^2$$

La regularización consiste en cambiar el problema inverso, por uno parecido pero que esté bien condicionado:

$$min \quad J(f) = \|T[f] - g_{\varepsilon}\|^2 + \gamma \|Lf\|^2 \qquad con \quad f \geq 0$$

Existen criterios para elegir el parámetro de regularización

Información a-priori sobre la incógnita

Regularization Parameter Selection

1- **Generalized Cross Validation**

(GCV) (Golub y Whaba (1979))

2- Discrepancy Principle

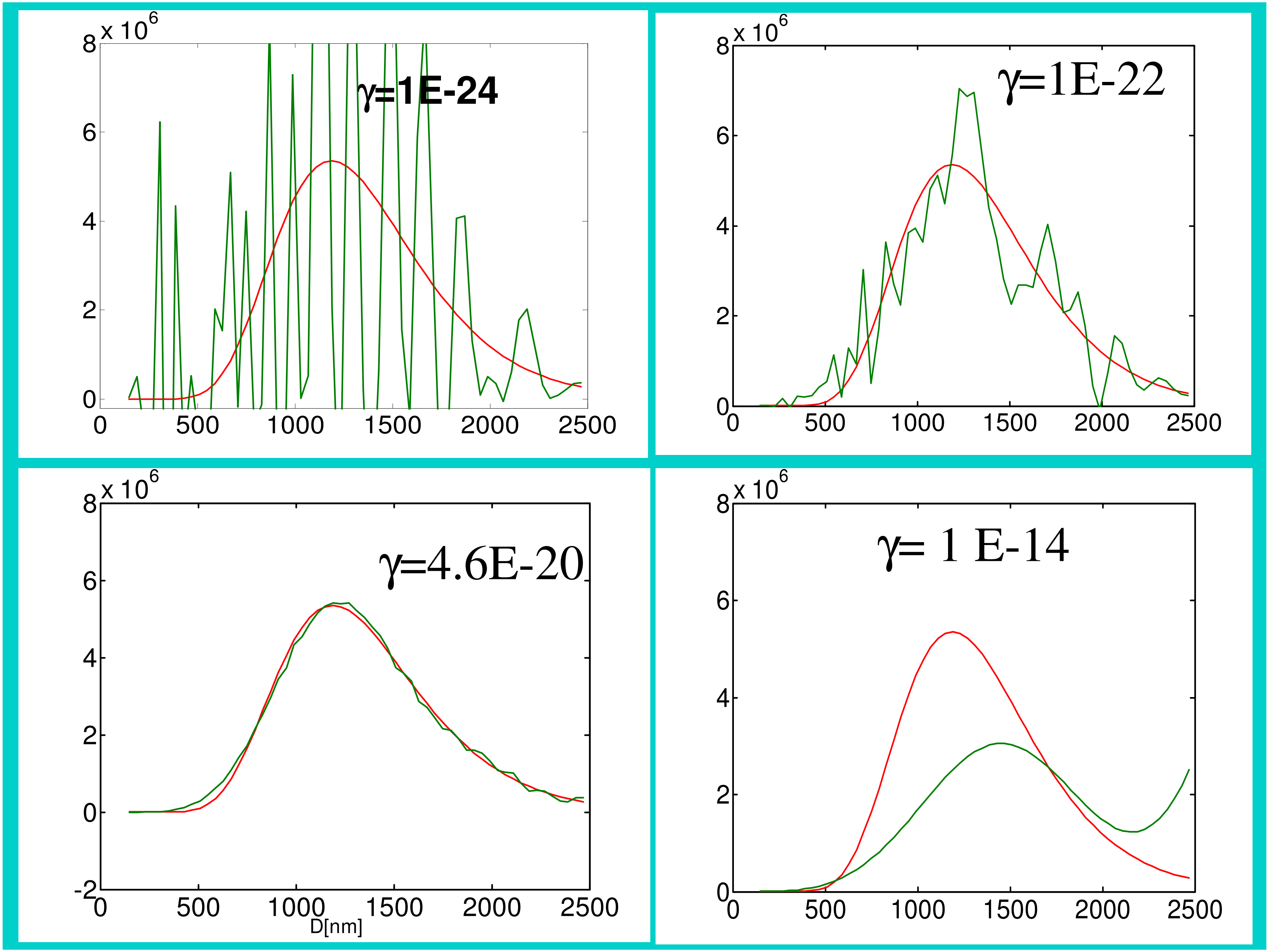
(Morozov (1966)

3- Neubauer`s Méthod

(Neubauer (1988))

4- L-Curva(Hansen (1992))

Efecto del Parámetro de Regularización



γ=1E-24
γ=1E-22
γ=4.6E-20
γ= 1 E-14
x 10^6
D[nm]
0
500
1000
1500
2000
2500

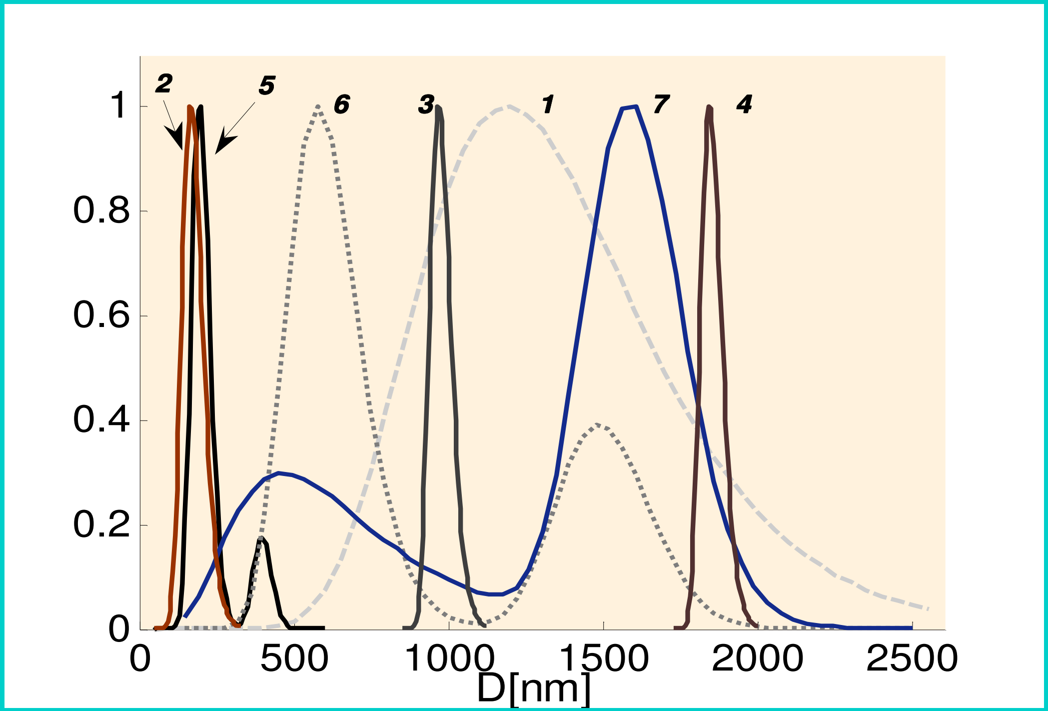
Cuál es el mejor método de regularización para el problema físico en cuestión ?

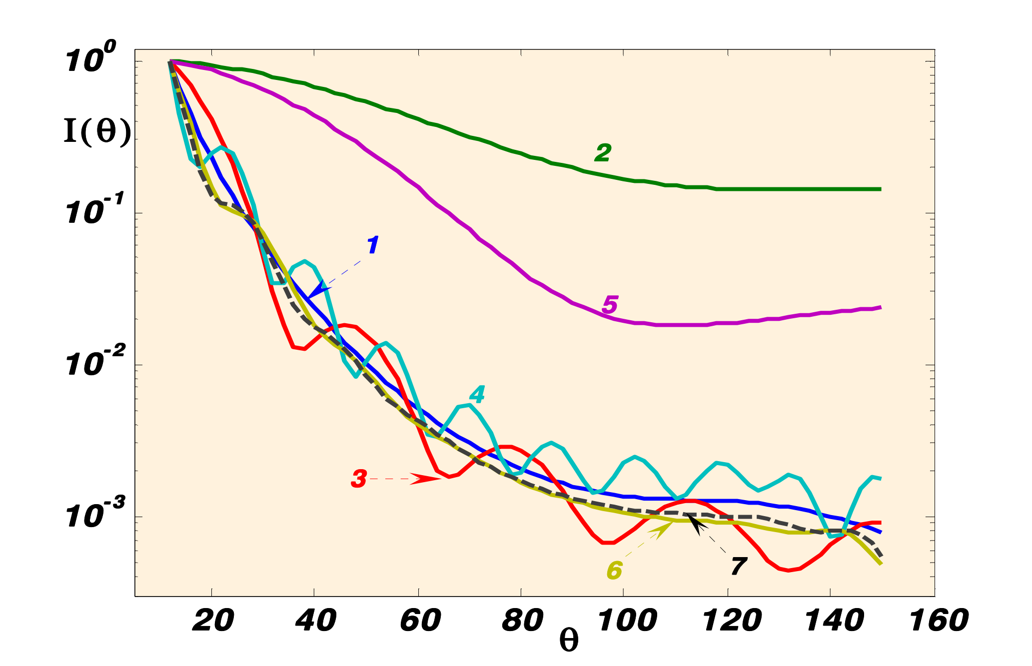
- Analizar la performance de los métodos de Regularización para cada caso particular investigado.
- Analizar la performance de los métodos de Selección del Parámetro.
- Obtener conclusiones generales que permitan afirmar cuales situaciones son factibles de resolverse con un nivel de confianza aceptable.
- Desarrollar nuevos métodos

Resultados

<u>Material considerado</u>

Látex : Partículas de poliestireno suspendidas en agua


2
5
6
3
1
7
4
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0
500
1000
1500
2000
2500
D[nm]


I(θ)
2
1
5
4
3
6
7
20
40
60
80
100
120
140
160
θ

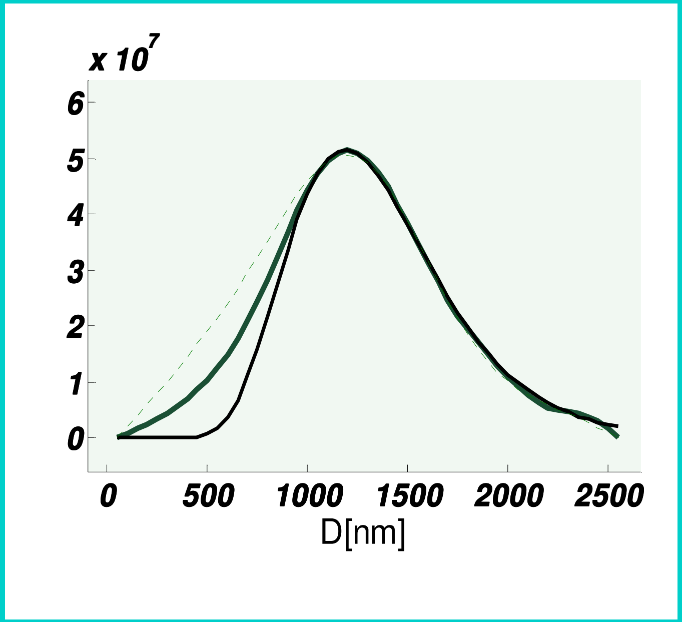
Los resultados se han obtenido a partir de muy pocas suposiciones a priori

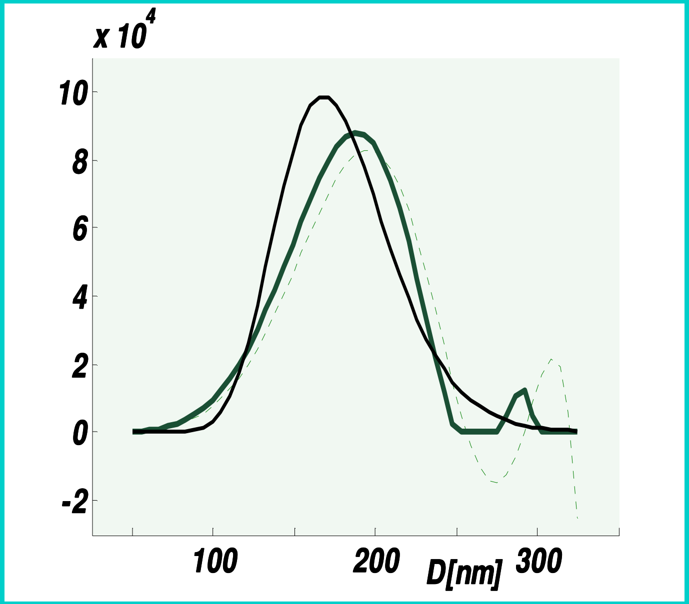
- PSD suave y positiva

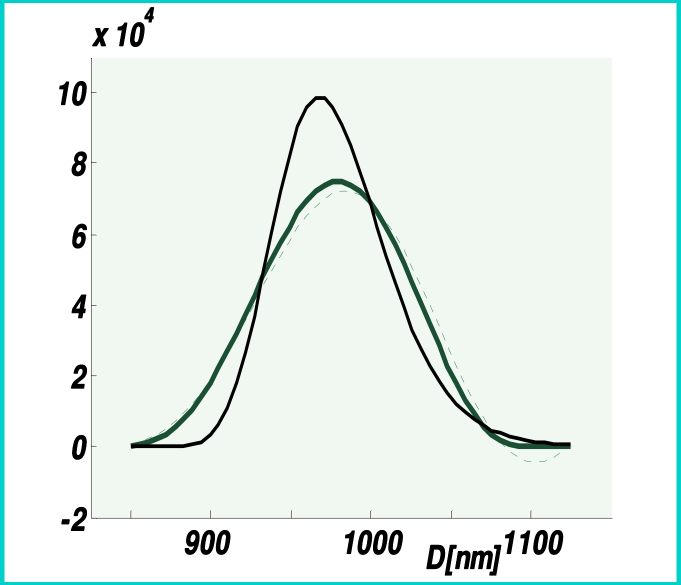
NO se supone

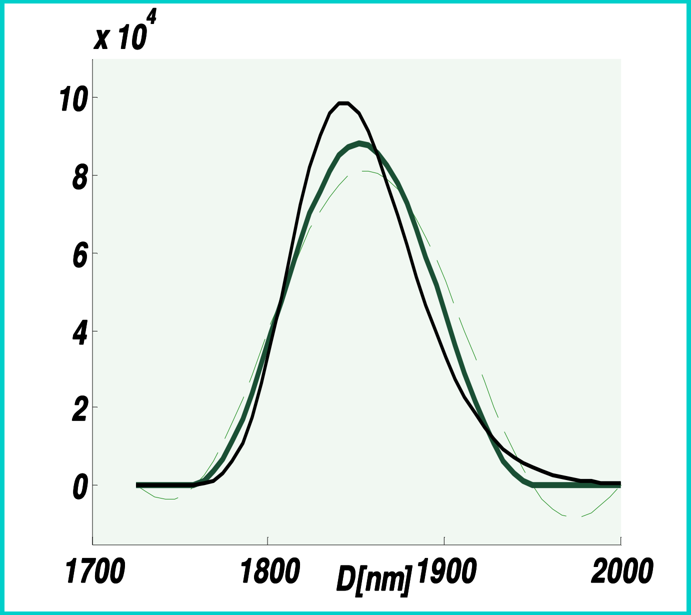
- Forma conocida para PSD
- Nivel de error de medición

1) Resultados para la estimación de f(D)

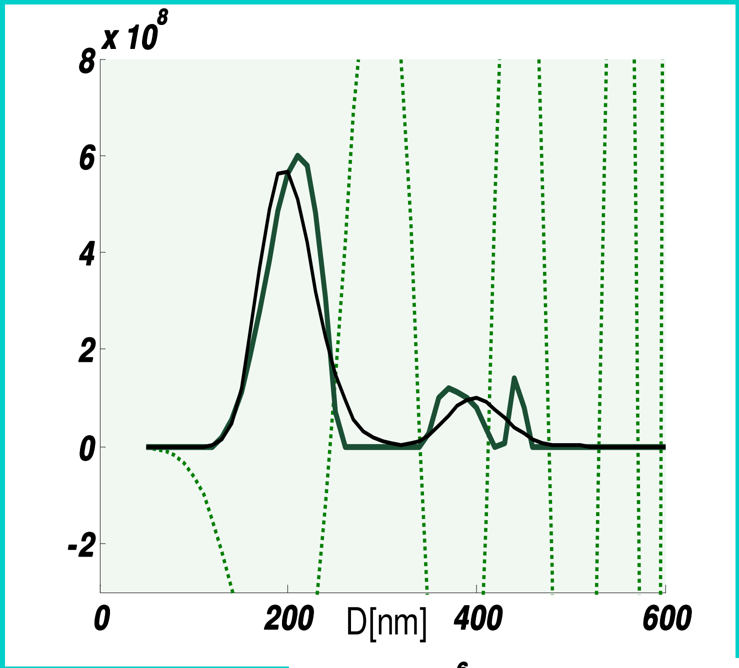




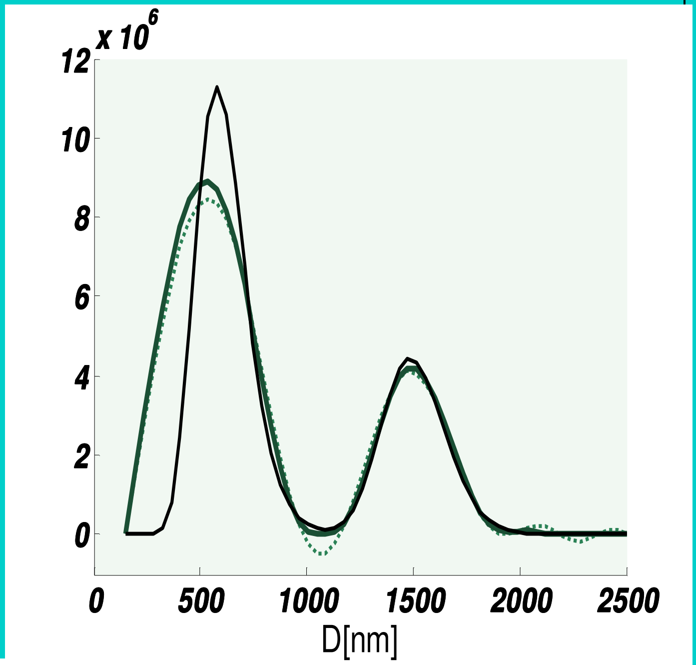




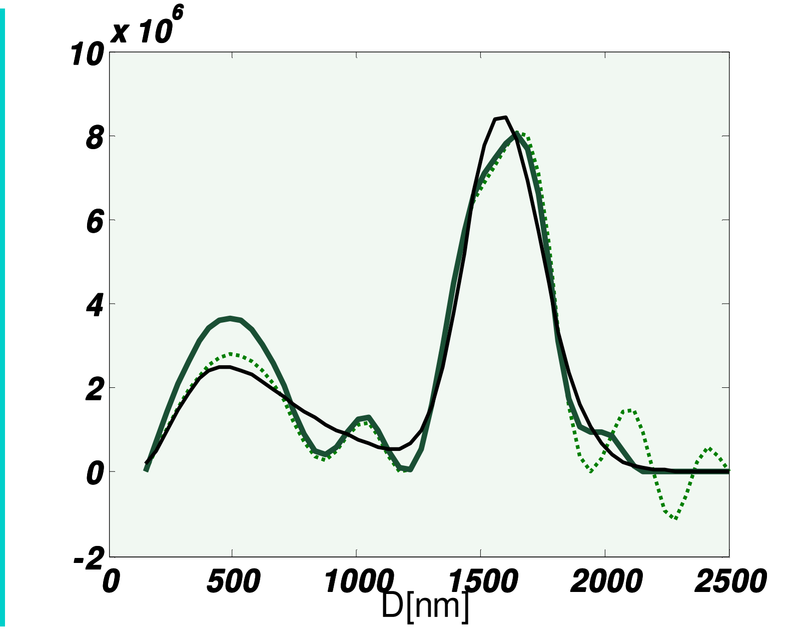
PSD bimodal



x 10^8
8
6
4
2
0
-2
0
200
D[nm]
400
600



x 10^6
12
10
8
6
4
2
0
0
500
1000
1500
2000
2500
D[nm]

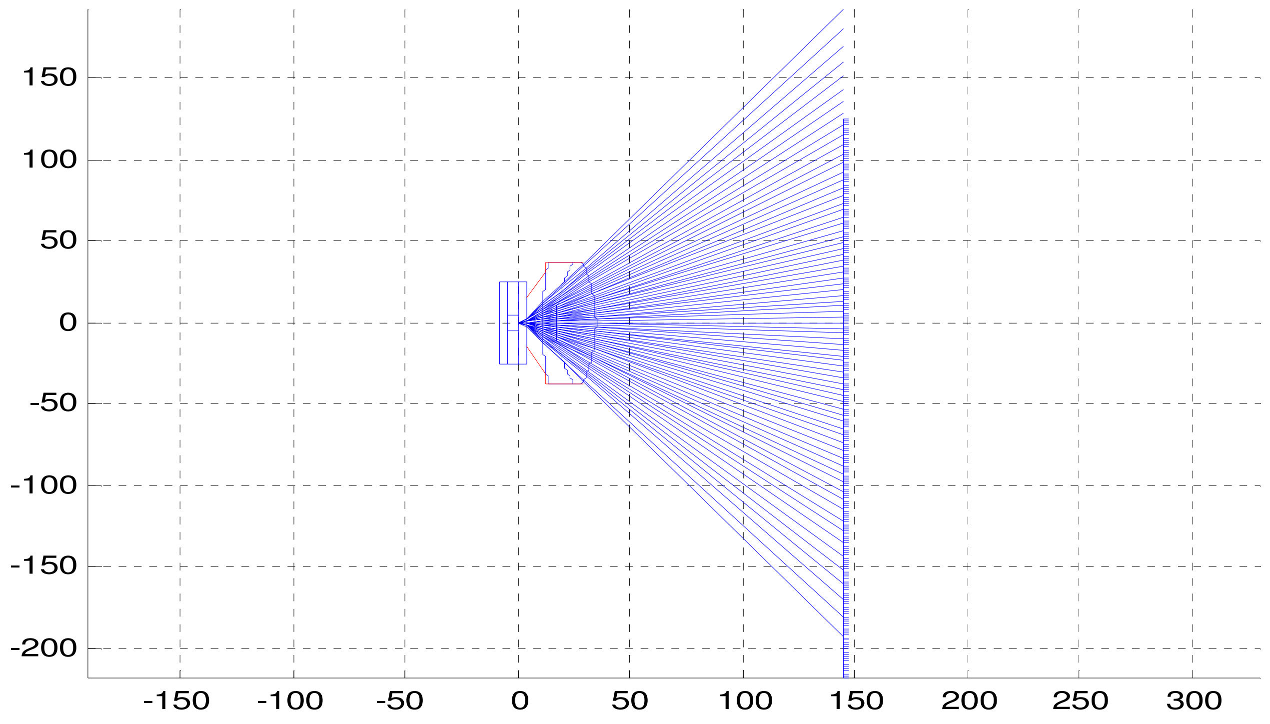


x 10^6
10
8
6
4
2
0
-2
0
500
1000
1500
2000
2500
D[nm]

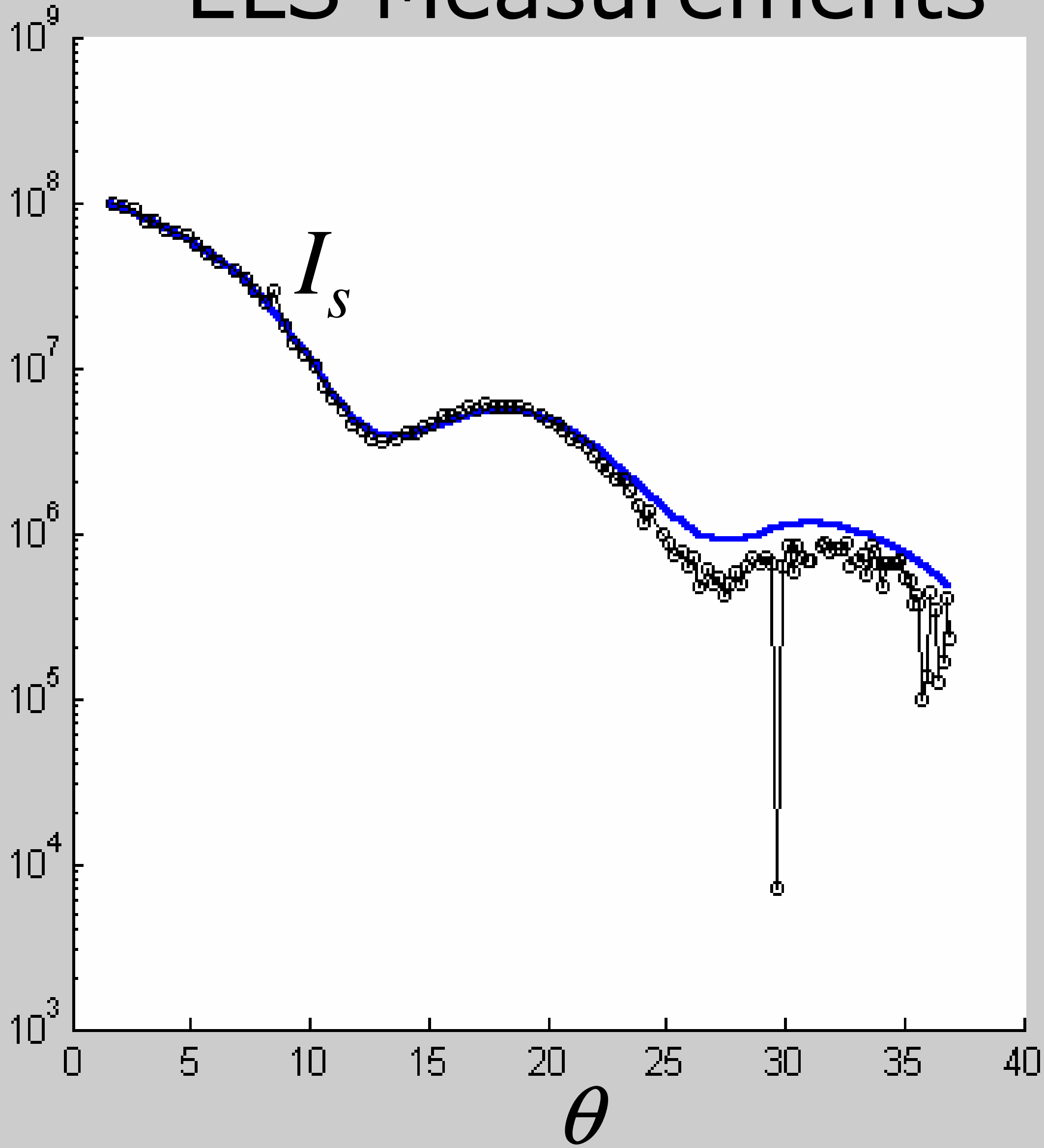
El procedimiento propuesto se sintetiza en los siguientes pasos:

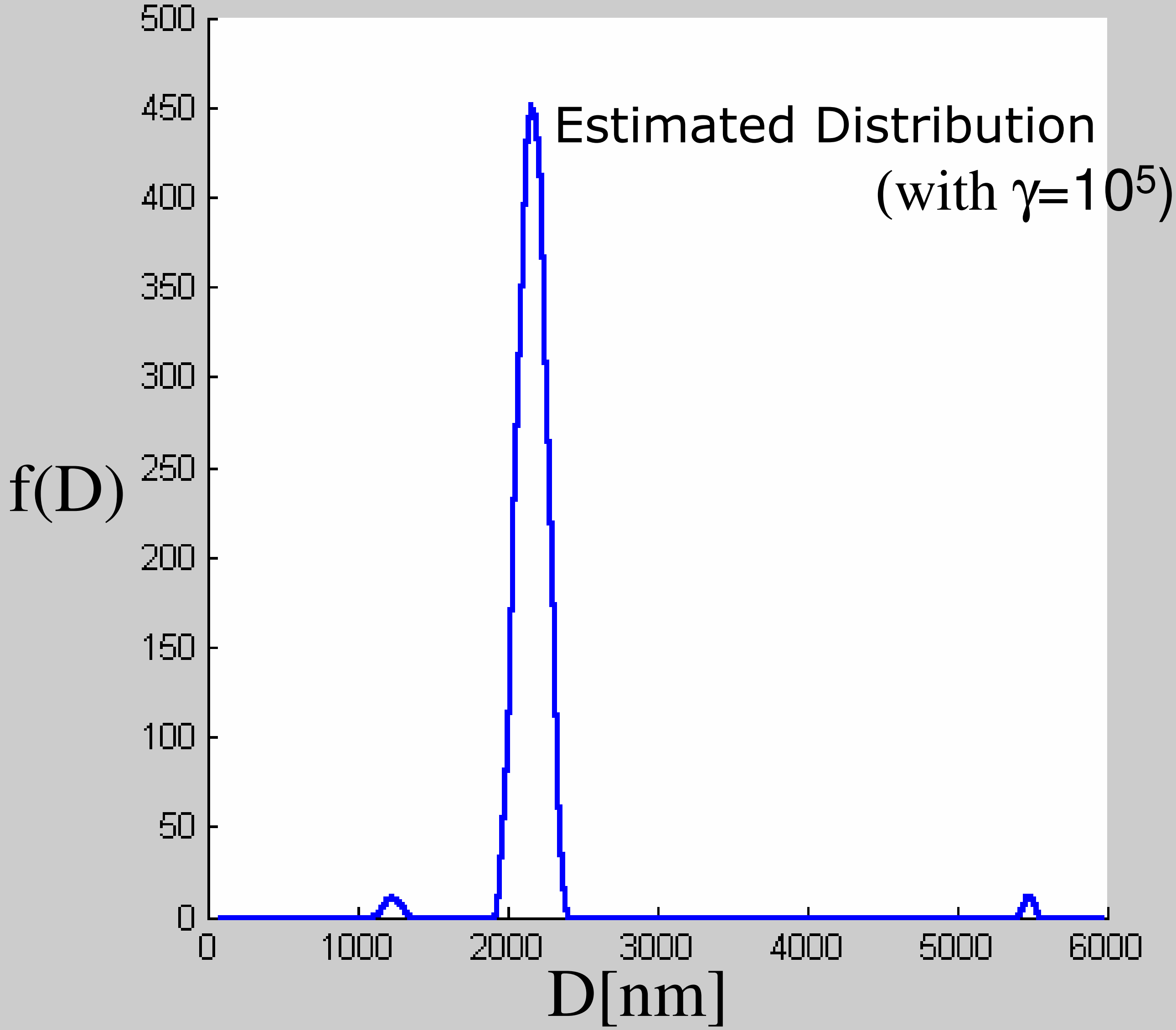
- Se detecta en una primer estimación el rango de diámetros. Si son bajos se trabaja con el método de regularización de Tikhonov Standard. En caso contrario, será el Generalizado de 2do. orden.
- Se aplica GCV para determinar γ , teniendo en cuenta que pueden existir mínimos locales, para corregir eventualmente el valor del parámetro.
- Se resuelve con ese parámetro el problema aplicando el método restringido ($f \geq 0$)
- La estimación obtenida siguiendo este procedimiento se muestra en los gráficos con línea llena. Con línea punteada se muestra la que corresponde a la estimación obtenida por el método no-restringido.
- En algunos casos, la regularización producida por la restricción de positividad compensa las limitaciones en la selección de γ .

Datos experimentales
Obtenidos con en el Laboratorio del INTEMA



ELS Measurements





Data: latex patern , D=2130 nm

n_m=1.332; n_p=1.58072;

λ=632.8; laser no polariz

Identificación de *f(D) y m*

Min

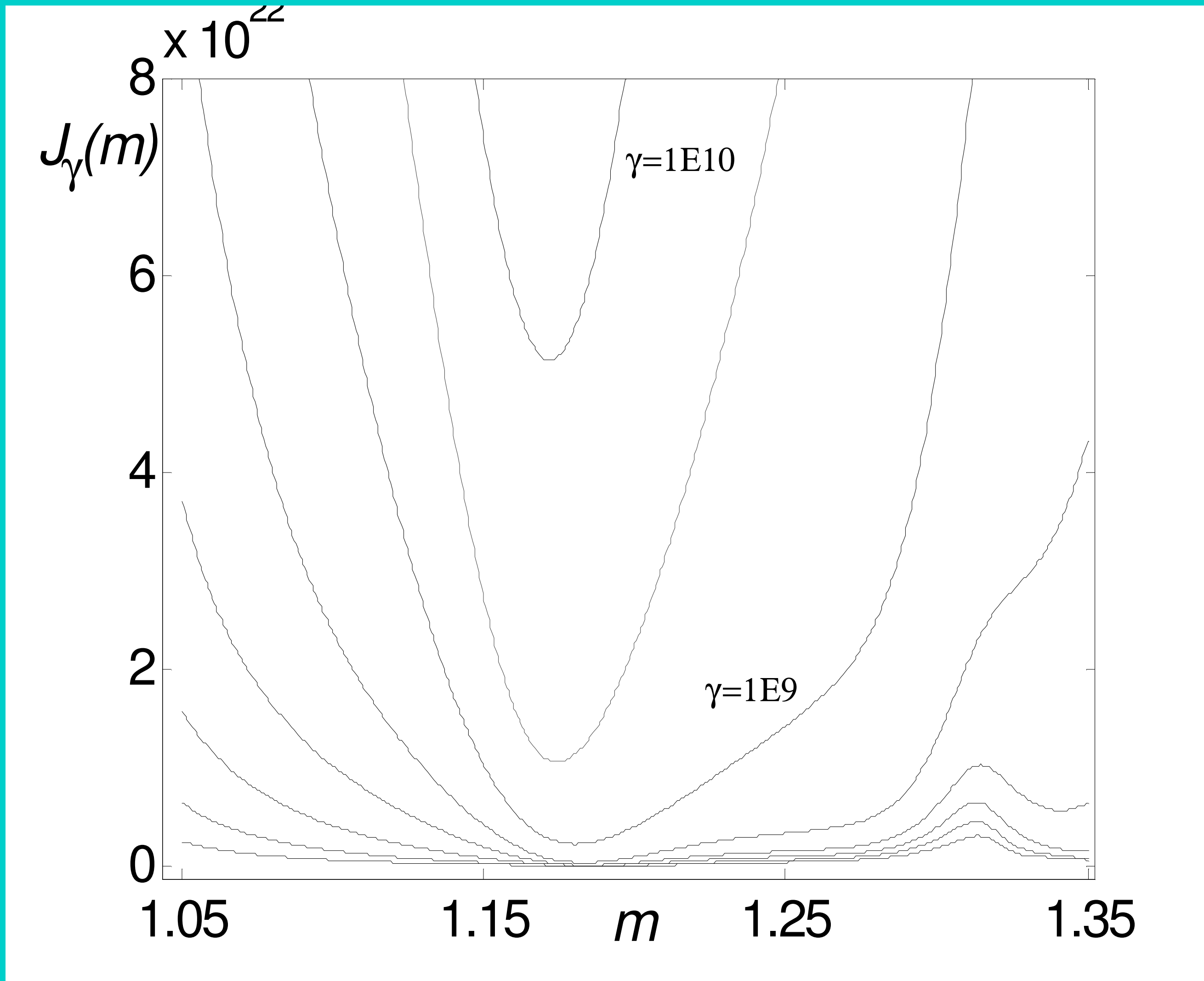
$$J(m,f)=\left\|T(m)[f]-g(\theta)\right\|^2+\gamma\left\|L(f)\right\|^2$$

$$\frac{\partial}{\partial f}J(m,f)=0 \quad , \quad \frac{\partial}{\partial m}J(m,f)=0$$

$$f(m)=\left(T(m)^*T(m)+\gamma L\right)^{-1}T(m)^*g \;, \quad \left(\frac{\partial}{\partial m}T(m)[f]\right)^*.\left(T(m)[f]-g\right)=0$$

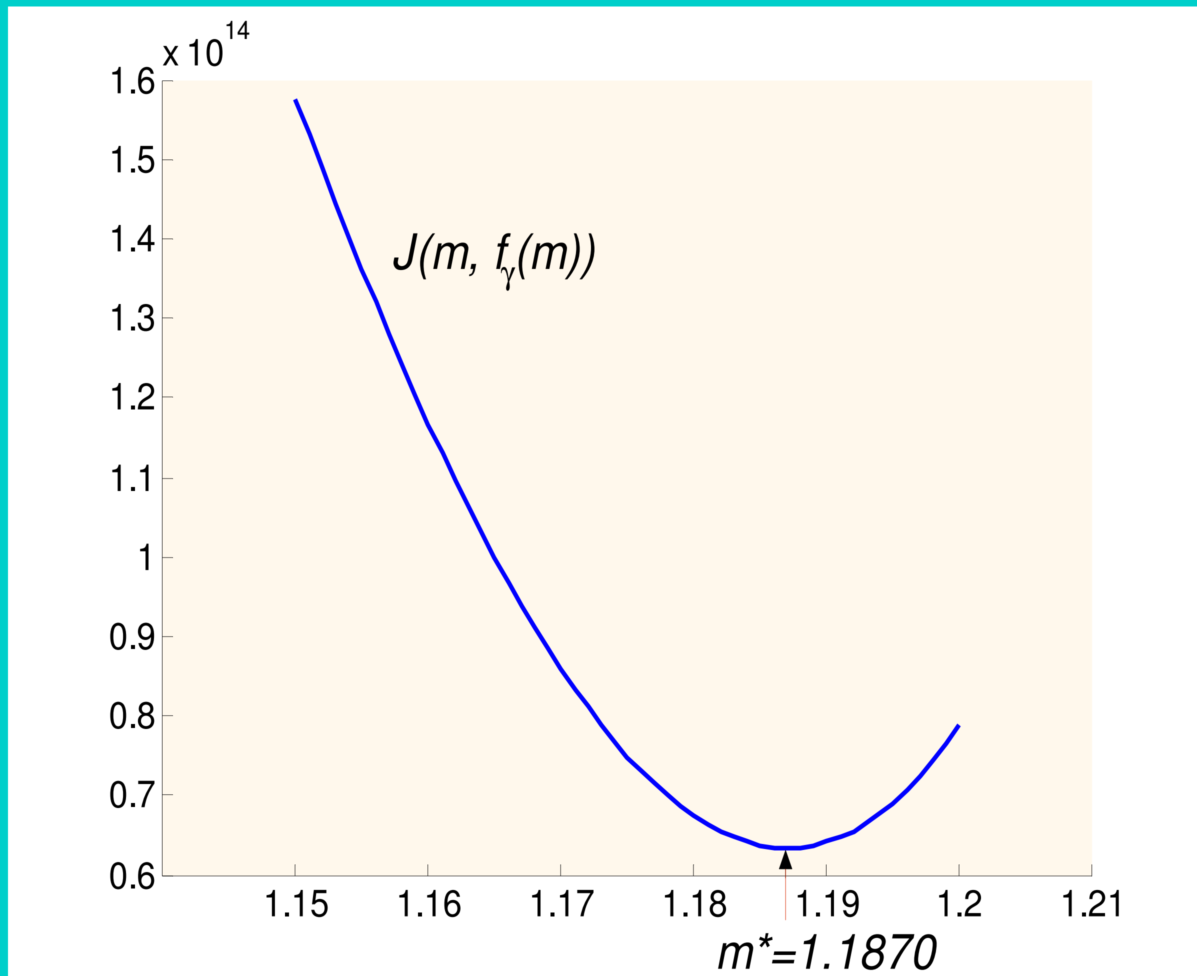
$$J_\gamma(m)=J_\gamma(m,f(m))=\left\|T(m)[f(m)]-g(\theta)\right\|^2+\gamma\left\|L[f(m)]\right\|^2$$

$$J_{\gamma}(m) = J_{\gamma}(m, f(m)) = \|T(m)[f(m)] - g(\theta)\|^2 + \gamma \|L[f(m)]\|^2$$



Valor verdadero de m: 1.1867

(para λ=632.8 nm)



Método Propuesto

- Etapa inicial:

Elegir un valor de índice de refracción inicial arbitrario m_0, dentro de un rango factible,

y aplicar la técnica GCV para seleccionar el parámetro de regularización a partir de las mediciones de ELS disponibles. Este parámetro es denominado como γ_o.

Con m_0 y γ_o encuentar f_0 aplicando el método de regularización de Tikhonov generalizado.

Proceso iterativo:

•1. Para γ_o. fijo, encuentre un nuevo valor del índice de refracción que minimiza *J(m,f(m))*.

•2. Encuentre un nuevo valor γ_1. aplicando GCV para el problema lineal definido como m_1 .

•3. Con γ_1. , resuelva *Min J(m,f(m))* para encontrar m_2 .

•4. Repita los pasos 2 y 3 iterando, hasta observar convergencia. Utilice el par encontrado (m^* , γ_c) para calcular la estimación correspondiente para la PSD, $f(\gamma_c)$.

Etapa final:

•Es posible realizar un refinamiento en la regularización aplicada durante el proceso iterativo desde 2 puntos de vista.

1- Aplicar el método de regularización restringido, Standard o generalizado.

2- Evaluar si la técnica GCV está sumistrando el mejor valor para el parámetro de regularización

Trabajo futuro:
Dispersión simple con interferencia

- concentración de partículas
- disposición al azar

Entonces la irradiancia NO es la simple suma de las irradiancias dispersadas por cada una individualmente.

Elástico

La onda dispersada tiene la misma frecuencia que la onda incidente

No se conoce una solución general de las ecuaciones diferenciales

Modelo: J. S. Pedersen, *J. App. Cryst.* (1994) .

- RDG : *2x(m-1)<<1 (bajo contraste)*
- *medio no absorvente*

-- *la interferencia solo actúa sobre las partículas del mismo D*

$$I(\theta) = (n_p - n_m) \int_{D_1}^{D_2} \underbrace{\phi(\theta, D)}_{\text{RDG}} \underbrace{S(\tilde{D}, \theta, p)}_{\text{factor de estructura}} f(D) \, \mathrm{d}D$$

Medición

$\tilde{D} = c.D$ **diámetro aparente**

Fracción de Volúmen aparente

PSD

Incógnitas del Modelo (o sistema) ?

PSD → **P. I. Lineal**

p , **c, PSD** → **P. I. No lineal**


Muito Obrigada!