



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

CARACTERIZACION ESTADISTICA DE SUPERFICIES RUGOSAS POR MEDIOS FISICOS

10-0933

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**F I S I C O**

P R E S E N T A :

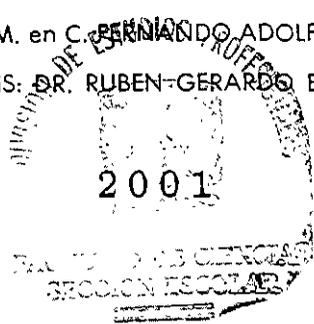
**ALEJANDRO REYES CORONADO**



FACULTAD DE CIENCIAS UNAM

DIRECTOR DE TESIS: M. en C. ~~BERNARDO~~ ADOLFO CURIEL VILLASANA

ASESOR DE TESIS: DR. RUBEN GERARDO BARRERA PEREZ





Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# TESIS CON FALLA DE ORIGEN



ERIDAD NACIONAL  
AVEN<sup>o</sup>MA DE  
MEXICO

**MAT. MARGARITA ELVIRA CHÁVEZ CANO**  
**Jefa de la División de Estudios Profesionales de la**  
**Facultad de Ciencias**  
**Presente**

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis: **Caracterización Estadística de Superficies Rugosas por medios Físicos.**

realizado por **ALEJANDRO REYES CORONADO**

con número de cuenta **9561644-5** , pasante de la carrera de **FISICA**

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis	M. EN C. FERNANDO ADOLFO CURIEL VILLASANA
Propietario	DR. RUBEN GERARDO BARRERA PEREZ
Propietario	DR. NEIL CHARLES BRUCE DAVIDSON
Suplente	DR. AGUSTO GARCIA VALENZUELA
Suplente	DR. VICTOR MANUEL ROMERO ROCHIN

**Consejo Departamental de FISICA**

**DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE**

FISICAS  
FISICA

# **Caracterización Estadística de Superficies Rugosas por Medios Físicos.**

**Alejandro Reyes Coronado**

2001

# Agradecimientos

Quiero agradecer al Centro de Investigación en Polímeros, (CIP), del grupo COMEX, por todas las facilidades otorgadas en la realización de esta tesis. También quiero agradecer en especial al Dr. Eugenio Méndez y al Centro de Investigación Científica y Educación Superior de Ensenada, (CICESE), por toda la ayuda y orientación proporcionada en la realización de una gran parte de la tesis.

Por otro lado, quiero agradecer a todas las personas que, directa o indirectamente, ayudaron a que fuera posible la elaboración de estas. Dentro de estas personas se encuentran mi madre, a quien debo todo lo que soy y lo que puedo llegar a ser, a mis tíos, abuelos y primos por todo su apoyo, y muy en especial a mi novia, que me ayudó durante mucho tiempo con este trabajo. Agradezco también a todos mis amigos, en especial a Eduardo Gomez que, aunque un poco lejos, no dejó de apoyarme. También agradezco al Dr. Jean Claude Auger su tiempo y amistad sincera.

Agradezco el tiempo dedicado y la paciencia de mi asesor y director de tesis en la elaboración de la tesis: Dr. Rubén Barrera y Fernando Curiel, pues sin su ayuda simplemente no existiría este trabajo.

Sin duda alguna, a la persona que más le agradezco, no sólo el tiempo y el trabajo invertido en la realización de esta tesis, si no también su amistad y su confianza depositada en mí, es a mi director de tesis Fernando Curiel, a quien considero uno de mis mejores amigos.

# Indice.

<b>Introducción.</b>	<b>3</b>
<b>I.- Superficies Rugosas.</b>	<b>5</b>
◦ <b>Criterio de Rayleigh.</b>	<b>6</b>
◦ <b>Caracterización estadística de superficies rugosas.</b>	<b>8</b>
- Función de distribución de alturas.	<b>8</b>
- Función de correlación.	<b>10</b>
- Función de estructura.	<b>14</b>
- Función característica.	<b>14</b>
- Función de densidad del poder espectral.	<b>15</b>
- Propiedades de superficies rugosas de órdenes mayores .	<b>17</b>
- Otros parámetros estadísticos para una superficie rugosa.	<b>19</b>
◦ <b>Simetrías en superficies rugosas.</b>	<b>19</b>
- Isotropía.	<b>20</b>
- Superficies estacionarias.	<b>20</b>
- Ergodicidad.	<b>20</b>
◦ <b>Métodos de caracterización alternativos.</b>	<b>21</b>
- Superficies fractales.	<b>21</b>
- Superficies rugosas como producto de procesos aleatorios discretos.	<b>22</b>

◦ <b>Medición de superficies rugosas.</b>	<b>23</b>
- Métodos de contacto.	24
- Métodos donde no hay contacto.	24
- Limitaciones de las técnicas de medición.	25
<b>II.- Preparación de Muestras.</b>	<b>26</b>
◦ <b>Componentes.</b>	<b>26</b>
- Látex.	26
- Esferas de poliéster con huecos.	29
- Esferas de poliéster-estireno.	29
- Emulsificante.	31
◦ <b>Elaboración de las superficies.</b>	<b>32</b>
- Aplicación.	32
- Tiempo de secado.	33
<b>III.- Microscopía de Fuerza Atómica.</b>	<b>34</b>
◦ <b>Microscopio de fuerza atómica.</b>	<b>34</b>
- Modo de contacto, (Contact Mode).	39
- Modo oscilante, (Tapping Mode).	40
- Modo de no contacto, (non-Contact Mode).	41
- Puntas y brazos de palanca.	42
◦ <b>Análisis de imágenes.</b>	<b>44</b>
- Análisis estadístico de imágenes en dos dimensiones.	44
- Análisis de la serie 1.	45
- Análisis de la serie 2.	51
- Análisis de la serie 3.	55
◦ <b>Conclusiones.</b>	<b>60</b>

<b>IV.- Perfilometría Mecánica.</b>	<b>64</b>
◦ Toma de datos.	65
◦ Análisis de datos.	66
- Serie aplicada sobre cartón (Leneta).	67
- Serie aplicada sobre vidrio.	70
- Comparación de los valores de $\sigma$ de las muestras aplicadas sobre la Leneta y sobre el vidrio.	72
- Análisis fractal de las superficies rugosas.	73
◦ Conclusiones.	77
<b>V.- Caracterización por Medición Directa del Brillo.</b>	<b>78</b>
◦ Relación entre las mediciones de brillo con los parámetros de caracterización.	78
◦ Diseño experimental.	80
◦ Análisis de datos y cálculo de $\sigma$ .	81
◦ Comparación de resultados con los del perfilómetro mecánico.	82
<b>VI.- Conclusiones.</b>	<b>84</b>
◦ Fractalidad de las superficies de látex.	85
◦ Caracterización estadística por medio del índice fractal.	88
◦ Caracterización con $\sigma$ obtenida del perfilómetro mecánico y de mediciones directas del brillo.	90

<b>Apéndice A</b>	<b>Teoría Escalar de Kirchhoff.</b>	<b>93</b>
◦	<b>Dedución de la ecuación del brillo.</b>	<b>94</b>
<b>Apéndice B</b>		<b>102</b>
◦	<b>Diferencias en el análisis de un perfil y una superficie rugoso.</b>	<b>102</b>
	- Análisis de un perfil rugoso.	<b>102</b>
	-Análisis de una superficie rugosa.	<b>105</b>
◦	<b>Cálculo de la función de correlación <math>C(R)</math> a través de la definición y por medio de la transformada rápida de Fourier (FFT).</b>	<b>113</b>
◦	<b>Comparación del cálculo de la longitud de correlación suponiendo una función de correlación gaussiana y una de la familia de funciones de correlación propuesta por Hoenders.</b>	<b>117</b>
	<b>Referencias.</b>	<b>120</b>

# Introducción

La idea que tenemos de una superficie rugosa está relacionada con la noción de brillo, pues sabemos, por experiencia propia, que si una superficie está lo suficientemente lisa, ésta brillará. Al igual que en la mayoría de los fenómenos naturales a escala humana, nuestra intuición no está tan afinada, al menos cualitativamente, pues podríamos establecer una escala de rugosidades según el brillo que observemos. El hecho de que el brillo de una superficie dependa del ángulo al que se observa a nadie le sorprende, pues lo experimentamos día con día en distintas situaciones. Por ejemplo, si viajamos por carretera a la hora que sale el Sol, o que se esté ocultando, el pavimento se comportará como una superficie plana y reflejará luz hacia nosotros, sin embargo, si viajamos a otro día la carretera parecerá una superficie muy rugosa y no nos deslumbrará.

Nuestra idea intuitiva de relacionar el brillo de una superficie con su rugosidad no es del todo correcta, pues el brillo no es una propiedad intrínseca de ella, sino que depende de la longitud de la onda incidente. Si hacemos incidir ondas de radio (con longitudes de onda del orden de metros) sobre un vidrio esmerilado, éstas se reflejarán como si fuera espejo, mientras que ondas con longitud de onda en el visible (del orden de nanómetros), se esparcirán dándonos una sensación de una alta rugosidad.

El esparcimiento de una onda por una superficie rugosa es de interés en diferentes ramas de investigación, como por ejemplo en imágenes de satélite, técnicas de radar, imágenes de ultrasonido en la medicina, técnicas de sonar, en astronomía, en física del estado sólido y en general en problemas relacionados con óptica. En particular, el problema de esparcimiento de luz, de ondas en el visible, es de vital importancia en la industria de pinturas: esmaltes, barnices, vinílicas o de aceite, entre otras, así como en la industria de plásticos. Por ejemplo, en la industria automotriz, tanto la pintura como los plásticos que se utilizan deben de cumplir con ciertos estándares de brillo. El problema de esparcimiento de una onda por una superficie rugosa no es un problema reciente, pues el primero en estudiar este problema fue Rayleigh en 1877, aunque continúa sin solución en el caso general.

Dado que la propiedad de brillo de una superficie rugosa es de vital importancia en diversas ramas de investigación básica, así como en la industria, es indispensable el lograr caracterizarlas. Una teoría muy utilizada para predecir el brillo de una superficie rugosa es la teoría de Kirchhoff, y en ella aparecen dos cantidades principales como parámetros de caracterización: la desviación cuadrática media de las alturas,  $\sigma$ , y la longitud de correlación lateral,  $\lambda_c$ . Aunque hay diversos parámetros de caracterización para una superficie rugosa, en este trabajo se utilizarán aquellos que aparecen directamente en la teoría de Kirchhoff.

El objetivo de esta tesis es el de caracterizar estadísticamente superficies rugosas de pintura, concretamente superficies de látex con pequeñas incrustaciones esféricas, incluídas con el único fin de producir una rugosidad controlada en la superficie. Para tal objetivo se analizaron muestras por medio de tres métodos físicos diferentes: el microscopio de fuerza atómica (AFM), del cual se obtienen imágenes de la superficie rugosa; el perfilómetro mecánico: del que se obtienen perfiles de la superficie rugosa, (comparando con los tamaños de las imágenes obtenidas del AFM); y mediciones directas del brillo, de las que se obtiene un valor de  $\sigma$  a partir de las expresiones de la teoría escalar de Kirchhoff para el brillo.

La tesis está dividida en seis capítulos y dos apéndices. El primer capítulo está dedicado a la revisión de la teoría de caracterización de superficies rugosas, en donde se introducen los parámetros estadísticos que se utilizarán para el estudio de las mismas. El capítulo dos está dedicado a las muestras que se estudiaron; se mencionan los constituyentes y, en forma somera, la forma de elaboración. La parte de caracterización de superficies rugosas está contenida en los siguientes tres capítulos. En el capítulo tres están los resultados del análisis de las superficies por medio del microscopio de fuerza atómica (AFM), así como también una pequeña introducción al funcionamiento del microscopio; en el capítulo cuatro tenemos los resultados del análisis realizado con un perfilómetro mecánico, así como también una pequeña introducción; en el capítulo cinco se han calculado valores para el parámetro de caracterización  $\sigma$  a partir de mediciones directas del brillo, en transmisión, por medio de un dispositivo óptico. Por último, tenemos el capítulo seis, dedicado a resumir los puntos más importantes obtenidos en la realización de la tesis. En forma de un apéndice, apéndice A, tenemos una breve introducción a la teoría escalar de Kirchhoff, una teoría que se utilizó en el estudio del brillo reflejado por una superficie rugosa. En el apéndice B se han tratado con más detalle algunos cálculos relacionados con la caracterización estadística de las superficies rugosas.

# Capítulo I

## Superficies Rugosas

Es común encontrar el fenómeno de esparcimiento de una onda por una superficie rugosa en problemas de distintas áreas de la física, sin embargo, la metodología para resolver este tipo de problemas es la misma, sin importar su naturaleza. En la mayoría de los problemas prácticos, la superficie rugosa es descrita por una función aleatoria o pseudoaleatoria. En el campo de la óptica existen diversos métodos para determinar la topografía de la superficie en forma directa: la interferometría, perfilometría, técnicas de microscopía electrónica, microscopía de fuerza atómica, etc.

Desde el punto de vista teórico, podemos comenzar haciendo una división entre el estudio de superficies periódicas y no periódicas. Las técnicas utilizadas en el estudio de cada una de las superficies son obviamente diferentes, ya que se simplificarán las cosas debido a la ciclicidad de las superficies periódicas, mientras que no será el caso para las superficies no periódicas. Las superficies periódicas dan lugar a un patrón de dispersión peculiar, ya que en ciertas direcciones específicas, determinadas a partir de la relación entre la longitud de la periodicidad de la superficie y la longitud de onda de la luz dispersada, tendremos una interferencia constructiva, dando lugar a una mayor intensidad en la energía dispersada por la superficie. Dado que no existen las superficies periódicas perfectas, la teoría de superficies rugosas no periódicas tiene mayor rango de aplicabilidad.

La cantidad de energía dispersada por una superficie rugosa, es decir, el brillo de una superficie, depende del ángulo al que se observe, además de que también depende de la longitud de onda con la que se ilumine la superficie. Esto lo que nos dice es que el brillo no es una propiedad intrínseca de la superficie, si no que depende de su rugosidad efectiva, la que depende a su vez, del ángulo en que se observe y de la longitud de onda de la luz incidente. Una superficie puede parecer más rugosa conforme disminuimos la longitud de onda o nos acercamos a un ángulo de incidencia normal. Por ejemplo, una autopista de asfalto puede parecer rugosa a ángulos pequeños, (medidos a partir de la vertical), para longitudes de onda en el espectro visible (del orden de nm), mientras que sería una superficie plana para ondas de radio (con una longitud de onda típica de m). De modo que no tiene sentido el decir que una superficie se vea rugosa si no se especifica la longitud de la onda que se esparce.

## Criterio de Rayleigh.

El problema de dispersión de una onda por una superficie rugosa fue estudiado por primera vez por Rayleigh en 1877, quien consideró el problema de una onda plana monocromática incidiendo sobre una superficie periódica sinusoidal. Este trabajo condujo al llamado criterio de Rayleigh con el cual se determina el grado de rugosidad de una superficie.

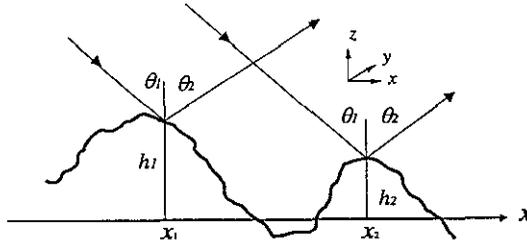


Figura 1. Diagrama para determinar la diferencia de fase entre dos rayos paralelos dispersados en dos diferentes puntos de una superficie rugosa.

Consideremos una onda plana monocromática incidiendo con un ángulo  $\theta_1$  sobre una superficie rugosa (Figura 1). Tomando en cuenta las ondas dispersadas en el plano azimutal, (el plano XZ), a un cierto ángulo  $\theta_2$ , la diferencia de fase entre dos rayos dispersados en dos puntos separados sobre la superficie es:

$$\Delta\phi = k [(h_1 - h_2)(\text{Cos } \theta_1 + \text{Cos } \theta_2) + (x_2 - x_1)(\text{Sen } \theta_1 - \text{Sen } \theta_2)] , \quad (1)$$

donde  $k$  es el módulo del vector de onda incidente (y dispersado), por los puntos dispersores que están localizados en  $x_1$  y  $x_2$ . Las alturas en el eje  $z$  con respecto de algún plano de referencia son  $h_1$  y  $h_2$ . Para dispersión especular ( $\theta_1 = \theta_2$ ) la diferencia de fase es:

$$\Delta\phi = 2 k \Delta h \text{Cos } \theta_1, \quad (2)$$

donde  $\Delta h = h_1 - h_2$ . La interferencia entre los dos rayos depende del valor de  $\Delta\phi$  en comparación con  $\pi$ . Si la diferencia de fase es mucho menor que  $\pi$  entonces tendremos interferencia constructiva, mientras que si  $\Delta\phi \sim \pi$  entonces habrá interferencia destructiva, y disminuirá la energía dispersada en la dirección especular. El criterio de Rayleigh dice que si  $\Delta\phi < \pi / 2$  entonces la superficie se considera plana, de lo contrario se considera rugosa. Si promediamos esta restricción sobre toda la superficie, reemplazando  $\Delta h$  por  $\sigma$ , donde  $\sigma$  es la desviación cuadrática media de las alturas de la superficie, entonces el criterio toma la forma siguiente:

$$R_a < \pi / 4, \quad (3)$$

donde  $R_a$  es el llamado parámetro de Rayleigh y está dado por:

$$R_a < k \sigma \text{Cos}(\theta_1). \quad (4)$$

Entonces, para  $\theta_1 = \pi / 2$ , toda superficie brillará como una superficie plana.

Por el principio de Huygens, cuando una onda es dispersada por una superficie, podemos pensar a los puntos dispersores como fuentes de ondas secundarias, de modo que el patrón de dispersión dependerá de las diferencias de fase entre de los puntos dispersores, que está dada por la ec. (1). Ahora, con dicha ecuación, podemos analizar de forma intuitiva los efectos en la dispersión de una onda por una superficie. Si la onda es dispersada por una superficie plana entonces  $\Delta h = 0$ , y la diferencia de fase queda expresada de la siguiente forma:

$$\Delta\phi = k [(x_2 - x_1) (\text{Sen } \theta_1 - \text{Sen}\theta_2)] , \quad (5)$$

de modo que la diferencia de fase será cero para la dirección especular ( $\theta_1 = \theta_2$ ), por lo que tendremos una interferencia constructiva y una gran cantidad de energía dispersada en dicha dirección. Si observamos la superficie en otra dirección que no sea la especular, en general, la diferencia de fase será grande,  $(x_1 - x_2) \gg \lambda/2$ , de modo que las ondas interferirán destructivamente por lo que no tendremos energía dispersada. Esto sólo sucede cuando la superficie es infinita, ya que para una superficie plana pero finita, tendremos la mayor cantidad de energía dispersada alrededor de la dirección especular, pero también tendremos energía dispersada en otras direcciones dependiendo de la relación entre las dimensiones de la superficie y la longitud de la onda a dispersar. Si ahora pensamos en una superficie rugosa en la que no se cumpla que  $\Delta h = 0$ , la cantidad de energía dispersada en la dirección especular dependerá del valor de  $\Delta\phi$ , dada por la ec. (2). Si la diferencia de fase es menor que  $\pi$  en toda la superficie, entonces dicha superficie dispersará la onda como si fuera poco rugosa, en caso contrario tendremos una interferencia destructiva, lo que ocasionará una disminución en la energía dispersada en la dirección especular. Dependiendo del valor promedio de la diferencia de fase en toda la superficie será la disminución del brillo que se tenga, pero podemos adelantar que dicha disminución puede ser aproximada por el factor  $e^{-g/2}$ , donde  $g$  es el llamado factor de Rayleigh, y que para el caso de dispersión en la dirección especular está dado por:

$$g = 4 k^2 \sigma^2 \text{Cos}^2 (\theta_1) , \quad (6)$$

de modo que el parámetro  $g$  es, de alguna manera, una medida de qué tan rugosa se ve una superficie.

Para la dispersión fuera de la región especular producida por una superficie rugosa, la diferencia de fase para las ondas secundarias está dada por la ec. (1). Dado que el primer término es distinto de cero, ya no tenemos una interferencia total destructiva como la que se tenía en superficies planas, dando como resultado una dispersión de la energía fuera de la región especular. Esta energía dispersada recibe el nombre de *campo difuso*, mientras que a la energía dispersada en la dirección especular se le llama *campo coherente*.

## ***Caracterización estadística de superficies rugosas.***

Las superficies rugosas que podemos encontrar en la naturaleza, en general, no son periódicas y no podemos predecir la forma de su superficie en un punto a partir del conocimiento de sus puntos vecinos. Dentro de este contexto podemos decir que los procesos mediante los cuales la naturaleza produce las superficies rugosas son aleatorios, de modo que para caracterizarlas es de gran ayuda la implementación de técnicas estadísticas.

En la descripción de superficies rugosas, después de haber definido una superficie plana de referencia, aparecen dos cantidades esenciales: la distribución de las alturas con respecto a la superficie de referencia y la variación de las alturas a lo largo de la superficie. Hay una gran cantidad de distribuciones estadísticas y parámetros utilizados en la descripción de superficies rugosas, pero muchos son equivalentes entre sí.

Dado que nuestro interés en el análisis de las superficies rugosas es el de predecir el brillo que observaríamos de la superficie a partir de teorías de dispersión de ondas en superficies rugosas, y en éstas regularmente aparecen cantidades estadísticas como la función de distribución de las alturas y la función de correlación, éstas serán las cantidades y parámetros que se utilizarán para la caracterización de las superficies rugosas aleatorias.

### ***Función de distribución de las alturas.***

La desviación de una superficie rugosa aleatoria con respecto a una superficie plana de referencia está representada por la función  $h(r)$ , donde  $h$  es la altura de la superficie rugosa con respecto al plano de referencia y  $r$  es el vector posición de los puntos en este plano. La superficie se supone que forma parte de un proceso aleatorio continuo,  $h$ . La distribución de las alturas en la superficie está descrita por la función de distribución de las alturas  $p(h)$ , en donde  $p(h)dh$  es la probabilidad de que cualquier punto de la superficie tenga alturas entre  $h$  y  $h + dh$ , con respecto a la superficie de referencia.

Para la caracterización de superficies rugosas es conveniente el asegurar que se cumpla la siguiente condición:

$$\langle h \rangle_s = \int_{-\infty}^{\infty} h p(h) dh = 0, \quad (7)$$

donde  $\langle \dots \rangle_s$  significa el promedio sobre toda la superficie. Está claro que podemos asegurar que el primer momento sea cero tomando el plano de referencia adecuado. Satisfecha esta condición, la desviación estándar es igual a la raíz cuadrática media ( $\sigma$ ) y está dada por:

$$\sigma = \sqrt{\langle h^2 \rangle_s}. \quad (8)$$

En la caracterización de las superficies rugosas aleatorias se utilizan también otros parámetros, como por ejemplo la media aritmética definida de la forma siguiente:

$$R_{media\_aritmética} = \int_{-\infty}^{\infty} |h| p(h) dh. \quad (9)$$

Este parámetro está relacionado con  $\sigma$  a partir del conocimiento de  $p(h)$ , por ejemplo, si  $p(h)$  es gaussiana entonces  $R_{media\_aritmética} = \sigma \sqrt{2/\pi}$ . Otros parámetros incluyen el punto con la mayor altura en toda la superficie, así como también la distancia vertical entre la altura máxima y la mínima. Sin embargo estos parámetros no aparecen en la teoría de dispersión de ondas por superficies rugosas, por lo que no serán utilizados.

La función de distribución de alturas usualmente se toma como una función gaussiana, es decir, que  $p(h)$  tiene la siguiente forma:

$$p(h) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-(h^2/2\sigma^2)}. \quad (10)$$

Esta función tiene la forma de la Figura 2 y contiene el 96% de su distribución dentro de  $2\sigma$  alrededor de la media. Esta función es simétrica, lo que implica que en la superficie hay igual probabilidad de que un punto tenga una altura mayor o menor que la media, y que todos los momentos impares de  $h$  son cero.

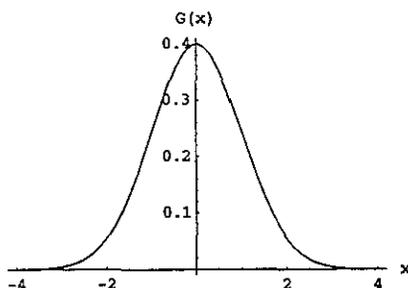
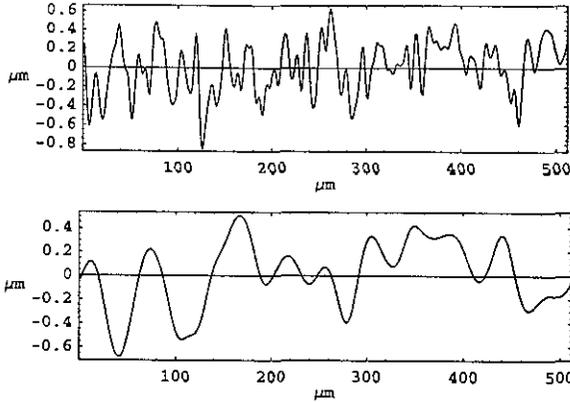


Figura 2. Gráfica de una función gaussiana, con media cero y desviación estándar igual a uno.

La suposición de que la función de distribución de las alturas sea una gaussiana no siempre es correcta, ya que se ha visto que depende de la forma en que se produjo la superficie. Bajo condiciones controladas se pueden producir superficies que presenten una función de distribución muy diferente a una gaussiana, sin embargo, podemos asegurar que cuando en la forma en que se crea la superficie intervienen más de un proceso aleatorio y que no tienen relación uno con otro, la función de distribución de las alturas es cercana a una gaussiana. Esto tiene sustento en el teorema de límite central: si una variable aleatoria  $\chi$  es la suma de variables aleatorias  $\chi_i$ , en donde las variables  $\chi_i$  son independientes, se puede demostrar, bajo ciertas condiciones generales, que la variable  $\chi$  tendrá una distribución gaussiana.

## Función de correlación.

Con la función de distribución de las alturas caracterizamos a la superficie en la dirección perpendicular a ella misma, pero no basta con esto para diferenciarla entre muchas superficies que tienen distintas escalas de rugosidad. En la Figura 3 se tienen dos perfiles generados por computadora cuya función de distribución es gaussiana, y tienen el mismo valor de  $\sigma = 0.2 \mu\text{m}$ . Para ambas la longitud es la misma 512 puntos ó  $L = 512 \mu\text{m}$ .



**Figura 3. Perfiles generados por computadora con una longitud de 512 puntos y con una función de distribución de alturas gaussiana. Ambos perfiles tienen  $\sigma = 0.2 \mu\text{m}$ , pero diferente  $\lambda_c$ : el perfil superior tiene  $\lambda_c = 5 \mu\text{m}$  y el perfil inferior tiene  $\lambda_c = 20 \mu\text{m}$ .**

Aunque los perfiles tengan la misma  $\sigma$ , se puede observar que la escala de la rugosidad es diferente, de modo que lo que necesitamos es una función que caracterice la distribución de las alturas en el plano en que la superficie vive. Dicha función es la función de correlación:

$$C(R) = (1/\sigma^2) \langle h(r) h(r+R) \rangle_s, \quad (11)$$

donde el símbolo  $\langle \dots \rangle_s$  denota el promedio sobre toda la superficie. La función  $h(\mathbf{r})$  representa las alturas de la superficie con respecto a una superficie plana de referencia que satisface la ec. (7). Una función alternativa es la llamada función de autocovarianza  $AC(\mathbf{r})$ , que es simplemente la versión no normalizada de la función de correlación, de modo que coincide con la función de correlación salvo un factor constante:

$$AC(\mathbf{r}) = \sigma^2 C(\mathbf{r}). \quad (12)$$

Las simetrías en la física juegan un papel muy importante en el desarrollo de las teorías en cualquier rama de la física, y en esta rama del estudio de las superficies rugosas aleatorias también tenemos simetrías útiles, como lo son la isotropía de la superficie, que sea estacionaria, etc. Si suponemos que la superficie es estacionaria e isotrópica, es decir, que posee una inva-

rianza traslacional y que no posee una dirección privilegiada, podemos expresar a la función de correlación de la siguiente forma:

$$C(R) = (1/\sigma^2) \langle h(r)h(r+R) \rangle_s. \quad (13)$$

El que una superficie sea estacionaria significa que la probabilidad de que un punto en la superficie se encuentre con una altura  $h(r)$  es independiente de  $r$ , es decir, cualquier propiedad estadística que dependa de dos o más puntos en la superficie, depende solamente de la magnitud del vector que une dichos puntos y no de sus valores absolutos. Otra forma de interpretar el que una superficie tenga la propiedad de ser estacionaria, es que la estadística de cualquier sección de la superficie será la misma que la estadística de otra sección de la misma superficie, aunque sería más correcto afirmar que la estadística de una sección será similar a la de otra sección en la misma muestra, ya que tendríamos que asegurarnos de tomar una longitud o un área, según el caso, lo suficientemente grande, como para tener una buena estadística que englobe la naturaleza de la superficie. A través de simulaciones numéricas se puede tener una idea de las dimensiones necesarias de la muestra para observar la propiedad de que sea estacionaria: en general, la muestra debe de medir alrededor de 50 veces la *longitud de correlación*. [1].

La interpretación física de la función de correlación consiste en comparar el perfil  $h(r)$  con el mismo perfil trasladado  $h(r+R)$ . Si en el perfil existen periodicidades, éstas aparecerán en forma de oscilaciones en la función de correlación.

La función de correlación tiene la propiedad de que  $C(0) = 1$ , ó  $\sigma^2$  para la función de autocovarianza.  $C(R)$  tiende a cero conforme  $R$  crece. La forma en como tiende a cero depende de la naturaleza de la superficie y la distancia a la cual los puntos dejan de estar correlacionados. Lo anterior sólo es aplicable para las superficies que son realmente aleatorias o que poseen una distancia finita a la cual los puntos ya no están correlacionados, ya que, por ejemplo, para una superficie senoidal la función de correlación tomará la forma cosenoidal reflejando su naturaleza periódica y nunca tenderá a cero. La función de correlación tiene la siguiente propiedad:

$$|C(R)| < C(0) \text{ para } R > 0. \quad (14)$$

Otra propiedad importante que posee la función de correlación es que la segunda derivada de la función  $C(R)$  respecto a  $R$ , se puede expresar como la función de correlación calculada a partir de la derivada del perfil de la muestra, es decir:

$$C''(R) = -C_s(R). \quad (15)$$

La función de correlación puede ser calculada a partir de los datos que representan las alturas de un perfil a partir de la siguiente definición:

$$C(R) = \frac{1}{(n-1)\sigma^2} \sum_{r=1}^n h(r)h(r+R), \quad (16)$$

donde  $n$  es el número de datos,  $\sigma^2$  es la varianza y  $r = 1, \dots, n$  son los datos que representan las alturas.

Esta forma de calcular la función de correlación se sigue a partir de la definición pero resulta impráctica cuando queremos analizar muestras de más de 100,000 datos, ya que es mucho el tiempo invertido en el cálculo, (en el apéndice B se discute en detalle este asunto). Para evitar estos problemas de cálculo se hace uso de otro método a través del poder espectral, que veremos más adelante.

Una de las formas de la función de correlación que se supone usualmente en la teoría de dispersión de una onda por una superficie rugosa es la función gaussiana, [1], [10], que está dada por la siguiente expresión:

$$C(R) = e^{-(R/\lambda_c)^2}, \quad (17)$$

donde  $\lambda_c$  es usualmente llamada longitud de correlación y es la distancia a la cual la función de correlación cae al valor de  $1/e$ . La definición anterior de la longitud de correlación será con la que trabajemos, aunque no es la única, pues también se puede definir  $\lambda_c$  como aquel valor para el cual la función  $C(R)$  cae a 0.05 del valor de  $\sigma^2$ , o también para 0.1, aunque también es aceptado el valor de  $R$  en donde se tenga el primer cruce con el cero [10]. El que una función gaussiana se ajuste a la función de correlación determinada a partir de datos experimentales, depende de las condiciones en que se produjo la superficie, ya que se ha visto que la gaussiana no siempre es la más apropiada, [2], [11]. Otra función de ajuste utilizada es la exponencial, que tiene la forma siguiente:

$$C(R) = e^{-(R/\lambda_c)}. \quad (18)$$

Aunque la función de correlación exponencial sea la función que, bajo ciertas circunstancias, se ajuste mejor a los datos experimentales, no es la más conveniente, ya que tendremos dificultades si consideramos momentos de orden mayor en la superficie, debido a que tenemos una discontinuidad en la derivada en el origen de esta función.

Para evitar estos problemas en el origen con la función de correlación exponencial, Fung y Moore [12], proponen la siguiente función:

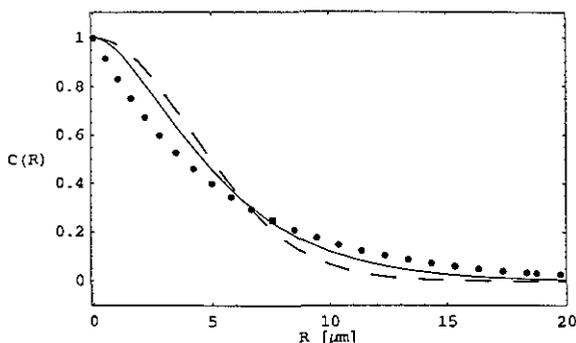
$$C(R) = e^{-\left\{ (R/\lambda_1) \left( 1 - e^{-(R/\lambda_2)} \right) \right\}}. \quad (19)$$

Esta función tiene la propiedad de tener una forma gaussiana cerca del origen y exponencial para valores suficientemente grandes de  $|R|$ . El cociente de ambas longitudes de correlación,  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$ , determina la distancia a la cual ocurre el cambio de gaussiana a exponencial. En esta función tenemos dos parámetros en vez de sólo uno. Otra función, o familia de funciones, es la propuesta por Hoenders et. al. que tiene la forma siguiente:

$$C_\nu(R) = \frac{(a_\nu R/\lambda_c)^\nu}{2^{\nu-1} \Gamma(\nu)} K_\nu(a_\nu R/\lambda_c), \quad (20)$$

donde  $\Gamma(\nu)$  es la función gamma definida como  $\Gamma(\nu) = \int_0^\infty t^{\nu-1} e^{-t} dt$  y  $K_\nu$  es la función de Bessel modificada de orden  $\nu$ .  $a_\nu$  es un escalar de normalización que, cuando  $R = \lambda_c$  hace que se cumpla que  $C_\nu(\lambda_c) = e^{-1}$ . Cuando  $\nu$  toma el valor de  $1/2$  la función corresponde exáctamente a una

función exponencial (Figura 4, línea punteada), mientras que para  $\nu \rightarrow \infty$ , la función es la gaussiana, (Figura 4, línea entrecortada), de modo que para los valores intermedios de  $\nu$  tenemos una combinación de ambas (Figura 4, línea continua). Con la función de correlación de Hoenders, podemos hacer el ajuste con una sola longitud de correlación.



**Figura 4.** Gráfica de la función de correlación de Hoenders para diferentes valores de  $\nu$ .  $\nu = 1/2$  corresponde a la función exponencial, línea punteada;  $\nu = 20$  corresponde a una gaussiana, línea entrecortada; y  $\nu = 3/2$  corresponde a una combinación de ambas, línea continua.

Un punto importante que debemos de tomar en cuenta, es que en la determinación de la función de correlación a partir de datos experimentales, ésta es sensible a la elección del tamaño del intervalo utilizado en la discretización de la superficie, ya que si tenemos una superficie rugosa caracterizada por una función de correlación exponencial que presenta muchas oscilaciones en un espacio pequeño, es decir, con alta frecuencia, es probable que si nuestro intervalo de discretización no es lo suficientemente pequeño, no se observen las oscilaciones pequeñas, perdiéndose información. En la práctica, las funciones de correlación determinadas en superficies rugosas reales, son distintas a las propuestas anteriormente, ya que para  $R$  grande tienden a oscilar, teniendo partes negativas, (ver Figura 5).

La forma típica de las funciones de correlación es la siguiente: al inicio, muy cerca del origen, se comportan de forma parecida a una función gaussiana. En seguida, se pueden ajustar a una gaussiana o a una exponencial, dependiendo de la forma en que se produjo la superficie rugosa. Conforme nos alejamos del origen, la función de correlación empieza a tener oscilaciones grandes, producto de la pobre estadística con la que se obtuvieron los valores de  $C(R)$  para  $R$  grandes.

Para la interpretación de las oscilaciones a  $R$  grandes, tenemos que tener mucho cuidado, ya que provienen de efectos como el tamaño de la muestra, lo que introduce oscilaciones parásitas o espurias. En general, las funciones de correlación de las superficies rugosas no se deben de considerar como tales más allá de un décimo de la distancia de la muestra [13], sin embargo,

oscilaciones a distancias menores son evidencia de más de una longitud de correlación en la muestra [14], especialmente si más de un proceso es responsable en la formación de la superficie.

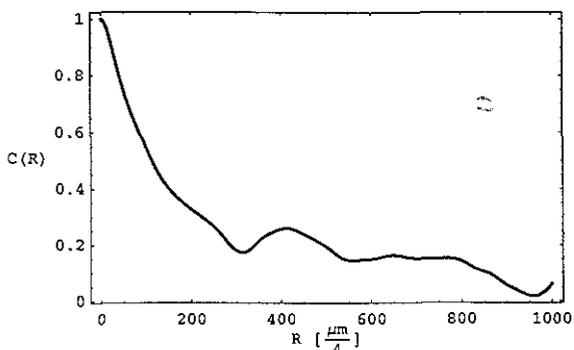


Figura 5. Gráfica típica de la función de correlación de un perfil real, con tamaño de  $2,000 \mu\text{m}$ . En la gráfica se muestran solamente las primeras  $250 \mu\text{m}$  del perfil total, a manera de ejemplo.

### *Función de estructura.*

La función de estructura  $S(R)$  es otro parámetro estadístico utilizado para describir superficies rugosas aleatorias que se define como el cuadrado de la diferencia de las alturas:

$$S(R) = \langle [h(r) - h(r + R)]^2 \rangle_s, \quad (21)$$

donde el símbolo  $\langle \dots \rangle_s$  representa el promedio sobre toda la superficie.

La función de estructura es formalmente equivalente a la función de correlación en el caso de superficies estacionarias, ya que están relacionadas de la forma siguiente:  $S(R) = 2 \sigma^2 [1 - C(R)]$ . Sin embargo, la función de estructura tiene la propiedad de que es independiente de la elección del plano de referencia, a diferencia de la función de correlación. En general, la función de estructura no aparece de forma explícita en la teoría de dispersión de ondas por una superficie rugosa.

### *Función característica.*

Otra función es la llamada función característica, que se define como la transformada de Fourier de la función de distribución de las alturas de la superficie rugosa, y en una dimensión tiene la siguiente forma:

$$\chi(s) = \int_{-\infty}^{\infty} p(h) e^{ish} dh. \quad (22)$$

Esta función contiene información sobre la modulación de la fase de una onda en la superficie rugosa, aunque dicha información es la misma que la contenida en la función de densidad de probabilidad de las alturas. La función característica en dos dimensiones tiene la siguiente forma:

$$\chi_2(s_1, s_2, \mathbf{R}) = \int_{-\infty}^{\infty} p(h_1, h_2, \mathbf{R}) e^{i(s_1 h_1 + s_2 h_2)} dh_1 dh_2, \quad (23)$$

donde  $h_1$  y  $h_2$  son las alturas de la superficie en dos puntos diferentes con respecto a la superficie de referencia y separadas por un vector  $\mathbf{R}$ .

### *Función de densidad del poder espectral.*

La función de densidad del poder espectral o simplemente el poder espectral ofrece una descripción alternativa para las superficies rugosas aleatorias. Está definida como la transformada de Fourier de la función de correlación no normalizada, es decir, de la autocovarianza:

$$P(\mathbf{k}) = \frac{\sigma^2}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} C(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} d\mathbf{R}. \quad (24)$$

En la definición anterior se ha hecho la elección de definir la transformada de Fourier de esa manera, de modo que la transformada inversa no tiene ningún factor. Obviamente la definición puede variar en un factor de  $2\pi$  dependiendo de la convención.

Podemos reescribir el poder espectral en términos de las alturas de la superficie, sustituyendo  $C(\mathbf{R})$  en la ecuación anterior. La función de correlación en el caso de superficies infinitas la podemos expresar de la forma siguiente:

$$C(\mathbf{R}) = \lim_{A_M \rightarrow \infty} \frac{1}{A_M \sigma^2} \int_{-\infty}^{\infty} h(\mathbf{r}) h(\mathbf{r} + \mathbf{R}) d\mathbf{r}, \quad (25)$$

donde  $A_M$  es el área de la superficie analizada.

Sustituyendo la ec. (25) en la (24) obtenemos una ecuación para calcular el poder espectral a partir del conocimiento de las alturas de la superficie rugosa:

$$P(\mathbf{k}) = \lim_{A_M \rightarrow \infty} \frac{1}{A_M \sigma^2} \left( \left| \int_{-\infty}^{\infty} h(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \right|^2 \right). \quad (26)$$

El poder espectral difiere de todas las anteriores funciones ya que es capaz de describir la distribución de las alturas en la superficie con respecto a un plano localizado en la media y la distribución de las alturas a lo largo de la superficie. Si integramos el poder espectral para todas las frecuencias, es decir, el área bajo la curva del poder espectral, obtenemos la varianza de la superficie:

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = \sigma^2. \quad (27)$$

Si la superficie rugosa no tiene la propiedad de isotropía, es decir, que no presenta las mismas características en cualquier dirección entonces el poder espectral dependerá de la dirección en que se calcule. El poder espectral para una muestra que tenga una función de correlación gaussiana y que presente una longitud de correlación en el eje  $x$  diferente a la del eje  $y$  está dado por :

$$P(k_1, k_2) = \frac{\sigma}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\left[\left(\frac{x}{\lambda_1}\right)^2 + \left(\frac{y}{\lambda_2}\right)^2\right]} e^{i(k_1 x + k_2 y)} dx dy = \frac{\sigma^2 \lambda_1 \lambda_2}{4\pi} e^{-\left(\frac{k_1 \lambda_1}{2}\right)^2} e^{-\left(\frac{k_2 \lambda_2}{2}\right)^2}, \quad (28)$$

donde  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  son las longitudes de correlación en la dirección  $x$  y  $y$  respectivamente. La forma del poder espectral es también una gaussiana, con media cero y desviación estándar  $\sqrt{2} / \lambda_i$  con  $i = 1, 2$  para las direcciones  $x$  y  $y$ .

En caso de que la función de correlación no siga un comportamiento gaussiano sino exponencial, el poder espectral toma la siguiente forma:

$$P(k_1, k_2) = \frac{\sigma}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\left(\frac{|x|}{\lambda_1} + \frac{|y|}{\lambda_2}\right)} e^{i(k_1 x + k_2 y)} dx dy = \frac{\sigma^2}{\lambda_1 \lambda_2 \pi^2} \frac{1}{\left(\frac{1}{\lambda_1}\right)^2 + k_1^2} \frac{1}{\left(\frac{1}{\lambda_2}\right)^2 + k_2^2}, \quad (29)$$

que es justo el producto de dos Lorentzianas, cada una con media igual a cero y con un ancho de  $2/\lambda_i$ ,  $i = 1, 2$ , justo a la mitad de la máxima altura. En la Figura 6 tenemos la gráfica de  $P(k_1, k_2)$  como función de  $k_1$ , con la misma  $\sigma$  y las mismas longitudes de correlación, de modo que podemos comparar el poder espectral cuando tenemos una función de correlación gaussiana o exponencial.

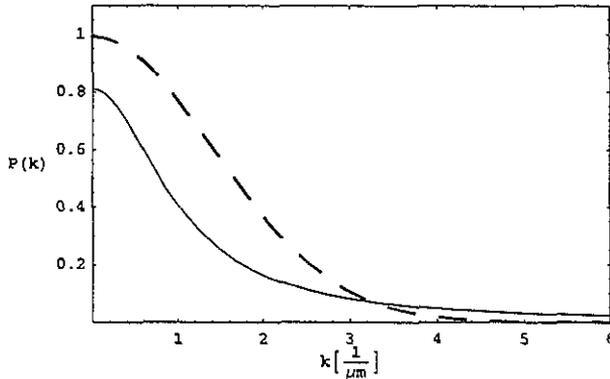


Figura 6. Gráfica del poder espectral para una superficie rugosa con una función de correlación gaussiana (línea entrecortada) y una función exponencial (línea continua), con  $\sigma = 4 \mu\text{m}$  y ambas longitudes de correlación  $\lambda_c^l = 1 \mu\text{m}$ ,  $l = 1, 2$ .

El poder espectral para el caso en que la función correlación es exponencial se acerca a cero más lentamente que el poder espectral con función de correlación gaussiana, lo que nos indica que tenemos en nuestra superficie rugosa componentes de mayor frecuencia.

### *Propiedades de superficies rugosas de órdenes mayores .*

En la teoría de dispersión de una onda por una superficie rugosa, es útil la información proporcionada por propiedades estadísticas de órdenes mayores que las que hemos visto hasta ahora: la función de distribución de alturas y la función de correlación, así como otras equivalentes a éstas.

La función de distribución de las alturas de un orden mayor a la que ya se hizo mención sería la función de probabilidad  $p_2(h_1, h_2, R_1, R_2)$ , en donde  $p_2(h_1, h_2, R_1, R_2) dh_1 dh_2$  es la probabilidad de que el punto localizado en  $R_1$  tenga una altura entre  $h_1$  y  $h_1 + dh_1$  y que otro punto localizado en  $R_2$  tenga una altura entre  $h_2$  y  $h_2 + dh_2$ . Para una superficie que sea estacionaria, isotrópica y que posea una distribución de alturas gaussiana, la función de probabilidad toma la siguiente forma:

$$p_2(h_1, h_2, R) = \frac{1}{2\pi\sigma^2\sqrt{1-C(R)^2}} e^{-\left(\frac{h_1^2 + h_2^2 - 2h_1 h_2 C(R)}{2\sigma^2(1-C(R))}\right)}. \quad (30)$$

Si tomamos el límite  $|R| \rightarrow \infty$  en la ecuación anterior, esperaríamos que las alturas de los puntos ya no tuvieran relación uno con otro, de modo que la probabilidad total fuera simplemente el producto de las probabilidades por separado, y ésto es justo lo que se obtiene:

$$p_2(h_1, h_2, R_1) \rightarrow p(h_1) p(h_2). \quad (31)$$

Y si tomamos el límite  $|R| \rightarrow 0$  lo que obtenemos de la ecuación anterior es lo siguiente:

$$p_2(h_1, h_2, R_1) \rightarrow p(h_1) \delta(h_1 - h_2). \quad (32)$$

La ec. (31) es el caso particular de una función de probabilidad de alturas de varias variables. Si tenemos un conjunto de variables aleatorias  $x_i$  y cada una con una probabilidad gaussiana, entonces la probabilidad conjunta será nuevamente gaussiana, con la siguiente forma:

$$P_2(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^n \Delta}} e^{-\left(\frac{1}{2} M_{ij} x_i x_j\right)}, \quad (33)$$

donde en el argumento está implícita la suma sobre  $i$  y  $j$ . La matriz  $M_{ij}$  está definida como la matriz inversa de  $C$  y  $\Delta$  es el determinante de  $C$ , donde  $C$  tiene la forma siguiente:

$$C = \begin{pmatrix} \langle x_1^2 \rangle_s & \langle x_1 x_2 \rangle_s & \dots & \langle x_1 x_n \rangle_s \\ \langle x_2 x_1 \rangle_s & \langle x_2^2 \rangle_s & \dots & \langle x_2 x_n \rangle_s \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \langle x_n x_1 \rangle_s & \langle x_n x_2 \rangle_s & \dots & \langle x_n^2 \rangle_s \end{pmatrix}. \quad (34)$$

En general, si las variables  $x_i$  son independientes entonces la probabilidad conjunta se reduce al producto de las probabilidades de cada variable por separado.

Funciones de correlación de órdenes mayores, es decir, correlaciones entre las derivadas de órdenes mayores del perfil rugoso, las podemos obtener mediante la siguiente expresión, llamada ecuación de Papoulis:

$$\left\langle \frac{\partial^{a+b} h(r_0)}{\partial x_0^a \partial y_0^b} \frac{\partial^{c+d} h(r)}{\partial x^c \partial y^d} \right\rangle_s = (-1)^{a+b} \sigma^2 \frac{\partial^{a+b+c+d} C(r_0 - r)}{\partial x^{a+c} \partial y^{b+d}}, \quad (35)$$

donde  $C(r_0 - r)$  es la función de correlación, (a través del cambio de variable  $R \rightarrow (r_0 - r)$ ). En esta ecuación podemos notar la importancia de la existencia de la derivada de la función de correlación, ya que es necesaria para tener correlaciones a órdenes mayores de la superficie.

Un punto interesante es que, si una superficie posee una función de distribución de las alturas gaussiana, todas sus derivadas de orden mayor serán también gaussianas y una vez que conocemos su función de correlación podemos obtener la función de correlación de dos variables, o de dos puntos, a partir de la ec. (35). De modo que la función de distribución de las alturas de muchas variables y la función de correlación de dos variables, para superficies con una función de probabilidad de alturas gaussiana y una función de correlación bien comportada, quedan determinadas a partir del conocimiento del valor de  $\sigma$  y de la función de correlación de la superficie.

La ec. (35) se puede utilizar para calcular promedios de las derivadas de las alturas de la superficie, tomando el límite  $r_0 \rightarrow r$ :

$$\left\langle \frac{\partial^{a+b} h(r)}{\partial x^a \partial y^b} \frac{\partial^{c+d} h(r)}{\partial x^c \partial y^d} \right\rangle_s = \sigma^2 \frac{\partial^{a+b+c+d} C(r_0 - r)}{\partial x^{a+c} \partial y^{b+d}} \Big|_{r_0=r}, \quad (36)$$

que podemos reescribir como sigue para el cálculo del valor de  $\sigma$  de las derivadas de la superficie:

$$\left\langle \left( \frac{\partial^i h(r)}{\partial x^i} \right)^2 \right\rangle_s = \sigma^2 \frac{\partial^{2i} C(r_0 - r)}{\partial x^{2i}} \Big|_{r_0=r}. \quad (37)$$

Ahora podemos darnos cuenta de la importancia de la existencia de la derivada de la función de correlación  $C(R)$  en  $R = 0$ , ya que ésta determina la existencia de los promedios de las derivadas de las alturas de la superficie. Para el caso de la función de correlación exponencial, la primera derivada tiene una discontinuidad en el origen, de modo que las siguientes derivadas no serán finitas en ese punto. A partir de las ecs. (36) y (37) tenemos que los valores para  $\sigma$  de las derivadas serán infinitas. Como conclusión, para superficies que posean funciones de correlación exponenciales, tendremos gradientes infinitos para  $R = 0$ , y dado que en la práctica no podemos obtener dichas mediciones podemos asegurar que ninguna superficie puede tener una función de correlación que presente un comportamiento exponencial cerca del origen.

## Otros parámetros estadísticos para una superficie rugosa.

Un parámetro estadístico utilizado en la descripción de una superficie rugosa, que involucra tanto a  $\sigma$  como a la longitud de correlación  $\lambda_c$ , es el llamado gradiente de  $\sigma$ ,  $\sigma_g$ . Para el cálculo de dicho parámetro podemos utilizar la ec. (37). Si una superficie tiene la propiedad de isotropía y posee una función de correlación gaussiana,  $\sigma_g$  toma la siguiente forma:

$$\sigma_g = \sqrt{\left\langle \left( \frac{\partial h}{\partial x} \right)^2 \right\rangle_s} = \sqrt{\left\langle \left( \frac{\partial h}{\partial y} \right)^2 \right\rangle_s} = \frac{\sigma \sqrt{2}}{\lambda_c}, \quad (38)$$

donde podemos observar que un incremento en el valor de  $\sigma$  produce el mismo efecto que el disminuir el valor de  $\lambda_c$  en el valor  $\sigma_g$ .

Otro parámetro utilizado en la teoría de dispersión de una onda por una superficie rugosa es el radio de curvatura  $r_c$  de los puntos de la superficie, que está dado por:

$$\frac{dt}{ds} = \frac{n}{r_c}, \quad (39)$$

donde  $n$  es el vector unitario normal a la superficie,  $t$  es el vector unitario tangente a la superficie y  $s$  es la longitud de arco. Para una superficie rugosa en una dimensión la curvatura está dada por:

$$r_c = - \left[ 1 + \left( \frac{dh}{dx} \right)^2 \right]^{3/2} \left( \frac{d^2h}{dx^2} \right)^{-1}. \quad (40)$$

Si reemplazamos las derivadas por sus promedios entonces, para una función de correlación gaussiana, el radio de curvatura toma la siguiente forma:

$$r_c^{\text{media}} = \frac{\lambda_0^2}{2\sqrt{3}\sigma} \left( 1 + \frac{2\sigma^2}{\lambda_0^2} \right)^{3/2}. \quad (41)$$

El radio de curvatura promedio de una superficie puede ser de ayuda para determinar el rango de validez de algunas aproximaciones hechas en la *teoría de Kirchhoff*, (ver apéndice A).

## Simetrías en superficies rugosas.

El análisis de un problema se puede simplificar de manera considerable si se toman en cuenta las simetrías del problema. En el caso del estudio de superficies rugosas también contamos con algunas propiedades de simetría, que nos pueden ayudar a que el modelo sea más sencillo, como por ejemplo, que nuestra muestra sea isotrópica, o que sea estacionaria; o que tenga propiedades como ergodicidad, cuando tratamos con estudios estadísticos, como es el caso.

## *Isotropía.*

Una superficie rugosa se dice que es isotrópica si su estadística es independiente de la dirección en que se realice. Esta propiedad es de gran ayuda para la simplificación de la teoría, ya que las cantidades que dependan del vector entre dos puntos de la superficie, sólo dependerán de la magnitud de dicho vector. Como ejemplo, tenemos la función de correlación,  $C(\mathbf{R})$ , donde el vector  $\mathbf{R}$  es la separación entre los puntos cuyas alturas se desea saber que tan relacionadas están, y si la superficie se considera isotrópica entonces ya no dependerá del vector  $\mathbf{R}$ , sólo de su magnitud. Para el caso en el que las superficies muestren una anisotropía se puede extender el estudio introduciendo, por ejemplo, dos longitudes de correlación  $\lambda_x$  y  $\lambda_y$ , donde  $\lambda_x$  sería la longitud de correlación en la dirección  $x$  y  $\lambda_y$  lo sería en la dirección perpendicular a  $x$ . Un ejemplo para la función de correlación podría ser la siguiente:

$$C(x, y) = e^{-\left(\frac{x^2}{\lambda_x^2} + \frac{y^2}{\lambda_y^2}\right)}. \quad (42)$$

El que una superficie sea isotrópica o no, depende de cómo se haya producido y de su evolución con el tiempo. Por ejemplo, la superficie del mar en presencia de viento presenta una anisotropía, pues la dirección del viento determina una dirección privilegiada. Lo mismo podría pasar en el caso de superficies rugosas producidas por fracturas en materiales, ya que el material podría tener una resistencia al esfuerzo diferente en cada dirección. Otro ejemplo más cercano al objeto de estudio de esta tesis, en la aplicación de una pintura sobre una superficie pueden producir anisotropías, o eliminar dependiendo el método.

## *Superficies estacionarias.*

La propiedad de que una superficie sea estacionaria se puede ver desde varios ángulos: podemos decir que una superficie es estacionaria si cualquier altura  $h(r)$  sobre la superficie es independiente de  $r$ . Análogamente, podemos decir que una superficie es estacionaria si presenta una invarianza traslacional, es decir, que la estadística de una parte de la superficie será igual a la estadística de otra parte de la misma superficie. Sin embargo, hay que tener cuidado cuando comparamos estadísticas de diferentes partes de una misma superficie, ya que no sólo basta con mantener la misma longitud o la misma área en el análisis, según sea el caso, sino que también debemos tomar una sección lo suficientemente grande para considerar que tenemos una buena estadística representativa de la superficie. El tamaño de la muestra que debemos considerar está en términos de la longitud de correlación, y a través de simulaciones numéricas de superficies rugosas aleatorias nos podemos dar una idea del tamaño necesario de la muestra. Como ya se había mencionado, el tamaño debe ser mayor a 50 veces la longitud de correlación [1].

## *Ergodicidad.*

Quando estudiamos y caracterizamos superficies rugosas por medio de propiedades estadísticas, lo que estamos haciendo es describir un número infinito de superficies. Estas superficies se les conoce como realizaciones. Podemos tener superficies que tengan una distribución de

alturas gaussianas, que tengan una función de correlación gaussiana con determinada longitud de correlación, con cierto valor de  $\sigma$ , etc. pero ser diferentes, es decir, cada superficie es una realización diferente. La propiedad de ergodicidad lo que nos dice es que cualquier promedio estadístico tomado sobre diferentes partes de una misma realización, (*promedio espacial*), es el mismo que el promedio de la misma cantidad sobre distintas realizaciones, (*promedio de ensamble*). Para que esta suposición sea válida, de nuevo, al igual que cuando analizamos si una superficie es estacionaria, tenemos que tomar una longitud o un área lo suficientemente grande como para asegurarnos de tener una buena estadística. Si tenemos superficies que cambian con el tiempo el concepto de ergodicidad tiene el mismo significado, es decir, que promedios sobre la misma parte de la superficie a tiempos diferentes, (*promedio temporal*), es igual a promediar de forma instantánea sobre distintas realizaciones, (*promedio de ensamble*). La propiedad de ergodicidad implica la propiedad de ser estacionaria, ya que realizamos promedios sobre distintas partes de un mismo perfil y esperamos que la estadística sea la misma.

## ***Métodos de caracterización alternativos.***

Las técnicas estadísticas discutidas con anterioridad no siempre resultan apropiadas para la descripción de superficies rugosas, ya que existe un tipo particular de superficies que no poseen parámetros bien definidos, llamadas superficies *fractales*. Hasta aquí se han tratado a las superficies rugosas como un proceso continuo aleatorio, pero en algunos casos puede ser más apropiado tratar de describirlas como un proceso discreto.

### ***Superficies fractales.***

Las superficies fractales se caracterizan por contener estructura a todas las escalas. La forma que presenta a una escala se repetirá en todas a las que se observe dicha superficie. Dadas las características de las superficies fractales, éstas estarán confinadas en un volumen finito pero poseerán una área infinita. Esta propiedad es descrita por la dimensión de Hausdorff-Besicovitch,  $D + 1$ , donde  $D$  es la dimensión de la superficie fractal cuando se corta por un plano. Para las superficies que no son fractales el valor de  $D$  es 1, mientras que para las fractales el valor de  $D$  estará entre 1 y 2. Esta dimensionalidad la podemos relacionar a la función de probabilidad de alturas, ya que, para superficies de una dimensión, dicha función satisface la siguiente relación:

$$|h(x + \Delta) - h(x)| \sim \Delta^\alpha, \quad (43)$$

para  $\Delta$  pequeñas, donde el factor  $\alpha$  es conocido como el exponente de Lipschitz, de modo que el valor de dicho exponente determina la forma de la superficie. Para un valor de  $\alpha$  entre 0 y 1, la superficie es continua pero no diferenciable, por lo que se considera como fractal. El exponente  $\alpha$  está relacionado con la dimensión  $D$  a través de  $\alpha = 2 - D$ .

Las superficies fractales no se pueden caracterizar por los parámetros discutidos con anterioridad, ya que por ejemplo el promedio  $\langle h^2 \rangle$  es infinito debido a la existencia de estructura a escalas infinitamente pequeñas, de modo que no podemos definir un parámetro como la des-

viación cuadrática media. Tampoco es apropiado definir una función de correlación para la superficie, ya que tenemos un orden a gran escala, lo que conduciría a una longitud de correlación infinita.

Un método plausible para la descripción de dichas superficies es a través del uso del poder espectral  $P(k)$ . Para las superficies que satisfacen la ec. (43), el poder espectral toma la forma siguiente:

$$P(k) \sim \frac{1}{k^\nu}, \quad (44)$$

donde  $\nu$  está relacionada a la dimensionalidad  $D$  de la siguiente forma:

$$D = \frac{(5 - \nu)}{2}, \quad (45)$$

donde  $\nu$  toma valores entre 1 y 3. Para estos rangos de  $\nu$  la transformada de Fourier de  $P(k)$  es infinita, de modo que tendremos una función de correlación infinita, así como  $\sigma$  (ver ec. (24)). Dado que las superficies fractales se caracterizan por contener estructura a todas las escalas, éstas estarán confinadas en un volumen finito pero tendrán área infinita.

En la práctica nunca tendremos superficies fractales, es decir, que nunca tendremos superficies que tengan la misma estructura a cualquier magnitud dadas las limitaciones de las técnicas de medición y a la estructura molecular (discreta) de la materia, de modo que lo que podemos tener es una superficie que tenga propiedades fractales sobre un rango limitado de frecuencias  $k$ :  $k_1 < k < k_2$ .  $k_2$  estaría limitada por la resolución o el intervalo mínimo posible de medición del aparato, mientras que  $k_1$  estaría limitado por el tamaño de la muestra. Se ha visto que en superficies producidas por fracturas se observan propiedades fractales en un cierto rango de longitudes de onda, y lejos de ese rango tienen un comportamiento diferente [15].

### ***Superficies rugosas como producto de procesos aleatorios discretos.***

Una superficie rugosa puede ser considerada como una superficie generada por medio de procesos aleatorios discretos. Esto tiene ciertas ventajas, ya que en las técnicas de determinación de las alturas se toman puntos discretos espaciados una determinada distancia, y después de unir, o mejor dicho interpolar, tales puntos se obtiene una superficie continua. Podemos redefinir las funciones que caracterizan las superficies rugosas en términos de puntos discretos. Por ejemplo, la función de correlación de las alturas de  $N$  puntos la podemos calcular de la siguiente manera:

$$C_j = C(j \Delta x) = \frac{N}{N - j} \frac{\sum_{i=1}^{N-j} h_i h_{i+j}}{\sum_{i=1}^N h_i^2}, \quad (46)$$

donde  $\Delta x$  es la longitud entre punto y punto sobre la superficie. Definiciones análogas a la anterior son las que podemos tener para las demás funciones.

Un método utilizado para describir superficies rugosas de procesos aleatorios discretos es la teoría de Markov: tomemos una función  $f(t)$  que puede tomar los estados discretos  $f_1, f_2, f_3, \dots$ , saltando de un estado al otro en tiempos de transición  $t_1, t_2, t_3, \dots$ . Las transiciones de un estado a otro están determinadas por la matriz de probabilidad de transición  $P$ , donde  $P_{ij}$  es la probabilidad de saltar de un estado  $i$  a un estado  $j$ . Si la matriz  $P$  se considera independiente del tiempo entonces tendremos un proceso estacionario. Si las variables de tiempo las consideramos como la distancia sobre la superficie rugosa y las  $f_i$  las alturas de la misma a partir de una superficie de referencia entonces la superficie que obtendremos estará formada por puntos discretos  $f_i(t_i)$ . Las características de la superficie estarán dadas a partir de la matriz de transición  $P$  y los estados discretos  $f_i$ . Para que un proceso sea llamado proceso de Markov necesita cumplir con que cada elemento de la matriz de transición  $P$  depende solamente de los puntos anteriores, es decir, que  $p(f_n | f_{n-1}, f_{n-2}, f_{n-3}, \dots) = p(f_n | f_{n-1})$ .

Al igual que en el caso de un proceso continuo, la propiedad de ergodicidad tiene el mismo sentido en el caso discreto, pues para cada elección de la matriz  $P$  y  $f_i$  tenemos un número infinito de realizaciones de la superficie.

## ***Medición de superficies rugosas.***

Para tener una mejor comprensión de los problemas en la física, es necesario tener en mente cuáles son los tiempos y las distancias características del problema. Para el análisis de superficies rugosas también es importante tener claro cuáles son las distancias que nos interesa caracterizar, para así determinar la técnica a utilizar. Por ejemplo, no es lo mismo obtener imágenes via satélite de la superficie de la Tierra que conocer la superficie producida por una fractura de una viga de acero. De este modo las características de los aparatos y las técnicas de medición tienen que ser tomadas en cuenta para la superficie en particular y el propósito del análisis. Sin duda alguna, características como la longitud o el área de muestreo, el intervalo de discretización, la resolución del instrumento, la forma y el tamaño de la muestra, son cantidades que pueden afectar la medición de una superficie rugosa.

Para caracterizar una superficie rugosa se debe de tener claro cuales son las estructuras de interés, ya que, en general, se tienen rugosidades en un amplio rango de escalas. A escalas atómicas se hace presente el carácter discreto de la superficie. Los métodos descriptivos utilizados en la caracterización de una muestra usualmente son continuos y las técnicas utilizadas suponen también este hecho, pero debemos estar seguros de que el método elegido esté en concordancia con la información que se desea obtener. Esto es porque los aparatos para registrar la topografía de la superficie, pueden registrar solamente rugosidades en un cierto régimen. Por ejemplo, en el caso de obtener una imagen de la superficie de la Tierra a través de un sonar con una resolución del instrumento de  $1\mu\text{m}$  obviamente no sería la mejor desición, al igual que analizar la superficie rugosa producida por una fractura en una viga de acero con ondas de radio. Lejos de estos casos triviales nos encontramos con otras dificultades un poco más sutiles de elección de métodos: métodos de contacto continuo y métodos de contacto discreto.

## ***Métodos de contacto.***

Un método comúnmente utilizado es el llamado método de contacto, que básicamente consiste en una punta muy delgada y aguda, que recorre la superficie. Con este método se obtiene la topografía de la superficie y se puede digitalizar la imagen, y almacenar los datos para su posterior análisis. A partir de los datos se puede obtener el valor de  $\sigma$  y la longitud de correlación lateral  $\lambda_c$ , así como otros parámetros estadísticos. La idea básica de esta técnica es que la punta esté siempre en contacto con la muestra, reportándonos el comportamiento de la superficie. En un principio se utilizaron puntas con forma cónica, truncadas en la punta con ciertos radios, que tenían una resolución limitada por las dimensiones de la punta, ya que rugosidades a menores escalas no las podía observar. En la actualidad se utiliza una herramienta poderosa que es el microscopio de fuerza atómica, cuyos detalles discutiremos en el capítulo 3. El método de contacto puede parecer apropiado para determinar la perfilometría de una superficie, pero también tiene sus desventajas, y éstas son que si la superficie es muy suave, la misma punta puede dañarla, y si la superficie tiene una protuberancia en cierta zona, la punta puede romperla y aparecerá sólo una pequeña protuberancia en los datos arrojados por el instrumento. Lo mismo puede ocurrir pero ahora con una superficie dura con respecto a la punta, pues podemos tener deformaciones plástica de la punta o simplemente rupturas. Tratando de evitar estos problemas los microscopios modernos utilizan puntas hechas de diamante.

## ***Métodos donde no hay contacto.***

Para la medición de superficies rugosas existen varios métodos que se consideran que no son de contacto con la superficie, donde la técnica empleada depende de la resolución requerida. Entre ellos los hay eléctricos, con fluidos y también por dispersión de radiación. En general, con este tipo de métodos no podemos obtener información de las alturas de la superficie, sin embargo podemos estimar parámetros como el valor de  $\sigma$  de las alturas. Las técnicas eléctricas se basan en la medición de capacitancias, inductancias y resistencias, dependiendo de la muestra. Dentro de las técnicas que utilizan fluidos, están el agregar material a una superficie hasta cubrir la rugosidad a un cierto plano de referencia, o medir el tiempo que le toma deslizarse a un fluido sobre la superficie. Como es de esperarse, ninguno de estos métodos tienen una buena resolución y no conducen a medidas precisas. Los métodos de dispersión de ondas electromagnéticas incluyen mediciones del campo coherente y del difuso de la radiación dispersada. En el límite de superficies poco rugosas, el campo coherente nos proporciona información sobre  $\sigma$  y la dispersión espacial de la parte difusa sobre la longitud de correlación de la superficie. El uso de radiación láser, proporciona información con mayor precisión: para el caso de las alturas de la superficie se puede alcanzar una cota inferior de alrededor  $0.1 \text{ \AA}$  y de  $1 \mu\text{m}$  para las longitudes de correlación de la superficie.

Otro método es el que utiliza el valor de la integral del campo difuso sobre todo un hemisferio, y para el caso de pequeñas rugosidades ( $\sigma \ll \lambda$ ), este campo total  $R_d$  está relacionado con  $\sigma$  de la superficie de la siguiente forma:

$$R_d = R_0 \left( \frac{4 \pi \sigma}{\lambda} \right)^2, \quad (47)$$

donde  $R_0$  es el campo dispersado por una superficie plana y  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación dispersada. A partir de esta expresión podemos determinar el valor de  $\sigma$  a partir del conocimiento de  $R_d$ , para distintas longitudes de onda. La ecuación anterior la podemos obtener de la teoría de Kirchhoff para superficies con una distribución de alturas gaussiana. La aproximación anterior hay que señalar que es válida sólo para ángulos de incidencia cercanos a incidencia normal, y bajo la suposición de que  $\sigma \ll \lambda$ .

Otros métodos ópticos hacen uso de interferometría, donde no es necesario suponer la distribución de alturas. La resolución de esta técnica es de unos cuantos angstroms para las alturas y de alrededor de  $2 \mu\text{m}$  para la resolución lateral. En general, como es natural, entre mayor resolución requiramos mayor será la sofisticación de la técnica.

### *Limitaciones de las técnicas de medición.*

Las mediciones de parámetros estadísticos de superficies rugosas dependen de las técnicas utilizadas debido a las características inherentes de las superficies, es decir, su estructura discreta a nivel atómico que puede dar como resultado un amplio rango de longitudes de onda en el espectro de frecuencias. Esto lo que significa en el poder espectral  $P(k)$  es que tenemos una amplia región de  $k$  en donde la función no es cero. Las longitudes de onda más grandes, o lo que es lo mismo, las frecuencias más bajas dependen del tamaño de la muestra, mientras las frecuencias más altas dependen de la resolución del aparato y también del tamaño de la muestra. Estos dos límites en las longitudes de onda son los que determinan los parámetros de rugosidad: los parámetros como  $\sigma$  y  $\lambda_c$  dependen de las longitudes de onda más grandes, mientras que las longitudes de onda menores determinan las pendientes, curvaturas y gradientes de órdenes mayores de la superficie.

Debido a que las mediciones de las componentes de longitudes de onda (espaciales) más grandes en la superficie dependen del tamaño de la muestra no es de extrañarse que los parámetros como  $\sigma$  dependan del tamaño de la muestra analizadas. De hecho, Syles y Thomas [4] proponen una relación entre  $\sigma$  y el tamaño de la muestra  $L$ :

$$\sigma^2 \propto L, \quad (48)$$

donde la constante de proporcionalidad es llamada *topotesia*. En la práctica, la relación anterior se cumple sólo en un intervalo de longitudes de onda.

La componente de longitud de onda más pequeña que puede ser determinada en una superficie rugosa depende de la resolución del aparato, o el espaciado entre punto y punto sobre la superficie. Si dicho espaciado es muy grande entonces la estructura fina, característica de las superficies con función de correlación exponencial, no será evidente. De hecho, la frecuencia más alta que podemos encontrar en el poder espectral, si se toman los puntos a una frecuencia  $f$  será la frecuencia de *Nyquist* =  $f/2$ .

# Capítulo II

## Preparación de Muestras

Las pinturas en general, pueden ser sistemas muy complejos en su constitución, así como en la elaboración. Desde el punto de vista de composición, las pinturas poseen una matriz que soporta a los pigmentos, que a su vez son dispersores de luz y son, en parte, los responsables del color en una pintura, ya que algunas matrices absorben luz dándoles una apariencia de color. También poseen cargas que ayudan a darle las propiedades necesarias a la pintura como pueden ser lavabilidad, poder cubriente, rendimiento, reología (visco-elasticidad), etc., así como otros aditivos: antiespumantes, dispersantes, humectantes, coalescentes, solventes, etc. El proceso de elaboración de una pintura no es sencillo, pues se debe diseñar el proceso de fabricación con sumo cuidado para una optimización en la pintura. Cantidades y tiempos pueden ser determinantes en una elaboración exitosa de la pintura. Además de los problemas que se presentan en el diseño y la elaboración de la pintura a nivel del laboratorio, se tienen otras complicaciones al escalar el proceso de producción, es decir, al producir grandes cantidades de pintura.

Las muestras que se estudiaron fueron las más sencillas que se pudieron hacer, consistiendo únicamente de látex, agua y esferas duras para producir una rugosidad controlada en la superficie.

### *Componentes.*

Las superficies que se estudiaron fueron elaboradas con el menor número de materiales posible, siendo látex la matriz utilizada y esferas duras como reguladoras de la rugosidad en la superficie de la pintura.

### *Látex.*

Desde el punto de vista químico, el *látex* es conocido como un *polímero* en emulsión, es decir, una serie de cadenas de polímeros, de longitud arbitraria (formado por reacción de monómeros), suspendidas en una matriz acuosa y estabilizadas con un tensoactivo (emulsificante). Dentro de los polímeros tenemos la siguiente clasificación: cuando se utiliza un sólo tipo de monómero para producir la cadena, se le denomina *homopolímero*, cuando lo hacemos con dos tipos diferentes de monómeros se les conoce como *copolímero*; cuando lo hacemos con tres se conocen como *terpolímeros*; y así sucesivamente. El látex dentro de esta clasificación

es un copolímero, en donde los dos monómeros utilizados son *acetato de vinilo* y *acrilato de butilo* (ver Figura 7).

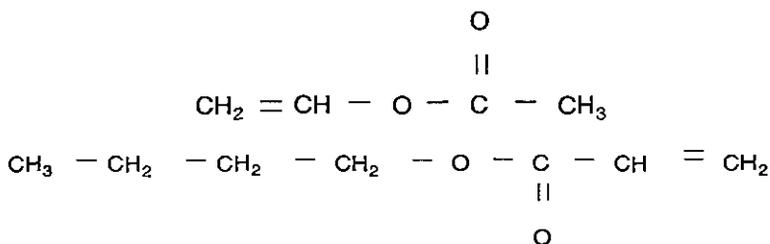


Figura 7. Estructura química de la molécula de acetato de vinilo (superior) y de acrilato de butilo (inferior).

En la producción del látex primero se mezclan los dos monómeros (acetato de vinilo y el acrilato de butilo) en un tanque de alimentación de monómeros. Las cantidades en la mezcla de ambos monómeros están optimizadas desde el punto de vista de costo y para la composición deseada. Un punto importante es que la mezcla de los monómeros es poco soluble en agua. El acetato de vinilo es un poco más soluble en agua que el acrilato de butilo, pero ninguno de los dos se considera soluble en agua.

El reactor donde se sintetizará el látex se prepara con agua y *emulsificante* (un tensoactivo, del cual se dará más adelante una introducción), y se aumenta su temperatura hasta alrededor de 90° C, manteniéndose constante en todo el proceso. El emulsificante, al ser un tensoactivo, posee una parte hidrofóbica y otra hidrofílica, de modo que tiende a formar agregados en el agua, denominados micelas. El tamaño de las micelas se controla mediante la temperatura del reactor y la agitación de las espas, y en general el diámetro de las micelas es de alrededor de 30 nm o menor. Además del látex y el emulsificante, se agrega un iniciador al reactor. El iniciador con la temperatura se rompe para formar dos radicales libres, éstos reaccionarán con los monómeros formando el polímero.

Enseguida se dosifica la mezcla de los dos monómeros del tanque de alimentación poco a poco al reactor. Dado que la mezcla es poco soluble en agua, se sitúa preferencialmente dentro de las micelas de emulsificante. Para ser precisos, algunas moléculas de monómero (preferentemente los monómeros de acetato de vinilo, dada su mayor solubilidad en agua en comparación al acrilato de butilo) quedan disueltas en el agua.

Ambas moléculas de monómero poseen dobles enlaces entre los carbonos, uno tipo  $\sigma$  y otro tipo  $\pi$  (ambos enlaces covalentes). Los dos enlaces no son equivalentes, pues difieren en energía al igual que en simetría. De acuerdo al principio de máximo traslape, [20], el enlace  $\sigma$  es más fuerte ya que el traslape de los orbitales es mayor que en el enlace  $\pi$ . El enlace doble tiene energía de alrededor de 610 KJ/mol, mientras que el enlace  $\sigma$  tiene una energía de 346 KJ/mol.

Los radicales libres se mueven en todo el reactor hasta que encuentran a los monómeros, al principio los disueltos en el agua y después los que se encuentran en el interior de las micelas, formadas por el emulsificante. El radical rompe el enlace tipo  $\pi$  del enlace doble volviéndose  $\sigma$ , quedando un enlace libre en un carbono. Este enlace libre rompe a su vez otro enlace doble de otro monómero formando un enlace  $\sigma$  y de este modo quedando unidos dos monómeros. El enlace libre de esta segunda molécula rompe otro doble enlace de otra molécula, uniéndola a la cadena y así sucesivamente. Cabe mencionar que una molécula se puede unir con otra de su misma especie o con la otra distinta.

El proceso termina cuando todas las moléculas de monómero han reaccionado, formando el polímero dentro de las micelas. Si sólo un radical llega a la partícula, tendremos sólo una cadena larga formada por todos los monómeros, pero en realidad esto no es lo que sucede, debido a que muchos radicales entran y salen de la partícula, coexistiendo dentro de la partícula varios radicales a la vez. Dos radicales poliméricos que están creciendo, pueden encontrarse y reaccionar entre sí, deteniéndose la reacción, (reacción de terminación).

Una vez que ha terminado la reacción dentro del reactor, es decir, todas los monómeros han reaccionado con otros y hemos terminado con muchas partículas rodeadas con tensoactivos dispersadas en agua, ya podemos aplicarlas como si fueran una pintura, y es lo que se conoce como látex. Al aplicar el látex sobre un sustrato, el agua comienza a evaporarse dando lugar al fenómeno de coalescencia. El agua entre las partículas de polímero rodeadas de tensoactivo, comienza a desaparecer, evaporándose, y dichas esferas se empiezan a acercar. Cuando las partículas están lo suficientemente cerca una de la otra se unen para formar una sola partícula, ya que es energéticamente más favorable esta condición que las dos esferas por separado. Para que esto suceda tenemos que eliminar el tensoactivo que rodea al polímero, pues éstos no permiten que se acerquen lo suficiente como para poder coalescer. Para la eliminación del emulsificante se utiliza otro tensoactivo llamado coalescente.

Después de que se ha agregado coalescente en el proceso y se empieza a evaporar el agua de la película aplicada, es entonces cuando puede tener lugar dicho fenómeno de coalescencia. Para que la película al secarse quede plana es importante el hecho de haber tenido control sobre el tamaño de las partículas, ya que si tuviéramos esferas de diferentes tamaños tendríamos ondulaciones a la hora del secado. Está claro que si esperamos el suficiente tiempo la película debería fluir desde las zonas de mayor altura a las de menor altura, pero este tiempo puede ser muy largo. Una característica importante para que se dé este fenómeno de coalescencia es la temperatura a la cual se seca la película, pues el látex tiene una temperatura crítica a la cual deja de fluir denominada  $T_g$ , conocida como *temperatura de transición vítrea*. Podemos cambiar dicha temperatura a través del tensoactivo coalescente, de modo que al final obtengamos una sola película de polímero plana en poco tiempo. Además de la película de polímero, también tendremos los restos de ambos tensoactivos: emulsificante y coalescente, que debido a que su tamaño es muy pequeño con respecto a los pigmentos dispersantes no se toman en cuenta (el tamaño típico de las micelas de estos tensoactivos es aproximadamente de 30 nm).

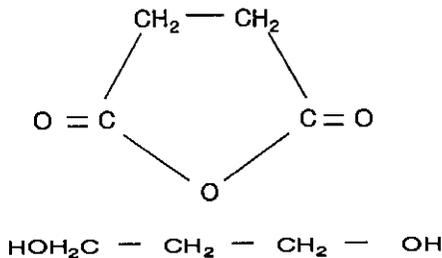
## ***Esferas de poliéster con huecos.***

Las primeras esferas con las que se intentó hacer la caracterización de las superficies rugosas de látex, fueron esferas de poliéster con huecos de aire en su interior. El tamaño de las partículas variaba mucho, oscilando entre 5  $\mu\text{m}$  y 15  $\mu\text{m}$  de diámetro. Todas las superficies en las que se utilizaron estas esferas de poliéster para producir una rugosidad controlada en la superficie fueron estudiadas solamente a través del AFM, mientras que las que se estudiaron por medio del perfilómetro mecánico y a través de mediciones directas del brillo fueron muestras de látex con esferitas de poliéster-estireno sin huecos.

## ***Esferas de poliéster-estireno, (sin huecos).***

Dado que el propósito de agregar al látex las esferas duras de poliéster-estireno es el de utilizarlas para producir una rugosidad controlada en la superficie del látex, la densidad de las partículas con respecto al látex es de vital importancia. Si las esferas de poliéster-estireno tienen una densidad mucho mayor que el látex, esperaríamos que las esferas se sedimentaran en el fondo de la película, mientras que para una densidad menor de las esferas, éstas migrarían a la superficie de la muestra. Las esferas de poliéster-estireno tienen una densidad igual a la del látex seco, aproximadamente 0.9  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Cuando se adicionan las esferas al látex en húmedo entonces tenderían a irse hacia la superficie, pero esto no resulta ser un problema, puesto que lo que se desea, que las esferas migren hacia la superficie para producir rugosidad en la película de látex.

La forma en como se produjeron las esferas de poliéster-estireno es la siguiente: se agrega en un reactor un diácido (anhídrido pftálico), un dialcohol o diol (propilen glicol) y un ácido cuya función es proporcionar iones de hidrógeno,  $\text{H}^+$ . El diol es un líquido bajo condiciones normales del medio ambiente, mientras que el diácido es un polvo. Para que todo lo anterior se mezcle y comience a reaccionar, se necesita elevar la temperatura del reactor hasta 240° C. En la siguiente Figura, (Figura 8), tenemos la fórmula semidesarrollada de ambas moléculas.



**Figura 8. Fórmula semidesarrollada de las moléculas del diácido (superior) y del diol (inferior).**

El diol y el diácido, junto con el ión de hidrógeno reaccionan dando como resultado una molécula de poliéster y agua. La reacción se puede llevar a cabo en cualquier dirección, por lo que si no se elimina el agua que se produce, llegaremos a un equilibrio termodinámico. Para ase-

guramos de tener cadenas de poliéster, se le quita el agua al reactor, lo que se obtiene con la temperatura tan elevada. Si el agua que se evapora del reactor se condensa en otro recipiente, podemos saber cómo va la reacción a partir del agua que se obtiene, conociendo el número de moléculas que se colocaron inicialmente en la mezcla.

Conforme se evapora el agua del reactor, la viscosidad empieza a elevarse. A un cierto punto de viscosidad se detiene la reacción disminuyendo la temperatura del reactor. Si la temperatura se disminuyera a temperatura ambiente, se obtendría un sólido dentro del reactor, y tendría que romperse para limpiar el reactor. Para tener el poliéster manejable, se disminuye la temperatura del reactor a 180 ° C y se diluye con estireno, (ver Figura 9).

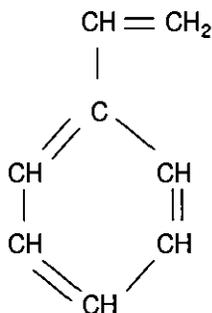


Figura 9. Fórmula semidesarrollada de la molécula del estireno.

Hasta el momento lo que se ha obtenido es cadenas de poliéster diluidas en estireno, pero para obtener las esferitas duras de poliéster-estireno debemos hacer reaccionar el estireno, para esto se prepara un reactor con agua y emulsificante. El emulsificante forma micelas en el agua, cuyo tamaño se controla con la agitación de las aspas. El poliéster diluido con estireno se agrega al reactor y se introduce en las micelas del emulsificante, debido a que no es soluble en agua.

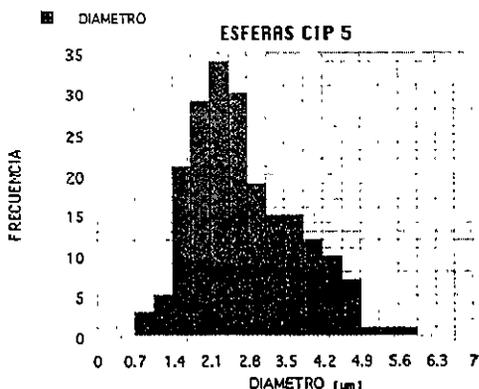


Figura 10. Distribución de diámetros en µm de esferas de poliéster-estireno.

Se agrega un radical libre al reactor para hacer reaccionar el estireno, quedando cadenas de moléculas entrecruzadas con cadenas de poliéster, obteniendo las esferas de poliéster-estireno. Las esferitas obtenidas se filtran con una malla fina, obteniendo al final la distribución que se muestra en la Figura 10.

### *Emulsificante.*

Un antiespumante no es otra cosa que un tensoactivo cuya parte hidrofílica es muy pequeña en comparación a la parte hidrofóbica. El valor de dicha diferencia de tamaños, o mejor dicho en peso, de las partes hidrofílicas e hidrofóbicas se utiliza como discriminante para considerar a un tensoactivo como antiespumante, humectante o emulsificante.

La variable utilizada como discriminante es HLB (balance hidrofílico-lipofílico), que está definida como sigue:

$$HLB = 20 \frac{\text{Peso Molecular Hidrofílico}}{\text{Peso Molecular Total}}. \quad (49)$$

En donde el peso molecular total es la suma de la parte hidrofílica mas la hidrofóbica. Un punto importante es que esto se aplica únicamente a los tensoactivos no-iónicos.

Una clasificación de los tensoactivos es la siguiente: si el valor de HLB está entre 0 y 6 se considera un antiespumante, en el caso de que tengamos agua como fase continua (como es nuestro caso), o también como emulsificante si tenemos una fase continua de aceite y como fase dispersada agua. Si el valor de HLB está entre 6 y 12 entonces los tensoactivos se consideran humectantes. Si está entre 12 y 20 entonces tendremos emulsificantes, como los que se utilizaron en la elaboración del látex.

Un antiespumante, como su nombre lo dice, evita la presencia de burbujas de aire en una pintura. La forma como se introduce el aire en la pintura es al momento de estar en el reactor, ya que las aspas al girar forman vórtices y de esta manera se infiltra el aire.

El papel de un antiespumante, (tensoactivo con una parte hidrofílica pequeña en comparación a la hidrofóbica), es capturar a la burbuja de aire dentro de la pintura, de forma análoga a como el detergente captura la grasa en la ropa sucia. Para esto el antiespumante tiene que ser ligeramente soluble en agua. Supongamos ahora que tenemos una burbuja dentro de una pintura a la cual le adicionamos antiespumante. El tensoactivo que está disuelto en el agua atrapa a la burbuja de aire colocándose la parte hidrofóbica hacia dentro de la burbuja y hacia fuera la parte hidrofílica. La presión hidrostática impulsa la burbuja de aire hacia la superficie hasta que eventualmente las cabezas, es decir, las partes hidrofílicas de los tensoactivos tanto de la burbuja como de la superficie se juntan. Aquí es donde se necesita el hecho de que las cabezas de los tensoactivos sean pequeñas, pues de otra forma habrá una repulsión grande entre ellas y la presión hidrostática puede no ser tan fuerte como para vencer la fuerza de los tensoactivos y dejar que el aire escape hacia la superficie.

## ***Elaboración de las superficies.***

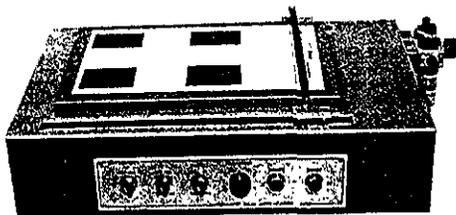
Para el análisis estadístico de las superficies rugosas es necesario aplicar las muestras sobre un sustrato adecuado. Por ejemplo, para el caso del análisis por medio del AFM se necesita recortar una pequeña región del sustrato, del orden de 1 o 2 mm<sup>2</sup>, para colocarla bajo la punta.

### ***Aplicación.***

Las pinturas se aplicaron sobre un sustrato especial de cartón marca *Leneta*. Estas tarjetas especiales están divididas en dos regiones: una mitad con fondo blanco y la otra mitad con fondo negro. Al aplicar una pintura sobre la tarjeta (ambas zonas) se puede medir la relación de contraste de la pintura. La relación de contraste es un número que en términos prácticos nos dice qué tanto se distingue el sustrato debajo de la pintura. La forma en cómo se calcula dicho número es midiendo la reflectancia de la pintura para cada longitud de onda en el visible, promediando dicha curva con la curva de sensibilidad del ojo y con el espectro del Sol. Se integra con respecto a la longitud de onda y obtenemos un número. Esta medición se hace para la parte de la pintura aplicada sobre blanco y también para la parte aplicada sobre negro, de modo que tenemos un número para la parte blanca y otro para la parte negra, y la relación de contraste se define como el número obtenido para la parte negra entre el número de la parte blanca. Obviamente el número correspondiente a la parte blanca será mayor que el número de la parte negra, y entre más se acerque este número al de la parte blanca podemos asegurar que el fondo se distingue menos.

Todas las muestras que se analizaron con el AFM fueron aplicadas sobre estos cartones especiales (*Lenetas*), sin embargo, para el análisis por medio del perfilómetro mecánico se aplicaron las muestras sobre vidrio, con el fin de eliminar cualquier efecto de las tarjetas sobre la superficie del látex. Lo anterior está descrito en detalle en el Cap. 4.

Todas las películas que se aplicaron, ya sea sobre vidrio o sobre la *Leneta*, fueron aplicadas por medio de un aplicador mecánico (ver Figura 11). El aplicador empuja un *razador* de tal forma que se mueva a velocidad constante (de 10 cm/seg), empujando a su vez la pintura sobre el sustrato. Los razadores son piezas de aluminio que tienen un espacio entre el propio razador y el suelo, por el cual puede pasar la pintura. Dicho espacio está calibrado para dejar pasar sólo un cierto espesor de la pintura. Todas las pinturas fueron razadas al mismo espesor de 10 mils. Un mil es igual a una milésima de pulgada, es decir  $2.54 \times 10^{-3}$  cm ó 25.4  $\mu$ m.



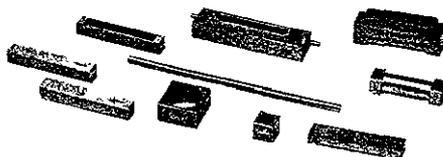


Figura 11. Aplicador mecánico (imagen superior) y razadores (imagen inferior).

### *Tiempo de secado.*

El espesor al cual se razaron todas las películas, ya sea sobre vidrio o sobre la *Leneta*, es un espesor en húmedo, es decir, las películas tienen agua y todavía no coalesce el látex. A medida que la muestra se seca, es decir, se evapora el agua, la película comienza a adelgazar, de modo que cuando tenemos una película seca, (que contiene una cierta cantidad de agua que depende de la humedad relativa del medio ambiente), el espesor será menor que el indicado en el rizador que se utilizó en la aplicación.

A medida que se seca la pintura, el espesor va disminuyendo. Se puede seguir la evolución del espesor de la superficie midiéndolo constantemente. Si la muestra se deja secar a temperatura y humedad ambiente tardará un cierto tiempo en evaporarse el agua, pero podríamos acelerar el proceso si secamos la pintura a una mayor temperatura. Se ha observado que la película adelgaza rápidamente en los primeros momentos y después se desacelera el proceso. También se ha observado que las películas se hidratan, es decir, que una vez que se han secado a una mayor temperatura y a condiciones controladas de humedad relativa, al sacarlas al medio ambiente absorben agua, aumentando su peso.

Las muestras que se analizaron por medio del AFM tuvieron tiempos de secado a condiciones normales del medio ambiente de alrededor de 30 días. Se sabe que las muestras al secarse cambian su topografía y esto es algo que todavía no se estudia con detalle. Las muestras que se analizaron con el perfilómetro mecánico, aplicadas sobre las *Lenetas*, tuvieron un tiempo de secado de aproximadamente un mes, mientras que las muestras aplicadas sobre vidrio se dejaron secar solamente alrededor de una semana antes de que se analizaran.

# Capítulo III

## Microscopía de Fuerza Atómica

### Microscopio de Fuerza Atómica.

El microscopio de fuerza atómica (AFM, atomic force microscope), o SFM (scanning force microscope), fue inventado en 1986 por Binnig, Quate y Gerber [5]. La forma como el AFM registra la información de la superficie de una muestra es a través del movimiento de una punta muy delgada y aguda sobre ella. La punta está situada en el extremo de un pequeño brazo de palanca que, cuando la punta se mueve sobre la superficie de la muestra, se dobla como respuesta a la fuerza de interacción atómica entre la punta y la superficie.

El primer AFM utilizaba un microscopio de transmisión de electrones (STM, Scanning Tunneling Microscope) para detectar el doblado del brazo de palanca en presencia de la superficie, pero ahora los microscopios de fuerza atómica modernos utilizan un dispositivo óptico. Una ventaja inmediata es que la punta ya no necesita ser conductora y las propiedades de conducción de electrones de la muestra a analizar ya no son importantes. En la Figura 12 se muestra un microscopio moderno de fuerza atómica.

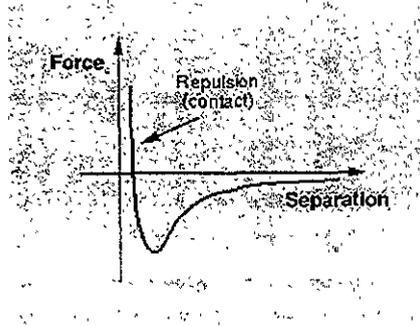


Figura 12. Microscopio de fuerza atómica.

Para ser más precisos, la punta del AFM se mantiene en la misma posición todo el tiempo y es la muestra la que se mueve bajo la punta. Esto se logra colocando la superficie sobre el extremo de un cilindro hecho de un material piezoeléctrico, el cual, al aplicarle una diferencia de potencial, cambia sus dimensiones. Por medio del material piezoeléctrico podemos mover la muestra en cualquier dirección en el espacio. El coeficiente piezomecánico de dicho material, cuando deseamos analizar muestras a escalas atómicas, es del orden de  $15\text{-}20 \text{ \AA} / \text{Volt}$ , lo que nos permite tener una precisión de alrededor de  $0.01 \text{ \AA}$  para el movimiento de la muestra. Cuando queremos analizar superficies de mayor escala, como por ejemplo de  $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ , el coeficiente del piezoeléctrico utilizado es del orden de  $200\text{-}300 \text{ nm} / \text{Volt}$ , [7].

Debido a que la punta debe de estar muy cerca de la superficie a analizar, del orden de angstroms, el acercar la punta a la muestra es un proceso delicado, ya que la podríamos acercar demasiado y, además de dañar la superficie, podríamos dañar la punta. El proceso para acercar la punta a la superficie es el siguiente: inicialmente la punta se acerca a la muestra haciendo girar unos tornillos micrométricos localizados en la base del microscopio. Como ayuda para este primer paso se cuenta con un microscopio óptico, con el cual se puede observar la punta y colocarla en el área de interés sobre la muestra. Después se comienza a acercar la punta con la ayuda de un motor de pasos, el cual aproxima lo suficiente la punta como para que las fuerzas de interacción comiencen a ser detectadas por el microscopio y el software pueda concluir con la tarea.

La punta del AFM se deflecta debido a la interacción atómica entre la superficie rugosa y la misma punta. En la siguiente gráfica, Figura 13, tenemos una caricatura de la fuerza que siente la punta como función de la distancia a la superficie rugosa.



**Figura 13.** Gráfica del potencial intermolecular como función de la distancia de separación. La parte repulsiva es la parte de la gráfica que está por encima de la línea horizontal.

El dispositivo óptico empleado para detectar la deflexión del brazo de palanca consiste en un láser que incide sobre el brazo de palanca y que se refleja hacia un fotodetector dividido en cuatro cuadrantes. El brazo de palanca, en su posición de reposo, se encuentra ligeramente inclinado (alrededor de  $12^\circ$  con respecto al plano horizontal) de tal forma que el haz reflejado se

dirija hacia el detector. El desplazamiento vertical del brazo de palanca es proporcional a la diferencia de señal recibida en los diferentes sectores, (superior e inferior), del fotodetector (Figura14).

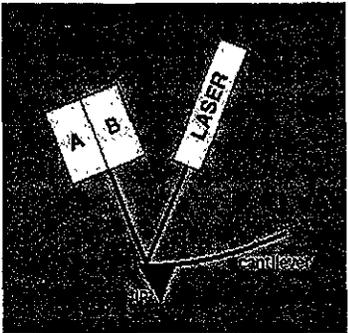


Figura 14. Detección de la deflexión del brazo de palanca producido por la interacción de la punta y la superficie.

En la Figura anterior, se muestran solamente dos sectores de los cuatro que tiene el detector. Estos sectores, el superior e inferior, se utilizan para detectar el desplazamiento vertical de la punta, mientras que los otros dos sectores, derecho e izquierdo, se utilizan para detectar movimientos horizontales de la punta. En la siguiente Figura se muestra el mismo dispositivo pero viendo el detector de frente, Figura 15.

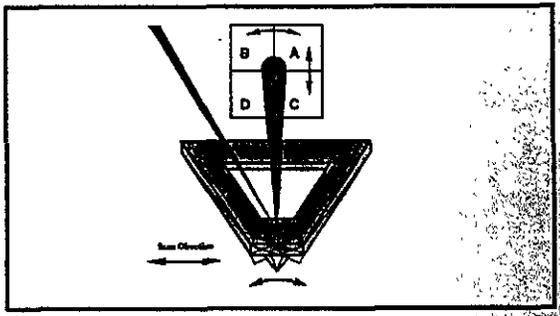


Figura 15. Detección de la deflexión del brazo de palanca, visto de frente al detector.

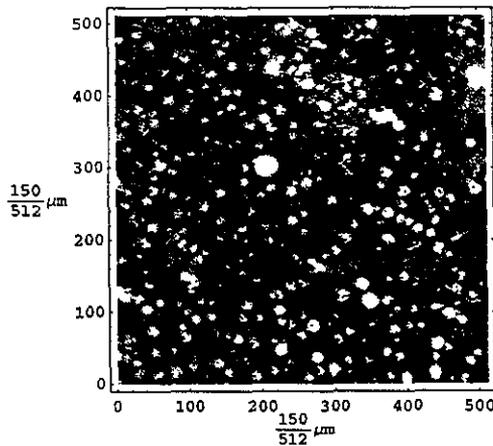
Se puede observar en la Figura 15, los cuatro cuadrantes en los que está dividido el detector, con los cuales se miden desplazamientos tanto verticales como horizontales de la punta.

Para brazos de palanca de longitud entre  $100 \mu\text{m}$  y  $200 \mu\text{m}$ , el fotodetector magnifica las características de la superficie rugosa por un factor de 750-1,500, [7], lo que nos permite la detección de la deflexión del brazo de palanca a escalas de subangstroms.

Con la ayuda del material piezoeléctrico podemos mover la muestra en las tres direcciones:  $x$ ,  $y$  y  $z$ . Las direcciones  $x$  y  $y$  se eligen de tal manera que coincida con el plano definido por la media de la superficie, dejando a la dirección  $z$  como perpendicular a la muestra. La forma en cómo el AFM obtiene la información de la superficie, es realizando un barrido de la punta sobre la superficie rugosa. La punta se mueve en la dirección  $x$ , tomando 512 puntos igualmente espaciados, después, se brinca una distancia igual que el espaciado entre punto y punto, en la dirección  $y$ , y de nuevo obtiene otros 512 puntos, y así sucesivamente. Al final del barrido contamos con un arreglo cuadrado de  $512 \times 512$  puntos igualmente espaciados.

La resolución del AFM depende del tamaño del área analizada de la muestra, ya que el AFM siempre tomará  $512 \times 512$  datos sin importar que tan grande sea el área analizada, de modo que entre más pequeña sea el área analizada, mayor será la resolución.

El conjunto de puntos tomados por el AFM se pueden representar como una imagen en dos dimensiones, en donde las alturas relativas entre punto y punto se diferencian por tonalidades de gris. Las partes más blancas representan zonas de mayor altura, respecto a la media, y las negras las zonas de menor altura en la superficie. En la siguiente Figura, Figura 16, tenemos la imagen reconstruída de los datos obtenidos por el AFM, en la que se puede ver el contraste de zonas más altas o más bajas, con los diferentes tonos de gris.



**Figura 16.** Imagen en 2D reconstruída a partir de los datos obtenidos por el AFM, correspondientes a una superficie rugosa real, de  $150 \mu\text{m}^2$ .

Del archivo de datos, también se puede generar una imagen en tres dimensiones de la superficie rugosa (Figura 17), en donde la tercera dimensión es la altura de cada punto.

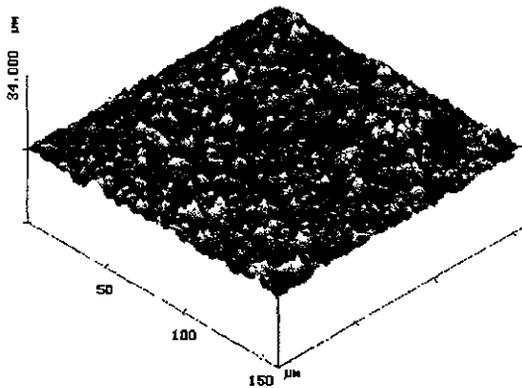


Figura 17. Imagen en 3D reconstruida a partir de los datos obtenidos por el AFM, correspondientes a una superficie rugosa real, de  $150 \mu\text{m}^2$ .

Si pretendemos detectar rugosidades en la superficie producidas por átomos y analizar las muestras en rangos de sub-angstroms entonces es de vital importancia lograr aislar la punta del AFM de vibraciones externas. Para evitar interferencia de las vibraciones producidas en el laboratorio, la cabeza del AFM, (donde se encuentra la muestra, la punta, el sistema óptico, etc.), se encuentra suspendida a través de un sistema de hule que posee una frecuencia natural de vibración del orden de 1 Hz. Esta suspensión de hule es efectiva para eliminar vibraciones verticales y horizontales del medio ambiente. Además, el material con el que está hecha la cabeza del AFM es un material rígido con una frecuencia natural de vibración alta, del orden de KHz. Con esta combinación de frecuencias de resonancia se logra eliminar ruidos de vibración provenientes del laboratorio con frecuencias entre los hertz y los kilohertz. Además, los brazos de palanca comunes poseen una frecuencia natural de vibración mayores a 80 KHz, lo que ayuda al aislamiento vibracional. El ruido acústico también representa un problema para las mediciones del AFM y por esto se requieren laboratorios tranquilos, además de que resulta conveniente colocar una caja de protección sobre el AFM.

El microscopio puede operar en dos modos principales: el modo de fuerza constante y el modo de altura constante. La diferencia entre ambos modos es si el sistema de *retroalimentación* se encuentra activo o no. El sistema de retroalimentación es un sistema que permite corregir la distancia entre la punta y la muestra dependiendo de la señal recibida correspondiente a la fuerza de interacción atómica.

Si el sistema de retroalimentación está activado entonces el material piezoeléctrico, conforme la punta se mueva sobre la superficie, responderá a cualquier cambio en la fuerza, alte-

rando la separación de la punta y la muestra con el fin de restablecer el valor predeterminado de la fuerza. De este modo la fuerza ejercida por el material sobre la punta se mantiene constante. A este modo se le conoce como modo de fuerza constante.

Si por el contrario, el sistema de retroalimentación está desactivado entonces el microscopio operará con una separación entre la punta y la muestra constante, por lo que se llama modo de altura constante. Dicho modo es útil cuando se van a analizar superficies muy planas con una alta resolución.

Sin embargo, debido a que la fuerza entre la punta y la superficie es una función complicada de la separación, existen diferentes tipos de imágenes que se pueden obtener con el AFM, las tres principales clases de interacción son: modo de contacto (*Contact Mode*), modo oscilante (*Tapping Mode*) y modo de no contacto (*non-contact mode*).

### Modo de Contacto (*Contact Mode*).

El modo de contacto, como su nombre lo indica, es un modo en el que la punta está en contacto todo el tiempo con la muestra. Por contacto, lo que se quiere decir es que se está en el régimen repulsivo de las fuerzas interatómicas. En la Figura 13 se tenía una caricatura de la fuerza que siente la punta como función de la distancia a la superficie, en la que se indica la parte repulsiva, [6].

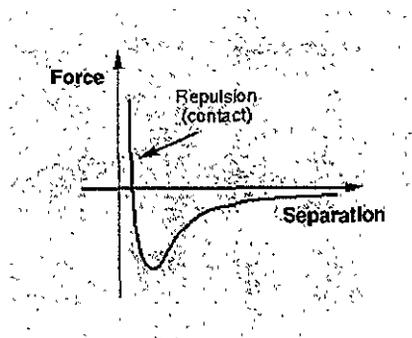


Figura 13. Gráfica del potencial intermolecular como función de la distancia de separación. La parte repulsiva es la parte de la gráfica que está por encima de la línea horizontal.

Para el modo de operación a fuerza constante, la deflexión del brazo de palanca producida por la interacción entre la punta y la muestra se utiliza para reajustar la posición en el eje z del piezoeléctrico de tal forma que la deflexión se mantenga constante durante el movimiento de la punta sobre la superficie.

Un problema que podemos tener cuando se analiza una muestra con el AFM es que al momento en que la punta recorre la superficie, ésta se encuentre con una protuberancia que

crece muy rápido y, dada la velocidad de barrido, no le da tiempo de reaccionar y levantarse, llevándose consigo parte del material. Si la protuberancia en la superficie no crece muy rápido, se podría evitar el daño por medio del sistema de retroalimentación, que regula la distancia entre la punta y la muestra. La separación de la muestra es monitoreada durante el análisis y se incorpora como una señal de entrada para el sistema de retroalimentación. Cuando aparece una diferencia en la separación de la muestra, el AFM la utiliza para corregir la separación y contrarrestar dicha diferencia.

Aún cuando tenemos activo el sistema de retroalimentación es posible dañar la muestra por el simple hecho de colocar la punta sobre la superficie y moverla, pues la muestra puede ser lo suficientemente suave como para que la punta se lleve a su paso parte del material. Aunque la fuerza ejercida por la punta hacia la muestra sea muy pequeña, típicamente de 1-100 nN (nano-Newtons), la fuerza por unidad de área puede ser de MPa (mega pascales), [6], de modo que el modo de contacto no es útil para muestras muy suaves.

En el modo de contacto, además de obtener una imagen de las alturas de la superficie, podemos obtener una imagen de la fuerza lateral ejercida sobre la punta por parte de la muestra. Dichas imágenes se conocen como imágenes LFM (Lateral Force Microscopy). Lo que producen las fuerzas laterales es una torsión del brazo de palanca, que se registra en el fotodetector debido a la diferencia en la señal de las partes derecha e izquierda del mismo. Para muestras planas la fuerza lateral es causada por la fricción entre la punta y la superficie, de manera que la imagen LFM puede también referirse como una imagen de fricción.

### Modo oscilante (Tapping Mode).

En este modo el brazo de palanca oscila a su frecuencia natural de resonancia en forma vertical (Figura 18), usualmente del orden de cientos de KHz. Tal vibración se consigue por medio de otro material piezoeléctrico colocado en la base del brazo de palanca. La punta al estar vibrando toca intermitentemente la superficie, es decir, entra a la parte repulsiva del potencial intermolecular y de este modo la punta está en contacto con la superficie sólo por un lapso corto de tiempo, reduciendo la fuerza lateral sobre la punta y el riesgo de producir un daño inelástico a la superficie, como el llevarse material consigo.

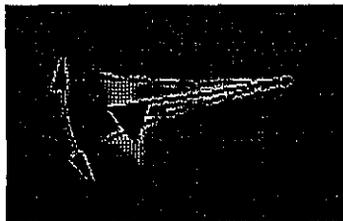


Figura 18. Vibración del brazo de palanca en el modo oscilante o *tapping mode*.

El modo oscilante fue originalmente ideado para analizar muestras bajo condiciones normales del medio ambiente, ya que la punta al oscilar penetra sobre la capa de agua que se

forma sobre la superficie, usualmente de entre 2 y 50 nm de espesor [8], y alcanza a tocar la superficie, (la capa de agua puede existir alrededor de la punta y la muestra, aunque esté ausente en el resto de la muestra). Dicho modo es ideal cuando queremos estudiar muestras suaves y obtener una imagen con alta resolución, ya que la energía que se le transfiere a la muestra durante el lapso de tiempo que está en contacto se puede modificar, pues es proporcional a la amplitud de la oscilación y a la fuerza que se le imprime al brazo de palanca.

La amplitud de la oscilación del brazo de palanca se modifica en el momento en que la punta toca a la superficie. El cambio en la amplitud se utiliza como entrada al sistema de retroalimentación para modificar la amplitud de manera que ésta permanezca constante. A partir de la señal del cambio de amplitud se puede formar una imagen de la superficie.

Otras imágenes se pueden obtener por medio del modo oscilante o *tapping mode*, como por ejemplo la imagen de fase [9]. La base de esta técnica es la disipación de la energía durante la oscilación. Si se analiza una cierta área en la cual hay cambios en la viscoelasticidad o de adhesión, la respuesta temporal de la punta oscilando cambiará, es decir, tendremos un cambio en la frecuencia de oscilación de la punta, ver Figura 19. Dicha imagen se obtiene midiendo las diferencias de fase entre las oscilaciones del material piezoeléctrico del brazo de palanca y las oscilaciones detectadas. Por medio de las imágenes de fase se pueden estudiar propiedades como dureza y viscoelasticidad de la muestra.

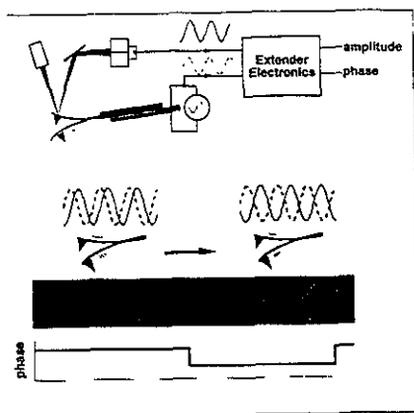


Figura 19. Esquema de la obtención de las diferencias de fase al pasar de una zona de una dureza o viscoelasticidad a otra.

### Modo de no contacto (non-contact Mode).

En el modo de no contacto el brazo de palanca oscila sobre la superficie a una separación a la cual nos encontramos en la zona atractiva de la fuerza intermolecular sobre la punta y ya no repulsiva. Dicha zona es la parte de la gráfica en la Figura 13 que se encuentra por debajo de la línea horizontal. Este modo es muy complicado de operar en condiciones de medio ambiente, ya que siempre tendremos una pequeña capa de contaminación de agua sobre la superficie for-

mando un pequeño puente de capilaridad entre la superficie y la punta, provocando que la punta toque a la muestra.

## Puntas y brazos de palanca.

Las puntas que usualmente se utilizan en el AFM son de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  o silicio, dependiendo el modo de operación. Para el modo de contacto se utilizan puntas hechas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , mientras que para el modo oscilante las puntas son de silicio. La forma de la punta depende del tipo de superficie a analizar. Para un análisis en el modo de contacto, en caso de una muestra plana y no muy suave, la punta tiene la forma de una pirámide invertida con un ángulo entre las caras de alrededor de  $70^\circ$ . En el caso en que se opere el AFM en el modo oscilante, para el análisis de superficies suaves o más rugosas, las puntas que se utilizan son mucho más delgadas y largas. En general, las puntas son cónicas y tienen un largo aproximado de entre  $10\ \mu\text{m}$  y  $15\ \mu\text{m}$ , con un ángulo interior cercano a los  $35^\circ$ . El grosor de la punta a la mitad de la altura está entre  $3.2\ \mu\text{m}$  y  $4.7\ \mu\text{m}$ .

Los brazos de palanca son fabricados con distintos grosores, longitudes y espesores: usualmente son de  $100\ \mu\text{m}$  de largo,  $70\ \mu\text{m}$  de ancho y menos de  $1\ \mu\text{m}$  de grosor, con una frecuencia de resonancia superior a los  $80\ \text{KHz}$ , [8]. La respuesta del brazo de palanca a la interacción con la superficie es una deflexión, como ya se había mencionado. Para pequeñas deflexiones podemos aproximar el comportamiento del brazo de palanca como un resorte y asignar a éste una constante de elasticidad. El rango de dicha constante para los brazos de palanca que usualmente se utilizan en el AFM varía entre  $0.01$  y  $50\ \text{N/m}$ .

En el análisis de una muestra por medio del AFM, las cantidades más relevantes involucradas son la forma de la punta y la constante del brazo de palanca. La constante del resorte  $k$  correspondiente a un brazo de palanca rectangular, está dado por la siguiente expresión [7]:

$$k = E t^3 w / 4 L^3, \quad (50)$$

donde  $E$  es el módulo de elasticidad, y  $w$ ,  $L$  y  $t$ , son el ancho, la longitud y el espesor del brazo de palanca, respectivamente. La constante del resorte  $k$  depende fuertemente del grosor del brazo de palanca, que es mucho más difícil de medir que el ancho o el largo. El grosor del brazo de palanca se puede estimar prácticamente midiendo su frecuencia de resonancia  $F_r$ , que está dada por la siguiente ecuación [7]:

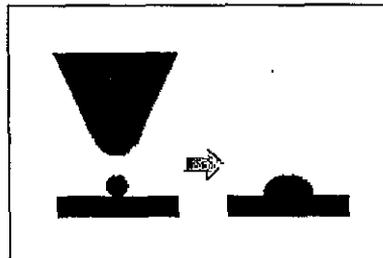
$$F_r = 0.162 (E/\rho)^{1/2} (t/L)^2, \quad (51)$$

donde  $\rho$  es la densidad del material con el que está hecho el brazo de palanca. Brazos de palanca con una constante de fuerza del resorte pequeña son ideales para el estudio de muestras blandas, mientras que grandes constantes se pueden aplicar al análisis de muestras duras. En general, la parte posterior a la punta en el brazo de palanca están recubiertas con oro para una mejor reflexión del haz láser hacia el fotodetector.

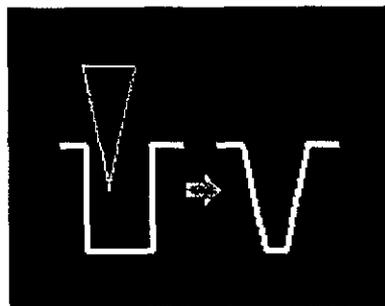
Las puntas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  se utilizan regularmente para analizar muestras planas o moderadamente rugosas, pero no son recomendables para muestras muy rugosas, ya que para estas

superficies sería más recomendable utilizar el modo oscilante, en donde la punta es mucho más delgada y fina. El problema de tener una punta gruesa, como la punta de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , para caracterizar una superficie muy rugosa, es que la topografía real de la superficie quedaría escondida por la *convolución* de su geometría.

El término de convolución de la geometría de la punta es un término usualmente utilizado para agrupar cualquier influencia de la punta sobre la imagen de la muestra. Las principales influencias de la punta sobre la imagen son las siguientes: cuando el radio de curvatura de la punta es comparable o mayor que el tamaño de la protuberancia en la muestra. En la Figura 20, [6], se muestra gráficamente la idea. También puede ocurrir una compresión sobre la protuberancia de la muestra cuando la punta se encuentra encima de ella. Otro problema es la interacción entre la punta y la superficie, ya que el cambio en la interacción es el contraste en la imagen. Lo que puede suceder es que algunos cambios en la interacción, debidos a la naturaleza química del material, pueden ser detectados como cambios en la topografía, de modo que puede ser importante la elección del material de la punta. Otro problema es el ángulo del cono de la punta, ya que obtendremos una imagen errónea de un pozo cuadrado, como se puede observar en la Figura 21, [6].



**Figura 20.** Imagen errónea producida cuando el radio de curvatura de la punta es comparable o mayor que la protuberancia de la superficie.



**Figura 21.** Imagen errónea producida al utilizar una punta cónica.

Un problema típico cuando se utiliza el modo oscilante es que la punta puede estar rota, y al hacer el barrido sobre la superficie reportamos una imagen que no es real. Las puntas podrían

romperse al acercarse muy rápido a las superficies o al tocarlas con otro objeto. Aunque se tenga mucho cuidado en el manejo de las puntas, se sabe que éstas se pueden romper al estar recorriendo la superficie rugosa, de modo que es complicado saber si en la imagen hay ruido producido por una punta rota, [17]. Una forma de verificar que la punta está en buen estado, es analizar una muestra que ya se conoce bien, y volverlo a hacer después de hacer el análisis de una superficie.

## Análisis de imágenes

En el análisis de las superficies rugosas por medio del AFM se estudiaron múltiples series de muestras, variando tanto el tamaño de las superficies rugosas como la concentración de las partículas en el látex. En las primeras series de muestras se analizaron cuatro superficies con el mismo tamaño de partícula, (el diámetro de las partículas o esferas de poliéster con huecos oscila entre los  $5 \mu\text{m}$  y  $15 \mu\text{m}$ , pero no se midió la distribución de tamaños con precisión), pero en diferentes concentraciones, con áreas de  $50 \mu\text{m}^2$  y  $150 \mu\text{m}^2$  de la misma muestra. Se observó que los parámetros de caracterización estadística, como  $\sigma$  (desviación cuadrática media de las alturas) y  $\lambda_c$  (longitud de correlación lateral), no coincidían en ambas muestras. En la segunda serie de muestras se analizaron superficies con cinco diferentes concentraciones de partículas (con diámetros de las partículas de esferas con huecos entre  $5 \mu\text{m}$  y  $15 \mu\text{m}$ , de las cuales no se midió la distribución de tamaños con precisión). Para cada muestra se analizaron áreas de  $50 \mu\text{m}^2$ ,  $100 \mu\text{m}^2$  y  $160 \mu\text{m}^2$ . Se observó que tampoco coincidían los parámetros estadísticos para una misma muestra. En la tercera serie, se analizaron dos muestras a diferentes concentraciones, (10% y 20% de esferas sin huecos en látex, cuya distribución de tamaños se muestra en el cap. 2), haciendo un barrido de áreas analizadas. Para la muestra de 10% se hizo el siguiente barrido:  $1 \mu\text{m}^2$ ,  $2 \mu\text{m}^2$ ,  $4 \mu\text{m}^2$ ,  $7 \mu\text{m}^2$ ,  $12 \mu\text{m}^2$ ,  $25 \mu\text{m}^2$ ,  $50 \mu\text{m}^2$  y  $100 \mu\text{m}^2$ ; y en la muestra de 20% se hizo el siguiente barrido:  $2 \mu\text{m}^2$ ,  $5 \mu\text{m}^2$ ,  $20 \mu\text{m}^2$ ,  $50 \mu\text{m}^2$  y  $100 \mu\text{m}^2$ . Sistemáticamente el valor de los parámetros de caracterización estadística,  $\sigma$  y  $\lambda_c$ , eran mayores entre más se incrementaba el área analizada.

## Análisis estadístico de imágenes en dos dimensiones.

Como se explicó en la primera parte de este capítulo, las imágenes que se obtienen del AFM son un arreglo cuadrado de  $512 \times 512$  datos, que representan las alturas de la superficie con respecto a un plano de referencia. El espaciamiento entre dato y dato es el mismo que el espaciado entre una línea y otra. Durante el análisis de las imágenes hay que tener en cuenta que la resolución del microscopio depende del área que se analice, pues al tomar  $512 \times 512$  datos sin importar el área analizada, entre mayor sea la zona que se analice, menor será la resolución con que se obtenga la imagen.

Los datos obtenidos del AFM fueron procesados por medio del software *Mathematica*. Para analizar las imágenes primero se leen los datos *ascii* del archivo que se obtiene del AFM, luego se cambia la escala a  $\mu\text{m}$ , y se calcula la media de la superficie para después restársela a ella, de modo que la nueva media de la superficie sea cero. Una vez que la media es cero, se calcula la desviación cuadrática media,  $\sigma$ .

Para el cálculo de la longitud de correlación lateral,  $\lambda_c$ , primero se calcula la función de correlación siguiendo la ecuación del cap 1, ec. (16):

$$C(R) = \frac{1}{(n-1)\sigma^2} \sum_{r=1}^n h(r)h(r+R), \quad (16)$$

donde  $h(r)$  representa el valor de las alturas de la superficie rugosa, con  $r = 1, \dots, n$ , donde  $n$  es el número total de datos y  $\sigma^2$  es la varianza.

Haciendo un ajuste, suponiendo una función gaussiana, se calcula el valor de  $R$  tal que la función de correlación haya caído al valor  $1/e$ , de su valor máximo  $\sigma^2$ .

Dado que la función de distribución de alturas se supone gaussiana, se grafica un histograma de las alturas para estimar la validez de la suposición. También se analiza la suposición de que la muestra sea isotrópica. El análisis completo de las imágenes se encuentra descrito en detalle en el apéndice B.

### Análisis de la serie 1.

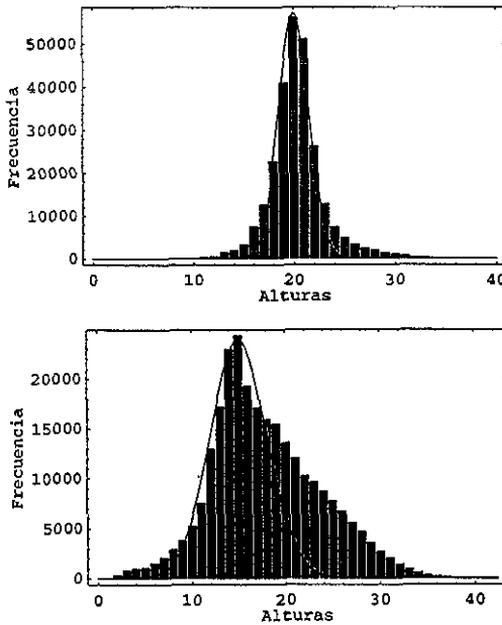
La serie 1 consistió de dos muestras diferentes, a dos concentraciones de partículas en látex diferentes. Las partículas fueron esferas de poliéster con huecos, a las cuales no se les midió la distribución de tamaños con precisión. El diámetro de las partículas oscila entre los  $5 \mu\text{m}$  y los  $15 \mu\text{m}$ . Cada muestra se analizó en dos tamaños diferentes:  $50 \mu\text{m}^2$  y  $150 \mu\text{m}^2$ , de modo que en total se analizaron ocho muestras. En la siguiente tabla se presentan los resultados del análisis, tabla 1.

Muestra	área analizada [ $\mu\text{m}^2$ ]	$\sigma$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\lambda_c$ [ $\mu\text{m}$ ]
1, concentración A	50	0.31	3.8
	150	0.24	3.9
1, concentración 2A	50	0.16	1.6
	150	0.29	5.0
2, concentración B	50	0.46	3.0
	150	0.45	5.9
2, concentración 2B	50	0.30	3.3
	150	0.48	6.4

Tabla 1. Valores de  $\sigma$  y  $\lambda_c$  del análisis de la primera serie de muestras.

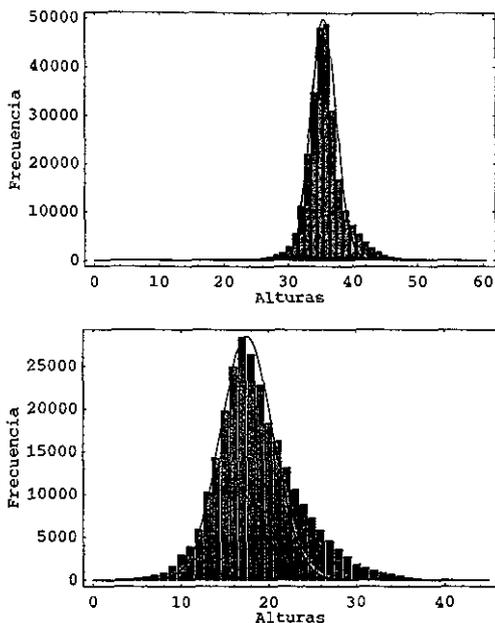
Las superficies rugosas estuvieron constituídas por látex y unas esferas de diámetro grande, de alrededor de  $15 \mu\text{m}$  de diámetro. Las concentraciones están sólo señaladas, puesto que el objetivo es solamente observar la dependencia de los parámetros de caracterización como función del área que se analizó.

En el análisis de las superficies se supone una distribución de alturas gaussiana por lo que se grafica un histograma de las alturas, con el objetivo de estimar qué tan buena es dicha suposición. De cada tamaño de imagen,  $50 \mu\text{m}^2$  y  $150 \mu\text{m}^2$ , se eligieron dos distribuciones: la que más se acercaba a una gaussiana y la que peor se ajustaba. Los histogramas para tamaños de  $50 \mu\text{m}^2$  se muestran en la Figura 22, en donde se le ha superpuesto la gráfica de una gaussiana con el fin de compararlas. En la Figura 23 se tienen los histogramas para el análisis de las muestras de  $150 \mu\text{m}^2$ .



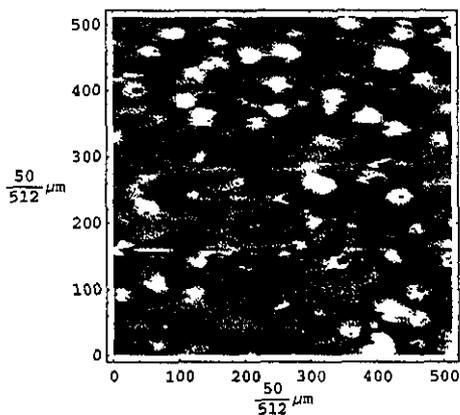
**Figura 22. Histograma de alturas para muestras de  $50 \mu\text{m}^2$ . A cada gráfica se le ha superpuesto la gráfica de una gaussiana para comparación (línea continua).**

En general, los ajustes de las funciones gaussianas a los histogramas de alturas son buenos, con excepción de algunos casos en los que se puede descartar una función de distribución de alturas gaussiana, dado que la superficie está dañada por la punta, es decir, la punta al recorrer la superficie se llevó parte del material. En este caso podemos descartar una imagen de  $50 \mu\text{m}^2$  porque está tomada de una zona muy particular de la misma imagen de  $150 \mu\text{m}^2$ .



**Figura 23.** Histograma de alturas para muestras de  $150 \mu\text{m}^2$ . A cada gráfica se le ha superpuesto la gráfica de una gaussiana para comparación (línea continua).

Para cada muestra se eligió una imagen representativa de la superficie rugosa (Figura 24, muestra de  $50 \mu\text{m}^2$  y Figura 25, muestra de  $150 \mu\text{m}^2$ ), así como una imagen de la función de correlación (Figura 26, muestra de  $50 \mu\text{m}^2$  y Figura 27, muestra de  $150 \mu\text{m}^2$ ).



**Figura 24.** Imagen de una superficie rugosa representativa de área  $50 \mu\text{m}^2$ .

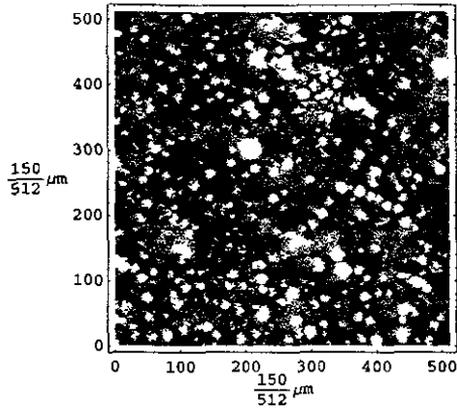


Figura 25. Imagen de una superficie rugosa representativa de área  $150 \mu\text{m}^2$ .

La forma como se obtuvo la función de correlación es a partir de la transformada inversa de Fourier de la ec. (26), del cap. 1:

$$P(k) = \lim_{AM \rightarrow \infty} \frac{1}{AM \sigma^2} \left( \left| \int_{-\infty}^{\infty} h(r) e^{i k \cdot R} dr \right| \right)^2. \quad (26)$$

La transformada de Fourier que se calculó fue la versión discreta, a través del algoritmo de la transformada rápida de Fourier. En el apéndice B se explica con más detalle la forma del cálculo de la función de correlación.

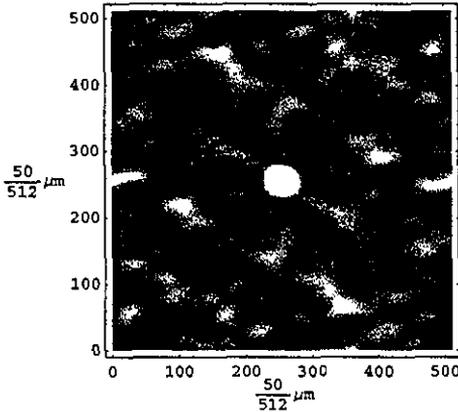
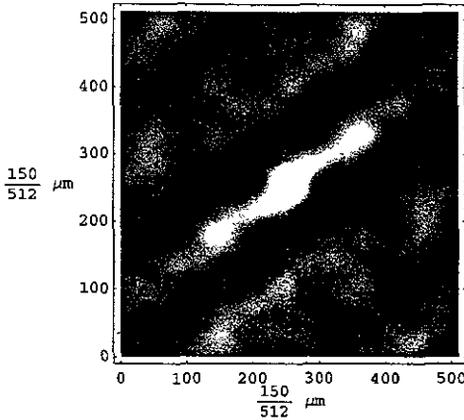


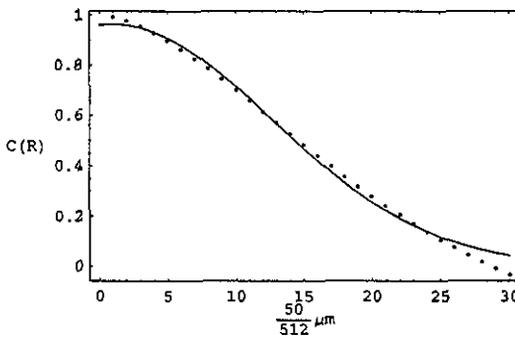
Figura 26. Imagen de la función de correlación en 2-D representativa de muestras de  $50 \mu\text{m}^2$ .



**Figura 27. Imagen de la función de correlación en 2-D representativa de muestras de  $150 \mu\text{m}^2$ .**

Para el cálculo de la longitud de correlación se toma un corte horizontal de la función de correlación, a partir del centro de la imagen, y se le ajusta una función gaussiana de la cual se obtiene el valor de  $\lambda_c$ . Los ajustes suponiendo una función de correlación gaussiana no son perfectos, sin embargo el valor resultante de  $\lambda_c$  es el mismo que el que se obtiene con un mejor ajuste, como por ejemplo un ajuste con funciones de correlación de Hoenders. Lo anterior está descrito en detalle en el apéndice B.

Como ejemplo de los mejores ajustes suponiendo una función de correlación gaussiana, se eligieron dos ajustes, uno para el tamaño de  $50 \mu\text{m}^2$  (Figura 28) y otro para  $150 \mu\text{m}^2$  (Figura 29).



**Figura 28. Ajuste de la función de correlación para una superficie de  $50 \mu\text{m}^2$ .**

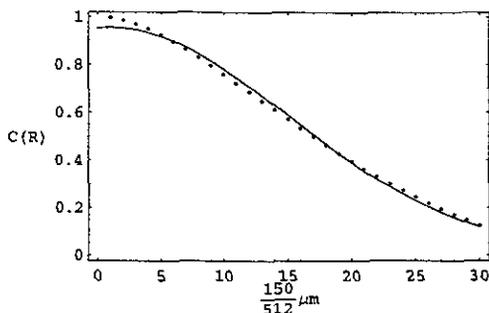


Figura 29. Ajuste de la función de correlación para una superficie de 150  $\mu\text{m}^2$ .

Los ajustes de la función gaussiana a la función de correlación de los datos experimentales es bueno, comparandolos con todos los ajustes que se hicieron para todas las imágenes de AFM que se analizaron. Podríamos hacer un mejor ajuste todavía suponiendo una función de correlación de Hoenders, dada por la ec. (20), del cap. 1.

$$C_v(R) = \frac{(a_v R / \lambda_c)^{\gamma}}{2^{\gamma-1} \Gamma(\gamma)} K_{\gamma}(a_v R / \lambda_c). \quad (20)$$

Sin embargo, el valor para la longitud de correlación que se obtiene es el mismo que el obtenido suponiendo una función gaussiana. Lo anterior se discute en detalle en el apéndice B.

Como resumen del análisis de la serie 1 tenemos que, para las muestras 1 a concentración 2A y la muestra 2 también a concentración 2B, el valor del parámetro de caracterización  $\sigma$ , aumenta al aumentar el área analizada, mientras que en las otras dos muestras no. Los valores de la longitud de correlación lateral  $\lambda_c$  también dependen del área analizada con excepción de la muestra 1 a concentración A. Con los resultados de la tabla 1 no podemos asegurar que exista una dependencia entre el área analizada y los valores de los parámetros de caracterización. Podemos explicar el por qué el análisis de la muestra 1 a concentración A resultó tan diferente. La imagen analizada de 50  $\mu\text{m}^2$  se tomó de la misma imagen de 150  $\mu\text{m}^2$ , y además es una parte muy particular, por lo que no se puede considerar a la superficie como estacionaria. En la siguiente Figura (Figura 30) se tienen las imágenes de las dos superficies, (concentración A).

A partir de la comparación de las imágenes, se puede observar que la imagen de 50  $\mu\text{m}^2$  forma parte de la imagen de 150  $\mu\text{m}^2$ , pues es la parte superior derecha de la imagen.

El análisis de las superficies a concentración B no se puede tomar en cuenta debido a que las imágenes están dañadas por el paso de la punta del AFM sobre ellas. Dado que las muestras son blandas, cualquier protuberancia en las superficies que crezca lo suficientemente rápido como para que la punta no alcance a seguir su contorno, tendremos una zona en la que la punta se llevó parte del material consigo.

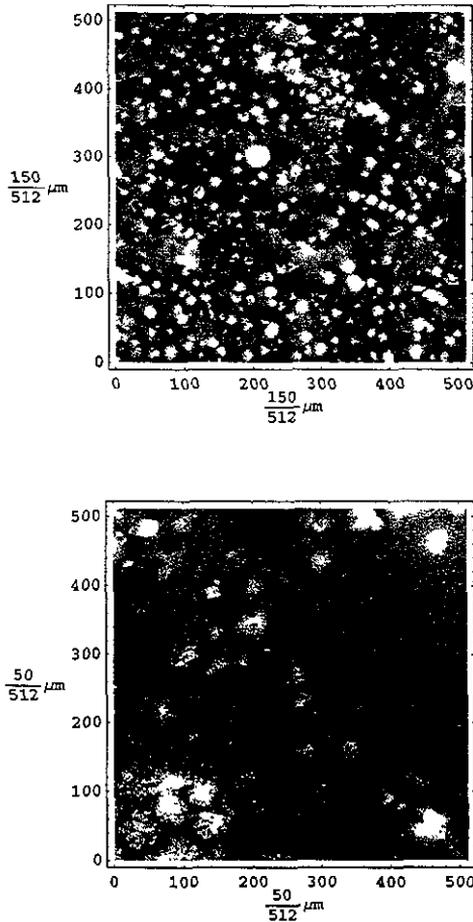


Figura 30. Imágenes de las muestras de concentración A, de  $50 \mu\text{m}^2$  y  $150 \mu\text{m}^2$ .

A pesar de que podríamos objetar el análisis de las imágenes en las que no se observa una dependencia en los valores de los parámetro de caracterización, no podemos concluir con sólo esta serie de análisis que exista tal dependencia, por lo cual se realizaron más pruebas con el fin de estudiar la relación.

### Análisis de la serie 2.

En la serie 2 se analizaron muestras de látex con cinco diferentes concentraciones de esferas de poliéster con huecos, (el diámetro oscila alrededor de  $10 \mu\text{m}$ , pero no se midió la distribución de tamaños con precisión). Se prepararon cinco muestras con las siguientes concentraciones: 0%, 2%, 5%, 6% y 10% de esferas de poliéster con huecos en el látex. En el cap. 2 se

dió una pequeña introducción acerca de los constituyentes y la preparación de las muestras que se analizaron.

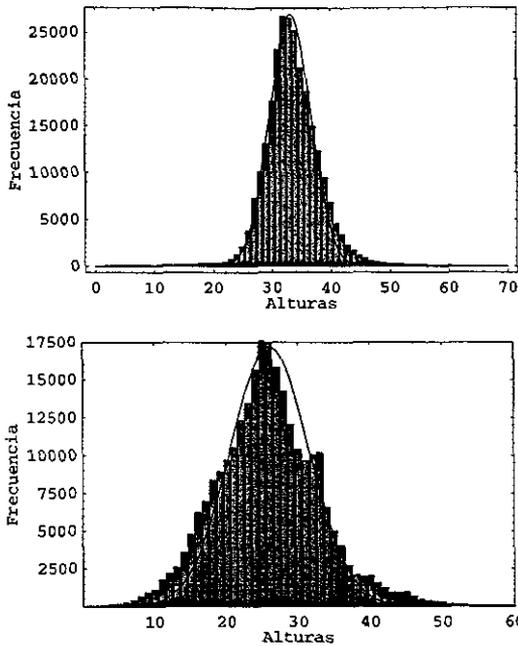
Cada muestra se analizó en tres diferentes tamaños: 50  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$  y 150  $\mu\text{m}$ , dando un total de 15 muestras analizadas.

En la siguiente tabla, tabla 2, tenemos el resultado del análisis estadístico de las superficies. En ellas se puede apreciar como dependen los valores de los parámetros de caracterización con el área analizada.

Concentración de la muestra [%]	área analizada [ $\mu\text{m}^2$ ]	$\sigma$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\lambda_c$ [ $\mu\text{m}$ ]
0	50	0.042	3.0
	100	0.076	6.0
	150	0.110	7.7
2	50	0.049	3.7
	100	0.075	4.6
	150	0.103	7.0
5	50	0.055	4.1
	100	0.076	7.5
	150	0.200	14.2
6	50	0.146	3.9
	100	0.178	6.3
	150	0.211	9.5
10	50	0.086	2.9
	100	0.099	3.9
	150	0.126	6.8

Tabla 2. Valores de  $\sigma$  y  $\lambda_c$  del análisis de la serie 2.

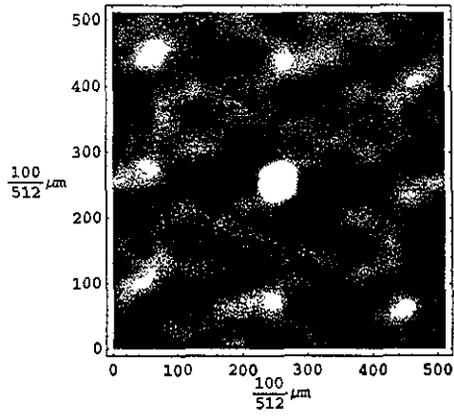
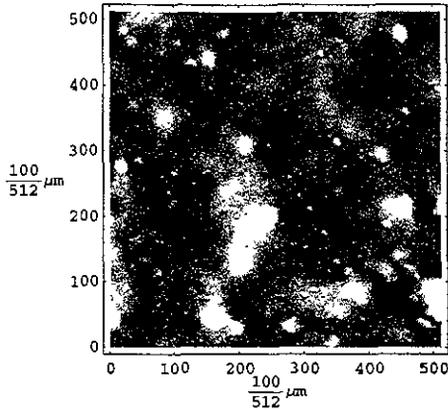
Al igual que para la serie 1, se eligieron algunas imágenes: histogramas de alturas, imágenes de superficies, así como la función de correlación en 2-D y un ajuste del cual se obtiene el valor de la longitud de correlación. En la Figura 31 tenemos dos histogramas: el mejor ajuste a una gaussiana y el peor. En cada histograma se ha superpuesto la gráfica de la gaussiana que más se acerca a la distribución, con el fin de comparación.



**Figura 31. Histograma de alturas. Se muestra el mejor ajuste, (superficie de  $100 \mu\text{m}^2$ , de concentración 2%), y el peor, (superficie de  $100 \mu\text{m}^2$ , de concentración 5%). La línea negra representa el mejor ajuste de una gaussiana.**

Podemos apreciar que las distribuciones de alturas son muy parecidas a una gaussiana, aún el peor ajuste es bueno comparando todas las distribuciones de alturas calculadas para las muestras analizadas.

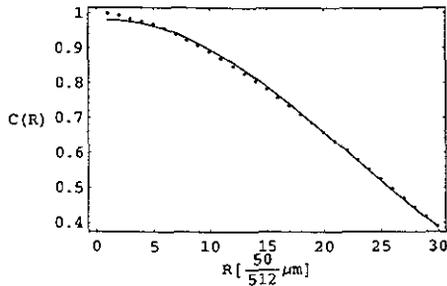
En la siguiente Figura, Figura 32, tenemos una imagen de una superficie, de las menos dañadas por la punta del AFM, así como la función de correlación en 2-D, más simétrica de la serie 2.



**Figura 32. Imagen de la superficie de la muestra de  $100 \mu\text{m}^2$ , de concentración 2%, y la función de correlación en 2-D de la muestra de  $100 \mu\text{m}^2$ , de concentración 10%.**

En el siguiente ajuste de un corte de la función de correlación, Figura 33, tenemos uno de los mejores ajustes a los puntos experimentales. Como ya se había mencionado en el análisis de la serie 1, el que el ajuste no sea perfecto no afecta a el valor de  $\lambda_c$ , lo que se analiza con mayor detalle en el apéndice B.

El ajuste de la función gaussiana es un buen ajuste con excepción de los primeros tres datos. Sin embargo, un mejor ajuste con la función de correlación de Hoenders daría el mismo valor para la longitud de correlación lateral, ver apéndice B.



**Figura 33. Ajuste del corte horizontal de la función de correlación del cual se obtiene el valor de  $\lambda_c$ . Los datos corresponden a la muestra de  $50 \mu\text{m}^2$  y al 10% de concentración.**

En la tabla de resultados del análisis de la serie 2, tabla 2, podemos observar con mayor claridad una dependencia del valor de los parámetros de caracterización con el tamaño o el área analizada. Sistemáticamente el valor de  $\sigma$  aumenta conforme el tamaño del área analizada aumenta. Para el valor de  $\lambda_c$ , la situación es similar, aunque la forma de la dependencia parece ser más complicada que para la  $\sigma$ .

### Análisis de la serie 3.

La serie 3 consistió de dos muestras de látex con partículas de poliéster sin huecos (ver cap 2.). Las dos muestras que se analizaron tenían las siguientes concentraciones: 10% y 20% de partículas de poliéster en látex. La muestra al 10% se analizó a ocho diferentes tamaños:  $1 \mu\text{m}^2$ ,  $2 \mu\text{m}^2$ ,  $4 \mu\text{m}^2$ ,  $7 \mu\text{m}^2$ ,  $12 \mu\text{m}^2$ ,  $25 \mu\text{m}^2$ ,  $50 \mu\text{m}^2$  y  $100 \mu\text{m}^2$ ; mientras que en la muestra al 20% se analizó a 5 tamaños diferentes:  $2 \mu\text{m}^2$ ,  $5 \mu\text{m}^2$ ,  $20 \mu\text{m}^2$ ,  $50 \mu\text{m}^2$  y  $100 \mu\text{m}^2$ .

Los valores de los parámetros de caracterización obtenidos a partir del análisis de las superficies rugosas, para la muestra al 10% de concentración, se presentan en la siguiente tabla, tabla 3.

Concentración de 10% de esferas de poliéster sin huecos en látex.

área analizada [ $\mu\text{m}^2$ ]	$\sigma$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\lambda_c$ [ $\mu\text{m}$ ]
1	0.0069	0.076
2	0.0056	0.101
4	0.0082	0.278
7	0.0147	0.670
12	0.0211	1.133
25	0.0493	3.118
50	0.0915	5.488
100	0.2438	11.985

**Tabla 3. Valores de  $\sigma$  y  $\lambda_c$  del análisis de la serie 3 para la muestra de 10% de concentración.**

En esta tabla podemos observar con mayor claridad la dependencia de los valores de los parámetros de caracterización ( $\sigma$  y  $\lambda_c$ ), como función del área analizada. Los valores obtenidos para la muestra de 20% de concentración se muestran en la tabla siguiente, tabla 4.

Concentración de 20% de esferas de poliéster sin huecos en látex.

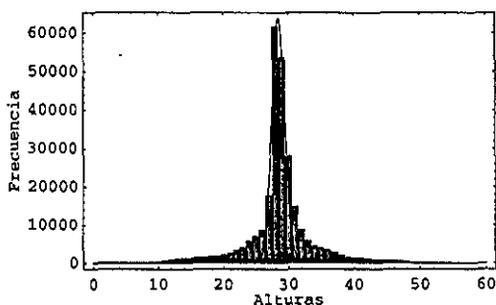
área analizada [ $\mu\text{m}^2$ ]	$\sigma$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\lambda_c$ [ $\mu\text{m}$ ]
2	0.0035	0.156
5	0.0063	0.278
20	0.0125	0.645
50	0.0378	3.377
100	0.2598	8.436

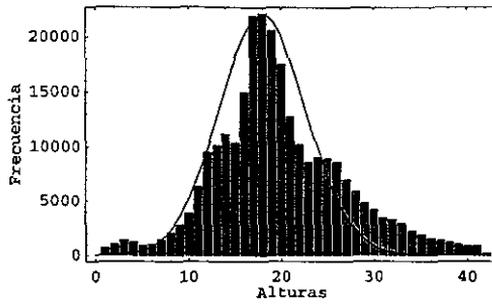
**Tabla 4. Valores de  $\sigma$  y  $\lambda_c$  del análisis de la serie 3 para la muestra de 20% de concentración.**

En esta tabla también podemos observar que conforme incrementamos el área, el valor de los parámetros se incrementan.

Al igual que para la serie 1 y 2, se eligieron algunas imágenes: histogramas de alturas, imágenes de superficies, así como la función de correlación en 2-D y un ajuste del cual se obtiene el valor de la longitud de correlación. En la Figura 34 tenemos dos histogramas para la muestra al 10% de concentración. Se muestra el mejor ajuste a una gaussiana y el peor. En cada histograma se ha superpuesto la gráfica de la gaussiana que más se acerca a la distribución, con el fin de comparación.

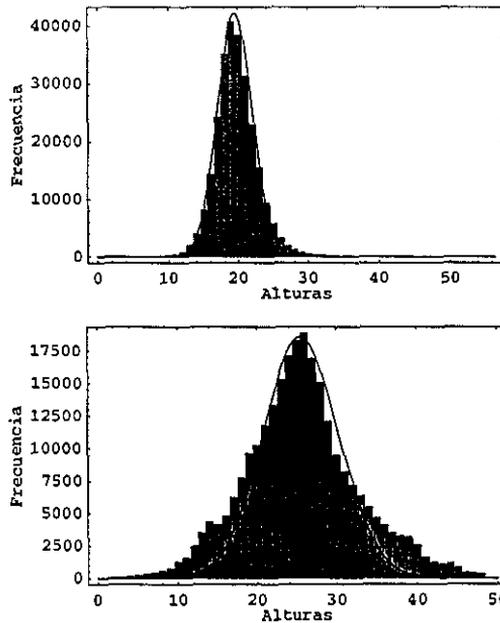
El ajuste de la distribución de tamaños de la muestra al 10% de concentración, con un área de  $1 \mu\text{m}^2$ , no es muy bueno. Esto podría deberse al hecho de que la imagen estaba dañada, en el sentido de que había una señal de alta frecuencia superpuesta a la imagen.





**Figura 34.** Histograma de alturas para la muestra al 10% de concentración. Se muestra el mejor ajuste, (superficie de  $100 \mu\text{m}^2$ ), y el peor, (superficie de  $1 \mu\text{m}^2$ ). La línea negra representa el mejor ajuste de una gaussiana.

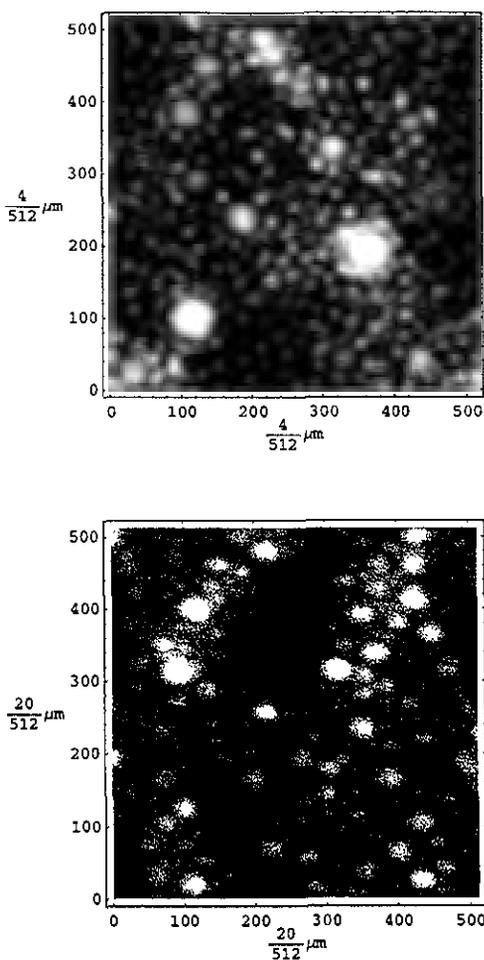
En la Figura 35 tenemos los histogramas para la muestra al 20% de concentración.



**Figura 35.** Histograma de alturas para la muestra al 20% de concentración. Se muestra el mejor ajuste, (superficie de  $20 \mu\text{m}^2$ ), y el peor, (superficie de  $2 \mu\text{m}^2$ ). La línea negra representa el mejor ajuste de una gaussiana.

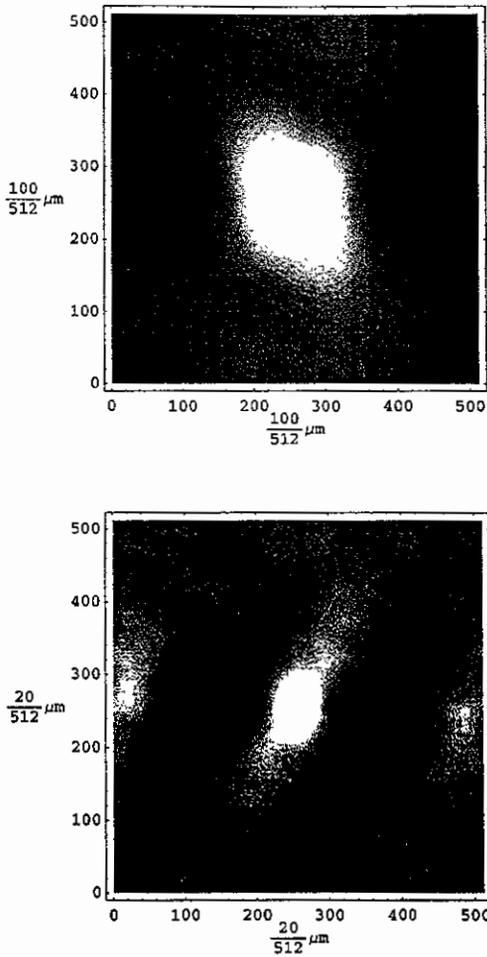
Las imágenes obtenidas por el AFM estuvieron mejor que las imágenes de las muestras de las series anteriores, en el sentido de que estuvieron poco dañadas. En la siguiente Figura,

Figura 36, se muestran dos imágenes representativas; la primera corresponde a una muestra de 10% y la segunda a 20%.



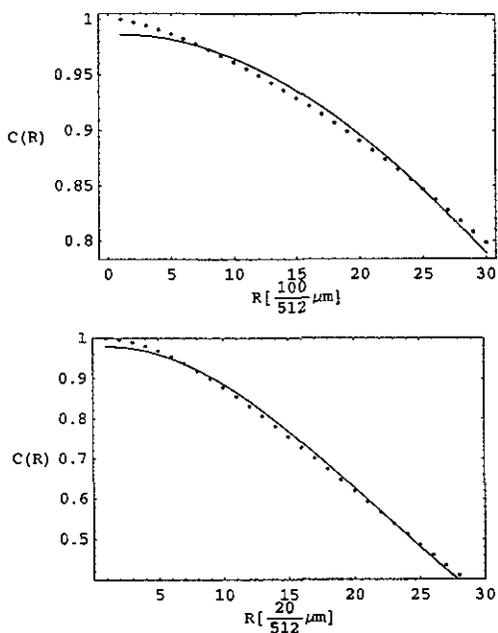
**Figura 36. Imágenes representativas de las superficies rugosas. La imagen superior corresponde a una muestra de 10% de concentración y a un área de  $4 \mu\text{m}^2$ , La imagen inferior corresponde a una muestra del 20% de concentración y tiene un tamaño de  $5 \mu\text{m}^2$ ,**

También se eligieron imágenes de la función de correlación en 2-D, para las muestras de concentración de 10% y 20%. En la Figura 37 se muestran las imágenes.



**Figura 37. Imágenes representativas de las funciones de correlación en 2-D. La imagen superior corresponde a una muestra de 10% de concentración y a un área de  $100 \mu\text{m}^2$ , La imagen inferior corresponde a una muestra del 20% de concentración y tiene un tamaño de  $5 \mu\text{m}^2$ ,**

En la siguiente Figura, Figura 38, tenemos los ajustes de un corte de la función de correlación, a partir del cual se obtiene el valor de la longitud de correlación lateral. Se seleccionaron dos ajustes, uno para la muestra de 10% y otro más para la muestra de 20%.



**Figura 38. Ajuste del corte horizontal de la función de correlación del cual se obtiene el valor de  $\lambda_c$ . La imagen superior corresponde a una muestra de 10% y un área de  $100 \mu\text{m}^2$ ; la imagen inferior corresponde a una muestra de 20% y un área de  $5 \mu\text{m}^2$ .**

El ajuste de los datos experimentales no es tan bueno como el ajuste que podríamos hacer mediante la función de correlación que propone Hoenders, pero el valor de la longitud de correlación lateral es el mismo que obtendríamo (ver apéndice B).

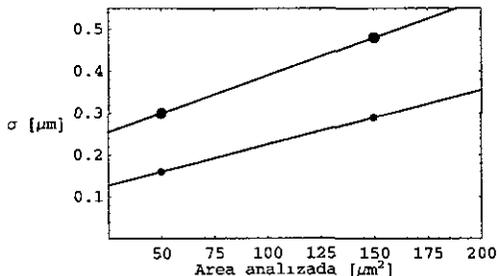
A partir de los datos de la tabla 3 y de la tabla 4, podemos apreciar con mayor claridad una fuerte dependencia de los valores de los parámetros de caracterización con el tamaño de la muestra analizada. A continuación se hará un análisis de la forma en como dependen los parámetros de caracterización con el tamaño del área de la muestra analizada.

## Conclusiones.

A partir de los valores de los parámetros de caracterización calculados a partir del análisis estadístico de las superficies rugosas, podemos graficar para las diferentes series de muestras la dependencia de los valores de los parámetros como función del tamaño de la muestra analizada.

Para los datos obtenidos del análisis de la serie 1 tenemos la siguiente gráfica, Figura 39, (no se graficaron los valores de  $\sigma$  correspondientes a la superficie tomada de una zona muy particular, ni a la superficie dañada). Podemos observar de la gráfica que la relación de  $\sigma$  y el área analizada es similar para ambas concentraciones. Si ajustamos una recta a los puntos

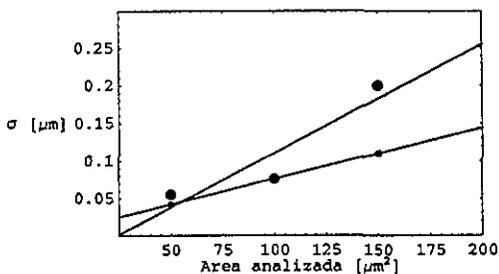
obtenemos que la pendiente, para el caso de los puntos pequeños (que corresponden a la muestra 1 con concentración 2A), de  $0.0013 \text{ 1}/\mu\text{m}$  y para los puntos grandes (que corresponden a la muestra 2 con concentración 2B), de  $0.0018 \text{ 1}/\mu\text{m}$ .



**Figura 39. Gráfica del valor  $\sigma$  como función del área analizada para las muestras de la serie 1. La línea negra representa un ajuste lineal de los puntos. Lo puntos pequeños corresponden a la muestra 1 con concentración 2A, y los puntos grandes a la muestra 2 con concentración 2B.**

Para la serie 2 de muestras analizadas, en la Figura 40 tenemos las gráficas del valor de  $\sigma$  como función del área analizada. Las gráficas se han separado en dos para una mejor comparación. En la primer gráfica se graficaron las muestras con concentración de 0% (puntos pequeños), y 5% de partículas en látex (puntos grandes). En la segunda gráfica se grafican los demás valores. Los puntos pequeños corresponden a la muestra con 2 % de concentración de partículas en látex, el siguiente tamaño de punto corresponde a la muestra de 6% y los puntos más grandes a la muestra del 10% de concentración de partículas en látex.

Del ajuste lineal para los datos correspondientes a la muestra con 0% se obtuvo una pendiente de  $0.00068 \text{ 1}/\mu\text{m}$ , (primer gráfica, puntos pequeños), para los datos de la muestra con 5% se obtuvo una pendiente de  $0.00145 \text{ 1}/\mu\text{m}$ , (primer gráfica, puntos grandes). De la muestra con 2% se obtuvo una pendiente de  $0.00054 \text{ 1}/\mu\text{m}$ , (puntos pequeños); para la muestra con 6% se obtuvo una pendiente de  $0.00065 \text{ 1}/\mu\text{m}$ , (tamaño intermedio de puntos); y por último, para la muestra con 10% se obtuvo una pendiente de  $0.0004 \text{ 1}/\mu\text{m}$ , (puntos grandes).



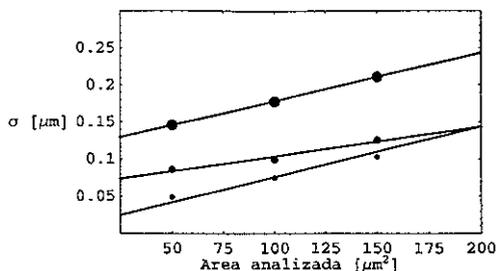


Figura 40. Gráfica del valor  $\sigma$  como función del área analizada para las muestras de la serie 2. La línea recta es un ajuste lineal de los datos. La gráfica superior corresponde a las muestras de 0% (puntos pequeños) y 5% (puntos grandes). La gráfica inferior corresponde a las muestras de 2% (puntos pequeños), 6% (puntos medianos) y 10% (puntos grandes).

La misma gráfica para ahora para la serie 3 de muestras analizadas, tenemos en la siguiente gráfica, Figura 41.

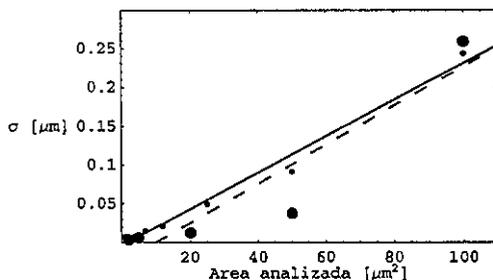


Figura 41. Gráfica del valor  $\sigma$  como función del área analizada para las muestras de la serie 3. La línea continua representa un ajuste lineal de los puntos pequeños, que representan los datos de 10% de concentración. La línea entrecortada es un ajuste lineal a los puntos grandes, que representan los datos de 20% de concentración.

Del ajuste lineal para los puntos pequeños (muestra al 10%) se obtuvo una pendiente de  $0.00235 \text{ } 1/\mu\text{m}$ , mientras que para los puntos grandes (muestra al 20%) se obtuvo una pendiente de  $0.0025 \text{ } 1/\mu\text{m}$ .

Podríamos ahora hacer la gráfica de la longitud de correlación lateral como función del área analizada. Esta gráfica sólo se hizo para las muestras de la serie 3, pues es en la que podemos comparar con más detalle la dependencia (Figura 42).

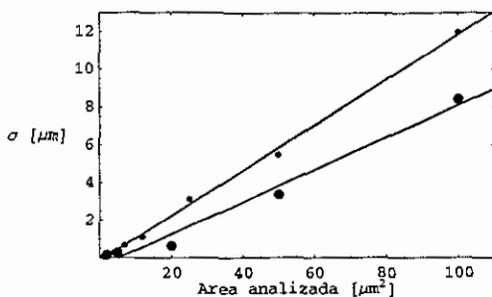


Figura 42. Gráfica del valor  $\lambda_c$  como función del área analizada para las muestras de la serie 3. La línea recta representa un ajuste lineal de los datos. Los puntos pequeños representan a los datos al 10% de concentración y los puntos grandes a los datos al 20% de concentración.

Del ajuste lineal para los puntos pequeños (muestra al 10% de concentración de partículas en látex) se obtuvo una pendiente de  $0.12 \text{ 1}/\mu\text{m}$ , mientras que para los puntos grandes (muestra al 20%) se obtuvo una pendiente de  $0.085 \text{ 1}/\mu\text{m}$ .

Del análisis de las muestras por medio del AFM podemos resumir que el valor de los parámetros de caracterización  $\sigma$  y  $\lambda_c$  dependen del área a la que se analice la superficie rugosa.

El análisis estadístico de las superficies de látex no es posible mediante el uso del AFM, pues el área analizada mayor que se logró obtener fue de  $160 \mu\text{m}^2$ , y a estos tamaños todavía sigue cambiando el valor de los parámetros de caracterización. Si analizamos una zona mayor, digamos del orden de centímetros, en la que ya no tengamos grandes oscilaciones, ya que si tuviéramos las podríamos ver a simple vista, podríamos esperar que ya no cambiaran los valores de los parámetros de caracterización. Con estas ideas en mente se hizo un estudio utilizando un perfilómetro mecánico cap. 4, con el que podemos analizar perfiles de longitud del orden de centímetros.

# Capítulo IV

## Perfilometría Mecánica

En el capítulo anterior, cap. 3, se concluyó que no era posible la caracterización estadística de las superficies rugosas de látex por medio del microscopio de fuerza atómica (AFM), debido a que cuando aumentábamos el área analizada, los valores de los parámetros de caracterización también aumentaban. El problema con el AFM es que el área analizada es muy pequeña, pues el área máxima que se logró obtener fue de  $160 \mu\text{m}^2$ , y a estos tamaños todavía los valores de los parámetros siguen creciendo. Si pudiéramos analizar tamaños más grandes de la superficie rugosa, posiblemente, a partir de un cierto tamaño, ya no observaríamos un incremento de los valores de los parámetros de caracterización. Con estas ideas en mente se analizaron las superficies de látex por medio de un perfilómetro mecánico.

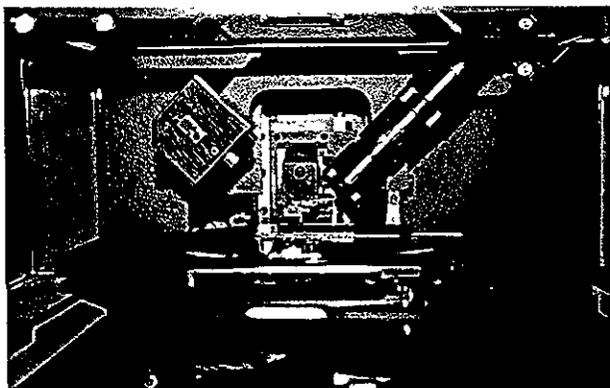
Por medio de un perfilómetro es posible obtener la información de las alturas de un perfil en una dimensión de una superficie rugosa. La desventaja de tener sólo información en una dimensión se ve compensada por el hecho de que con el perfilómetro podemos analizar una mayor longitud. Del microscopio de fuerza atómica las imágenes de mayor tamaño que se pudieron obtener fueron de  $160 \mu\text{m}^2$ , con una resolución de 512 por 512 puntos, mientras que con el perfilómetro mecánico Dektak 3030 se pueden obtener perfiles de hasta 8 milímetros de longitud. La resolución del perfilómetro varía dependiendo de la longitud analizada. Por ejemplo, los perfiles que se obtuvieron para caracterizar las muestras fueron de 2,000 micras o 2 milímetros con 8,000 puntos, es decir, con una resolución de cuatro puntos por micra, que es la resolución más alta que se puede obtener con este perfilómetro.

La forma en como opera el perfilómetro mecánico es parecido al funcionamiento del microscopio de fuerza atómica en el sentido de que es una punta muy delgada la que sensa las alturas de la superficie rugosa. En el caso del perfilómetro mecánico, una punta de diamante está colocada en el extremo de otra punta metálica de forma cónica, y el diámetro de la punta de diamante es del orden de submicras. Dicha punta es la que recorre la superficie rugosa y por medio de la cual se obtiene la información de las alturas del perfil. El barrido de un perfil tarda aproximadamente 50 segundos, de modo que la punta se mueve con una rapidez de 0.25 micras por segundo.

## Toma de datos.

Antes de comenzar la toma de datos por parte del aparato es necesario calibrarlo. Dicha calibración consiste en que el perfilómetro determine la distancia a la cual se encuentra la muestra. La forma en como se hace dicha calibración es la siguiente: la punta se libera y se deja caer suavemente desde una cierta altura de la muestra. Al tocar la superficie, la punta sigue bajando hasta que la fuerza normal de la superficie iguala el peso de la punta, que es un parámetro que se puede ajustar. En el caso del perfilómetro Dektak 3030 el menor peso que se le puede asignar a la punta es de un miligramo, que fue el que se eligió para la caracterización de las muestras, debido a que el látex es una superficie suave y una mayor presión de la punta sobre la superficie puede dañarla.

Una vez calibrado el equipo se puede comenzar la toma de datos. La muestra se coloca bajo la punta sobre un portamuestras, (ver Figura 43). Junto al portamuestras tenemos un pequeño microscopio óptico y una fuente de luz. Con ayuda del microscopio podemos elegir la zona a estudiar.



**Figura 43. Portamuestra del perfilómetro mecánico. En la imagen podemos ver el microscopio óptico, una fuente de luz y la muestra bajo la punta. La punta obviamente no se ve, dadas sus dimensiones.**

Cuando la punta se mueve sobre la superficie rugosa, el equipo va graficando al mismo tiempo el perfil en la pantalla, (ver Figura 44). Dado que la muestra en general está inclinada sobre el portamuestras, el perfil en la pantalla se ve inclinado. Si la inclinación es lo suficientemente grande el perfil graficado en la pantalla se puede salir de la escala, y no registrar los datos de las alturas. Para corregir cualquier inclinación el portamuestras tiene un tornillo micrométrico, con el cual es posible ajustar el perfil para que se vea horizontal en la pantalla. Dicho ajuste es cualitativo y tiene como único fin el poder observar el perfil completo en la pantalla, y así poder elegir un perfil o eliminarlo, por estar dañado.



Figura 44. Perfilómetro mecánico en funcionamiento.

En la Figura 44 tenemos el perfilómetro mecánico analizando una superficie rugosa, y en la pantalla de la computadora, el *software* va graficando tanto perfil, así como también una imagen de la zona de la superficie por la que está pasando la punta.

## Análisis de datos.

Del perfilómetro se obtienen archivos en código ascii de las alturas de la superficie rugosa. De dichos archivos se leen los datos y se procesan en un programa hecho en *Mathematica*. En dicho programa lo primero que se hace es volver a hacer un ajuste de nivelación del perfil para dejarlo completamente horizontal, ya que cualquier inclinación nos modificará el valor de la desviación estándar.

Para nivelar el perfil se le ajusta una recta por mínimos cuadrados y se le sustrae. En la Figura 45 se muestra la nivelación de un perfil típico.

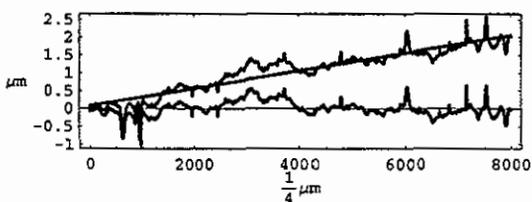


Figura 45. Nivelación de un perfil típico. El perfil superior es el que se obtiene del perfilómetro y la línea es su ajuste por mínimos cuadrados. El perfil inferior es la resta de la recta al perfil original. Los 8,000 puntos en la escala horizontal corresponden a una longitud del perfil de 2,000 micras.

Después de nivelar todos los perfiles se calculan los parámetros de interés, incluyendo la función de distribución de las alturas.

Se analizaron dos series de muestras de látex con esferas de poliéster-estireno aplicadas a diferentes concentraciones de tamaños, (la distribución de tamaños es la que se presentó en el cap. 2, con una media del diámetro de  $2.7 \mu\text{m}$ ), en volumen o en peso (en seco), ya que la densidad de las esferas es la misma que la del látex en seco, aproximadamente  $0.9 \text{ g/cm}^3$ . La diferencia entre las series fue que en una las superficies rugosas estaban aplicadas en cartón (*Lenetas*) y otras sobre vidrio.

La razón por la cual se aplicaron las muestras sobre vidrio fue con el objetivo de eliminar cualquier efecto de la rugosidad de la propia tarjeta sobre la rugosidad de la superficie de látex.

### Serie aplicada sobre cartón (*Leneta*).

Las concentraciones de las superficies rugosas que se analizaron sobre cartón fueron las siguientes: 0%, 0.5%, 1%, 1.5%, 2%, 2.5%, 3%, 3.5% y 4% de esferas de poliéster-estireno, sin huecos, en peso o en volumen (en seco), en látex. También se tomaron perfiles de la *Leneta* sin látex para estimar su desviación estándar de las alturas,  $\sigma$ .

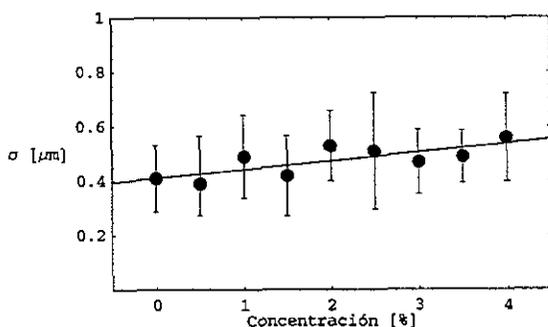
De cada muestra se obtuvieron 15 perfiles, de los cuales se determinó el valor de  $\sigma$ . En la siguiente tabla, tabla 5, tenemos los resultados de los valores de  $\sigma$  para cada muestra.

	0%	0.5%	1%	1.5%	2%	2.5%	3%	3.5%	4%	Leneta
perfil	Desviación Estándar ( $\sigma$ [ $\mu\text{m}$ ])									
1	0.42	0.35	0.47	0.51	0.56	0.27	0.58	0.44	0.50	0.79
2	0.46	0.29	0.57	0.71	0.71	0.26	0.41	0.40	0.44	0.91
3	0.43	0.28	0.51	0.52	0.55	0.17	0.58	0.38	0.23	0.64
4	0.39	0.31	0.47	0.42	0.68	0.60	0.36	0.41	0.50	0.70
5	0.29	0.37	0.41	0.61	0.37	0.35	0.39	0.42	0.65	0.55
6	0.45	0.24	0.42	0.41	0.55	0.66	0.72	0.42	0.58	0.86
7	0.38	0.42	0.70	0.39	0.38	0.44	0.44	0.56	0.72	0.69
8	0.34	0.43	0.32	0.61	0.52	0.49	0.52	0.56	0.91	0.46
9	0.32	0.51	0.48	0.24	0.36	0.83	0.31	0.48	0.42	1.08
10	0.66	0.37	0.77	0.38	0.74	0.85	0.51	0.58	0.46	0.83
11	0.67	0.36	0.54	0.27	0.58	0.74	0.42	0.46	0.59	0.79
12	0.47	0.40	0.47	0.36	0.62	0.30	0.30	0.45	0.61	0.92
13	0.24	0.73	0.54	0.26	0.54	0.33	0.45	0.75	0.50	0.91
14	0.39	0.35	0.35	0.39	0.34	0.50	0.63	0.54	0.49	0.70
15	0.28	0.44	0.36	0.21	0.42	0.40	0.46	0.45	0.76	0.48
promedio	0.41	0.39	0.49	0.42	0.53	0.51	0.47	0.49	0.56	0.75

**Tabla 5.** En esta tabla tenemos el valor de  $\sigma$  para cada uno de los 15 perfiles de cada muestra, con el valor promedio del valor de  $\sigma$  para cada muestra. El valor de  $\sigma$  está dada en  $\mu\text{m}$  y las muestras están aplicadas sobre cartón (*Leneta*).

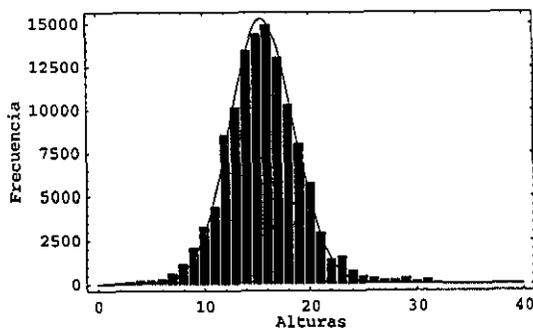
Para cada muestra se tomaron 15 perfiles con el perfilómetro mecánico, de longitud 2,000 micras y con un total de 8,000 puntos por perfil, de modo que para cada perfil, en total, la estadística cuenta con 120,000 datos de alturas, la mitad de datos que en las imágenes de AFM (un poco más de 250,000 datos). Sin embargo, para las imágenes de AFM de 160 micras cuadradas, se tenía una resolución de 3.2 puntos por micra, mientras que para el perfilómetro se tienen 4 puntos por micra.

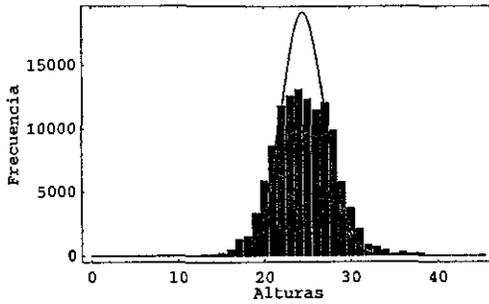
En la siguiente gráfica, Figura 46, tenemos el valor de  $\sigma$  promedio como función de la concentración. También se ha graficado la línea de tendencia y las barras en cada punto corresponden a  $2\sigma$  de las variaciones encontradas en los 15 valores de la desviación cuadrática media de las alturas, obtenidas para cada concentración por el perfilómetro mecánico.



**Figura 46. Gráfica del valor de  $\sigma$  como función de la concentración. La línea representa la tendencia de los puntos. El promedio del valor de  $\sigma$  de la *Leneta* tiene un error de  $\pm 0.175 \mu\text{m}$ .**

La distribución de alturas se calculó tomando los datos de los 15 perfiles, como si estuvieran unidos formando un solo perfil de largo  $15 \times 8,000$  datos. En la siguiente gráfica, Figura 47, tenemos la distribución de alturas que mejor se ajusta a la gráfica de una gaussiana, así como la de peor ajuste.

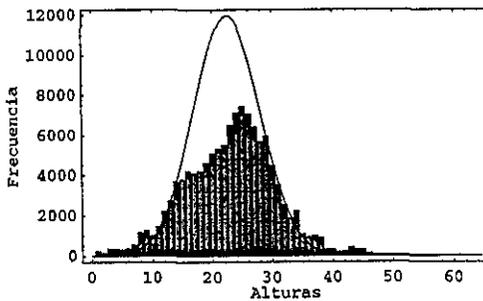




**Figura 47.** Gráfica de la distribución de alturas tomando los 15 perfiles como si fueran uno solo. La línea continua es la gráfica de una gaussiana con la cual se pueden comparar los datos. La distribución superior corresponde a la muestra de 0.5 % de esferas de poliéster-estireno y 99.5% de látex. La distribución inferior corresponde a 2% de esferas en látex.

Podemos observar que la distribución de alturas no es tan gaussiana como lo era para las superficies analizadas con el AFM, sin embargo, tenemos una mayor longitud analizada, además de que el número de datos que se obtienen para el análisis del perfilómetro mecánico es de alrededor de 120,000 datos, mientras que se tenían cerca de 250,000 datos para el análisis por medio del AFM.

La siguiente gráfica corresponde al análisis de la tarjeta (*Leneta*) sin látex. Se tomaron también 15 perfiles de 2,000 micras en lugares distintos, cada uno con 8,000 puntos. La distribución de las alturas se muestran en la siguiente Figura, Figura 48.



**Figura 48.** Gráfica de la distribución de las alturas de la pura tarjeta sin látex, tomando los 15 perfiles como si fueran uno solo. La línea continua es la gráfica de una gaussiana con la cual se pueden comparar los datos.

La distribución de alturas de la tarjeta dista mucho de ser una distribución gaussiana. Para evitar cualquier efecto de la superficie de la tarjeta, se estudiaron las muestras aplicándolas sobre vidrio.

## Serie aplicada sobre vidrio.

Las superficies rugosas que se analizaron aplicadas sobre vidrio tuvieron las siguientes concentraciones: 0%, 0.5%, 1%, 1.5%, 2%, 2.5% y 3% de esferas de poliéster-estireno, sin huecos, en látex. También se tomaron perfiles del vidrio sin látex para estimar su desviación estándar de las alturas.

Al igual que para el análisis de las muestras sobre cartón, para las muestras sobre vidrio se tomaron 15 perfiles con el perfilómetro mecánico. La longitud también fue de 2,000 micras y con un total de 8,000 puntos por perfil, de modo que la resolución es de 4 puntos por micra.

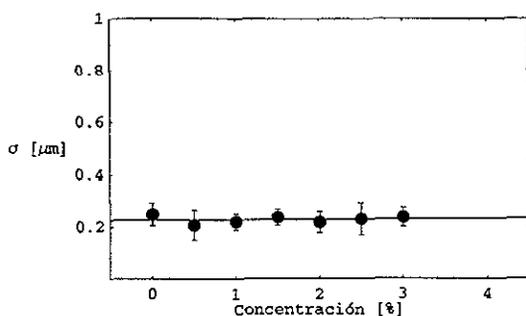
En la siguiente tabla, tabla 6, tenemos el resultados del análisis de los perfiles rugosos. Tenemos el valor de  $\sigma$  en micras para cada concentración, y para cada perfil.

	0%	0.5%	1%	1.5%	2%	2.5%	3%	vidrio
perfil	Desviación Estándar ( $\sigma$ [ $\mu\text{m}$ ])							
1	0.212	0.141	0.249	0.235	0.265	0.173	0.221	0.015
2	0.223	0.234	0.216	0.283	0.170	0.291	0.207	0.039
3	0.246	0.216	0.234	0.200	0.289	0.230	0.229	0.018
4	0.372	0.159	0.221	0.209	0.194	0.183	0.176	0.019
5	0.231	0.204	0.193	0.205	0.149	0.207	0.216	0.018
6	0.272	0.183	0.246	0.278	0.203	0.183	0.221	0.013
7	0.215	0.176	0.208	0.246	0.237	0.190	0.311	0.018
8	0.265	0.217	0.147	0.237	0.178	0.292	0.255	0.015
9	0.253	0.143	0.240	0.210	0.262	0.207	0.266	0.015
10	0.247	0.287	0.215	0.269	0.254	0.215	0.217	0.017
11	0.270	0.215	0.268	0.188	0.233	0.180	0.267	0.017
12	0.244	0.353	0.256	0.265	0.213	0.383	0.299	0.028
13	0.178	0.141	0.215	0.241	0.174	0.170	0.215	0.017
14	0.267	0.175	0.212	0.204	0.246	0.246	0.211	0.016
15	0.207	0.245	0.179	0.277	0.197	0.290	0.235	0.017
promedio	0.2472	0.2061	0.2200	0.2366	0.2178	0.2295	0.2365	0.0187

**Tabla 6.** En esta tabla tenemos el valor de  $\sigma$  para cada uno de los 15 perfiles de cada muestra, con el valor promedio del valor de  $\sigma$  para cada muestra. El valor de  $\sigma$  está en  $\mu\text{m}$  y las muestras están aplicadas sobre vidrio.

En la siguiente gráfica, Figura 49, tenemos el valor de  $\sigma$  promedio como función de la concentración. Se ha graficado la línea de tendencia y las barras corresponden a  $2\sigma$  de las varia-

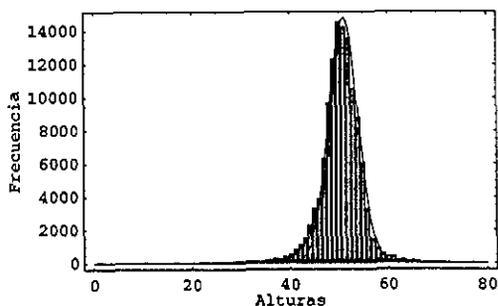
ciones encontradas a partir de los 15 valores de la desviación cuadrática media de las alturas, obtenidas para cada concentración con el perfilómetro mecánico.

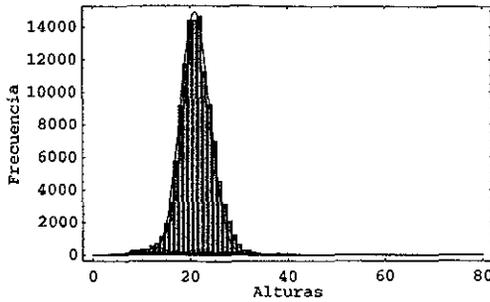


**Figura 49.** Gráfica del valor de  $\sigma$  como función de la concentración. La línea es la tendencia de los puntos. El promedio del valor de  $\sigma$  del vidrio tiene un error de  $\pm 0.0187 \mu\text{m}$ .

Al igual que para las muestras aplicadas sobre cartón, se calculó la distribución de alturas de las muestras aplicadas sobre vidrio. La forma en cómo se obtiene la distribución es la misma que para el caso de las muestras sobre cartón: se tomaron los 15 perfiles para cada muestra y se unieron como si formaran parte de un mismo perfil largo,  $15 \times 8,000$  datos. En la siguiente gráfica, Figura 50, tenemos histogramas de alturas, así como también la gráfica de una gaussiana que mejor se ajusta a los datos, (gráfica del mejor y el peor ajuste a una gaussiana, respectivamente).

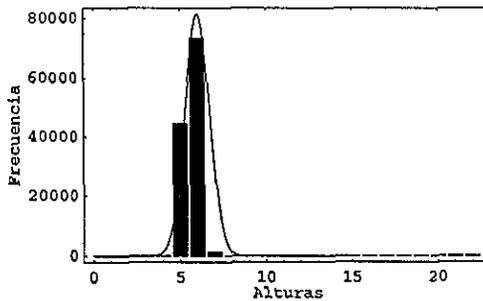
De los histogramas siguientes podemos apreciar que las distribuciones de alturas se parecen mucho más a una gaussiana que las distribuciones de la muestra aplicada sobre la *Leneta*. Cabe mencionar que la diferencia entre las muestras aplicadas sobre el cartón y sobre vidrio es el tiempo que se dejó que se secaran. Para las muestras sobre cartón se estuvieron secando alrededor de un mes, mientras que las muestras aplicadas sobre vidrio sólo se dejaron secar alrededor de una semana.





**Figura 50.** Gráfica de la distribución de alturas tomando los 15 perfiles como si fueran uno solo. La línea continua es la gráfica de una gaussiana con la cual se pueden comparar los datos. La distribución superior corresponde a la muestra de 1 % de esferas de poliéster-estireno y 99 % de látex. La distribución inferior corresponde a la muestra con 1.5% de esferas en látex.

La siguiente Figura, Figura 51, corresponde al histograma de alturas del análisis de la superficie del vidrio sin látex, es decir, solamente el vidrio. Se tomaron también 15 perfiles de 2,000 micras en lugares distintos, cada uno con 8,000 puntos.



**Figura 51.** Histograma de las alturas del vidrio sin látex. Se tomaron los 15 perfiles como si fueran uno solo. La línea continua es la gráfica de una gaussiana con la cual se puede comparar el histograma.

Podemos comparar el histograma anterior con la distribución de alturas del cartón, Figura 48. La superficie del vidrio es mucho menos irregular que la superficie del cartón.

### ***Comparación de los valores de $\sigma$ de las muestras aplicadas sobre la Leneta y sobre el vidrio.***

De los resultados obtenidos para los valores de  $\sigma$ , (ver tablas 5 y 6), para las muestras aplicadas sobre *Lenetas* y las muestras aplicadas sobre vidrio, podemos observar que hay una gran diferencia. La superficie de las muestras aplicadas sobre cartón presentan una superficie

más rugosa que las muestras aplicadas sobre vidrio. Lo anterior puede ser debido a la diferencia de tiempos entre que se aplicaron las superficies y se analizaron, pues la superficie de las muestras se pueden erosionar. Si las muestras no cambiaran en el tiempo, podríamos pensar que la rugosidad propia de la *Leneta* afecta la rugosidad de la superficie, pero esto parece difícil de creer puesto que el grosor de las muestras aplicadas, tanto en vidrio como en *Leneta*, es de aproximadamente  $65 \mu\text{m}$ , y la rugosidad propia de la *Leneta* es de  $0.75 \pm 0.175 \mu\text{m}$ .

En la siguiente gráfica, Figura 52, tenemos las gráficas del valor de  $\sigma$  como función de la concentración, para las muestras sobre vidrio y sobre cartón.

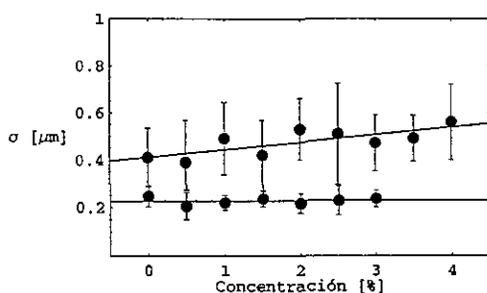


Figura 52. Gráficas de los valores de  $\sigma$  como función de la concentración. La serie de puntos grandes corresponde a las superficies rugosas aplicadas sobre cartón (*Leneta*), mientras que la serie de puntos pequeños corresponde a la superficies aplicadas sobre vidrio.

El valor de  $\sigma$  para las muestras sobre vidrio es mucho más estable, y mucho menor, que el valor de  $\sigma$  de las muestras aplicadas sobre el cartón.

### **Análisis fractal de las superficies rugosas**

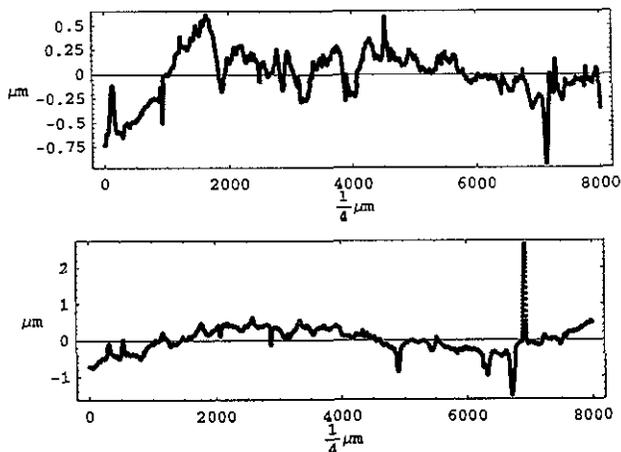
El decir que una superficie rugosa tenga estructura fractal, a lo que se refiere es que en la superficie tenemos presentes muchas escalas características diferentes. Dado que la definición de fractal es aquel objeto que repite su forma al cambiar la escala a la cual lo vemos, las superficies rugosas de nuestro caso no serían fractales, pues al cambiar la escala no observamos exactamente la misma forma, sin embargo, sí vemos que hay más estructura.

Las superficies reales, es decir, finitas, cuando presentan un comportamiento fractal, lo hacen dentro de un cierto rango de frecuencias, delimitado por una frecuencia mínima y una frecuencia máxima. El límite superior del rango de frecuencias, está dado por el intervalo de discretización en el que se toman los datos, esto es, la distancia entre una medición y la siguiente. La cota inferior de frecuencias está dada por tamaño de la muestra analizada. Evidentemente la superficie real podría no tener cota mínima, y conforme seguimos aumentando el área o la longitud analizada, seguir observando más y más estructura. Esto lo podemos visualizar pensando en la superficie del mar: tenemos rugosidad a escalas pequeñas, tal vez producidas por el

amiento, olas más grandes de unos metros de longitud, hasta olas gigantes de kilómetros, producidas por la atracción gravitacional.

En el caso de las muestras de látex, esperamos encontrar una cota mínima para el rango de frecuencias, es decir, ya no encontrar más ondulaciones en la muestra a partir de cierto tamaño.

En los perfiles obtenidos por medio del perfilómetro mecánico podemos observar ondulaciones muy grandes, de longitud del orden de 2 milímetros, escalas mucho mayores que las que se pueden observar con el AFM. En la Figura 53 tenemos dos perfiles típicos en las que se pueden apreciar grandes ondulaciones.



**Figura 53. Perfiles unidimensionales de 2,000 micras de longitud. Los perfiles corresponden a muestras aplicadas sobre vidrio.**

Para el caso de superficies multiescalas la caracterización por medio del primer momento ( $\sigma$ ) y el segundo momento ( $\lambda_c$ ) deja de tener sentido, ya que los parámetros dependerán del área o el largo del perfil analizado, como se expuso en el cap. 1.

Una caracterización alternativa para estas superficies puede ser el índice fractal o la dimensión fractal. El índice fractal  $\nu$  está relacionado con el poder espectral de la superficie de la siguiente forma, ec. (44) cap. 1:

$$P(k) \sim \frac{1}{k^\nu}, \quad (44)$$

y a su vez,  $\nu$  está relacionado con la dimensión fractal a través de la siguiente relación, ec. (45) cap. 1:

$$D = \frac{5 - \nu}{2}. \quad (45)$$

Para el análisis de las muestras se determinó el índice fractal, así como la dimensión fractal de cada una de las superficies. También se calcularon los parámetros  $\sigma$  y  $\lambda_c$ , con el fin de compararlos en las conclusiones finales con los resultados obtenidos por el AFM.

La forma en cómo se determinó en índice fractal fue a través de un ajuste de una recta por mínimos cuadrados de la gráfica log-log del poder espectral. De la ec. (52), aplicando el logaritmo natural a ambos lados, obtenemos la siguiente ecuación:

$$\ln(P(k)) \sim -\nu \ln(k). \quad (52)$$

El poder espectral se obtuvo a partir de la ec. (26), del cap. 1, en la versión de una sola dimensión.

$$P(k) = \lim_{AM \rightarrow \infty} \frac{1}{AM \sigma^2} \left( \left| \int_{-\infty}^{\infty} h(r) e^{ik \cdot R} dr \right| \right)^2. \quad (26)$$

La forma en como se calcula la transformada de Fourier es en la forma discreta ec. (55).

$$h(k) = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{r=1}^n h(r) e^{2\pi i(r-1)(k-1)/n}. \quad (53)$$

En la ec. (26)  $A_M$  es la longitud del perfil, y en la ec. (53)  $n$  corresponde al número total de datos, que en este caso son 8,000 puntos. Dado que para cada concentración se obtuvieron 15 perfiles, el poder espectral de una concentración se tomó como el promedio de 15 poderes espectrales.

En la siguiente Figura, Figura (54), tenemos una gráfica *log-log* del poder espectral, que es una gráfica típica de las que se obtuvieron en el análisis. En ella tenemos el ajuste de una recta por mínimos cuadrados de la cual se obtiene el índice fractal y la dimensión fractal de la superficie rugosa.

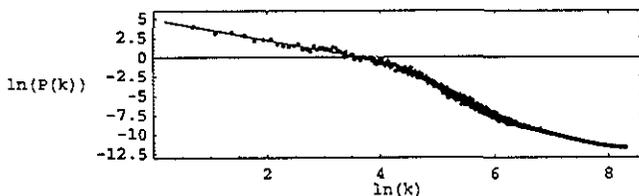


Figura 54. Gráfica log-log del poder espectral, así como la línea de ajuste por mínimos cuadrados.

Dado que el poder espectral tiene la forma de la ec. (44), y la integral del poder espectral sobre todas las frecuencias es  $\sigma^2$ , ec. (27) del cap. 1, los valores de  $k$  más pequeñas tendrán una mayor influencia en el valor de  $\sigma$ .

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(k) dk = \sigma^2. \quad (27)$$

Entonces, la zona en donde se hace el ajuste de la recta al poder espectral, para el cálculo del índice fractal, es aproximadamente la parte positiva de la gráfica. Los demás puntos no se toman en cuenta debido a que ya no tienen una contribución tan importante al poder espectral. En la Figura 55 tenemos una gráfica típica del poder espectral promedio, en donde se puede apreciar que los puntos que contribuyen son unos cuantos, los cuales tienen un valor positivo en la gráfica *log-log* del poder espectral.

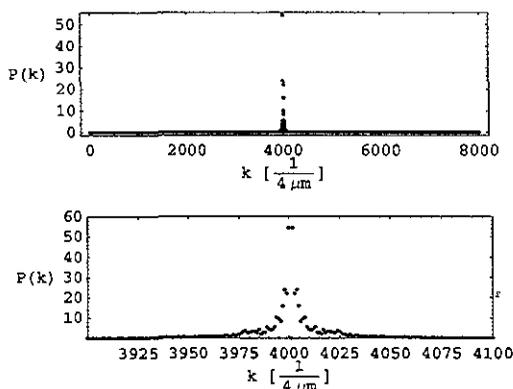


Figura 55. Gráfica típica del poder espectral promedio, y ampliación de la zona de interés,

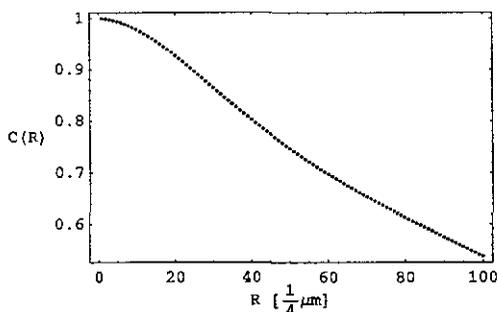
En la Figura 55 tenemos la gráfica del poder espectral completa y también tenemos una ampliación de la zona de interés. La gráfica del poder espectral es simétrica debido a la condición de frontera que utiliza: colocar a ambos lados del perfil el perfil mismo hasta infinito. La frecuencia cero corresponde al punto justo a la mitad del perfil, que tiene un valor de cero, para todos fines prácticos, pues está relacionado con la media del perfil, y éste se ha fijado en cero.

En la siguiente tabla, tabla 8, tenemos el resumen de las cantidades calculadas para las diferentes concentraciones de esferas poliéster-estireno en látex.

Concentración [% en peso o volumen]	índice fractal	Dimensión fractal	$\sigma$ [ $\mu\text{m}$ ]	$\lambda_c$ [ $\mu\text{m}$ ]
0.0	1.34	1.82	0.247	30.4
0.5	1.29	1.85	0.206	26.8
1.0	1.35	1.82	0.220	28.2
1.5	1.20	1.90	0.237	28.8
2.0	1.21	1.89	0.218	25.1
2.5	1.26	1.86	0.229	25.5
3.0	1.21	1.89	0.236	24.4

Tabla 8. Índice fractal, dimensión fractal,  $\sigma$  y  $\lambda_c$  para cada concentración.

La forma en como se calcularon la desviación estándar de las alturas y la longitud de correlación es la misma en como se calcularon para el análisis de AFM. El valor de  $\sigma$  se obtuvo como el promedio de la desviación estándar de los 15 perfiles, mientras que la longitud de correlación se obtuvo mediante la transformada de Fourier inversa discreta, en una dimensión, del poder espectral. En la siguiente gráfica, Figura 56, tenemos una función de correlación promedio típica de las muestras:



**Figura 56.** Gráfica de una función de correlación típica de las superficies rugosas aplicadas sobre vidrio.

La forma en como se calculó la función de correlación promedio para cada muestra fue calculando la función de correlación para cada uno de los 15 perfiles, y después promediando entre las 15 funciones de correlación. El valor de  $\lambda_c$  se obtuvo del ajuste de una función gaussiana a la función de correlación, de forma idéntica a como se obtuvo en el análisis de las superficies por medio del AFM.

## Conclusiones.

Del resultado del análisis de las mismas muestras aplicadas sobre cartón y sobre vidrio, (tabla 5 y 6), podemos apreciar que el valor de  $\sigma$  es muy diferente, de modo que la superficie sobre cartón tiene una mayor rugosidad. Una posible explicación es que las superficies se pueden erosionar y así aumentar la rugosidad.

En el resultado del índice fractal, así como en la dimensión fractal, no observamos un incremento constante al incrementar la concentración. Lo anterior puede ser debido a que los porcentajes de concentración de las esferas de poliéster-estireno, no son lo suficientemente grandes como para producir un cambio en la superficie de látex, de modo que prácticamente se estudió el puro látex.

# Capítulo V

## Caracterización por medición experimental del brillo.

En la caracterización de superficies rugosas por medio de AFM o del perfilómetro mecánico obtuvieron valores para los parámetros de caracterización  $\sigma$  (desviación estándar de las alturas) y  $\lambda$  (longitud de correlación lateral) a través del conocimiento de la función discreta de alturas  $h(r)$ . Como una caracterización alternativa, dada la complejidad fractal de las superficies, también se obtuvieron el índice fractal y la dimensión fractal, nuevamente a través de la función  $h(r)$ .

Debido a que las superficies reales no pueden ser fractales más que en un cierto rango de frecuencias, o de longitudes, debe de haber una frecuencia menor de corte, (correspondiente a una longitud mayor), a partir de la cual ya no tengamos mayores ondulaciones. En los perfiles obtenidos por perfilometría mecánica se observan todavía grandes ondulaciones de la superficie rugosa, del orden de  $2,000 \mu\text{m}$ . Debido a lo anterior, se vio la necesidad de medir  $\sigma$  tomando áreas o longitudes grandes. Dado que no es posible el analizar mecánicamente longitudes del orden de centímetros, se estimó el valor de  $\sigma$  a partir de mediciones directas de brillo, con la idea de averiguar si el valor de  $\sigma$  era comparable al obtenido por perfilometría mecánica o era mayor. En el caso de que el valor de  $\sigma$  medida a partir de mediciones directas del brillo no resulte ser muy diferente a la calculada por perfilometría mecánica, lo que significa es que las ondulaciones observadas en los perfiles son de las más grandes que hay en la superficie rugosa.

El brillo de las superficies rugosas se midió en transmisión. La forma en como están relacionados los parámetros de la superficies rugosas a las intensidades medidas en el experimento, es a través de la teoría escalar de Kirchhoff (Apéndice A). En esta forma de determinar  $\sigma$  ya no es necesario el conocimiento de la función  $h(r)$ , a diferencia de los análisis de AFM y de perfilometría mecánica.

### *Relación entre las mediciones de brillo con los parámetros de caracterización.*

De la teoría escalar de Kirchhoff (Apéndice A), el brillo reflejado por una superficie rugosa está dado por la siguiente ecuación:

$$\text{Brillo} = \left( \frac{|r|}{|r_0|} \right)^2 e^{-g} \left\{ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{g^n}{n!} \left[ \operatorname{erf} \left( \frac{Y_D \cos \theta_1}{2\sqrt{n}} \right) \operatorname{erf} \left( \frac{Y_D}{2\sqrt{n}} \right) \right] \right\}, \quad (A-25)$$

nde  $|r^2|$  es la reflectancia promedio en la dirección especular de la superficie rugosa y  $|r_0|^2$  es el promedio de la reflectancia de la superficie de referencia; la variable  $Y_D$  está dada de la siguiente forma:

$$Y_D \approx k L_c |(\delta\theta)_D|. \quad (A-23)$$

El valor de  $g_s$  es el valor de  $g$  para el caso de reflexión especular, en donde  $g$  está dado de la siguiente forma:

$$g = k^2 \sigma^2 (\cos \theta_1 + \cos \theta_2)^2, \quad (A-11-a)$$

nde  $k$  es el vector de onda de la onda incidente ( $2\pi/\lambda$ ), de modo que  $g_s$  tiene la forma de la siguiente ecuación:

$$g_s = \frac{16\pi^2}{\lambda^2} \sigma^2 \cos^2 \theta_1. \quad (A-18)$$

Para llegar a la ecuación del brillo (A-25) se han hecho varias suposiciones: el haz incidente es una onda plana y es monocromática, la superficie rugosa no tiene gradientes infinitos, es decir, no hay puntos en los cuales no se pueda definir la tangente en dicho punto, el brillo predicho por la ecuación debe ser para el campo lejano. También se ha supuesto que la superficie posee una distribución de alturas gaussiana, así como una función de correlación gaussiana. En relación al valor del campo sobre la superficie se supone que el coeficiente de reflexión es constante en todos los puntos de la superficie, y también se supone que las dimensiones de la superficie son mucho mayores que la longitud de onda del haz incidente. La muestra se considera isotrópica.

Un punto importante es que se considera que las dimensiones de la muestra son mucho mayores que la longitud de correlación lateral. En nuestro caso ya vimos que tenemos muestras que tienen estructura fractal, pero también sabemos que esta estructura sólo puede existir dentro de un cierto rango de frecuencias. Dado que no vemos ondulaciones a gran escala en la muestra (del orden de milímetros), esperamos que la longitud de correlación mayor que encontremos en la muestra sea menor a unos cuantos milímetros, pues todavía en los perfiles obtenidos por medio del perfilómetro mecánico se observaban ondulaciones de hasta 2 mm. Para obtener un valor confiable de  $\sigma$  entonces debemos asegurarnos de cumplir que el área analizada sea mucho mayor que la longitud de correlación.

Si consideramos solamente incidencia normal a la superficie rugosa, entonces la ecuación para el brillo se simplifica de la siguiente forma:

$$I_c = I_0 e^{-k^2(n-1)\sigma^2}, \quad (56)$$

nde  $I_c$  es la intensidad del brillo,  $I_0$  es la intensidad reflejada por una superficie perfectamente plana, ( $\sigma = 0$ ),  $k$  es la magnitud del vector de onda igual a  $2\pi/\lambda$ , con  $\lambda$  la longitud de onda del haz incidente. El factor  $(n-1)$  corresponde a la diferencia en índices de refracción, siendo  $n$  el índice de

acción de la muestra y el 1 viene de considerar que el haz se propaga a través de aire antes de interactuar con la muestra; y  $\sigma$  es la desviación estándar de las alturas.

Las primeras muestras que se intentaron caracterizar por medio de mediciones directas delo fueron superficies de látex con esferitas de poliéster-estireno, aplicadas sobre cartón (*Leneta*). Para poder medir el brillo en reflexión se metalizó la superficie con aluminio, depositando una delgada capa de aproximadamente  $50 \mu\text{m}$  de espesor sobre la superficie de la muestra. Las muestras tenían el problema de que no tenían contribución al brillo de la parte especular, de modo que todo el brillo provenía de la parte difusa. Al parecer las muestras eran lo bastante rugosas como para no tener contribución especular en el brillo reflejado.

Para poder caracterizar las muestras fue necesario aplicarlas sobre vidrio para poder medir el brillo en transmisión, considerando que la intensidad perdida en las interfaces es despreciable. La ecuación a partir de la cual podemos calcular el valor de  $\sigma$  es la misma ec. (56) que para el brillo en reflexión, considerando solamente incidencia normal.

El cálculo de  $\sigma$  a través de esta ecuación es conveniente en el sentido de que los errores en mediciones de las intensidades se ven atenuados en el valor de  $\sigma$ , ya que la relación es un logaritmo.

## ***Diseño Experimental.***

En el experimento de medición del brillo en transmisión se utilizó un láser rojo de helio-neón, con longitud de onda  $\lambda = 0.6328 \mu\text{m}$ , para iluminar la muestra. Antes de que el haz llegue a la muestra se hace pasar primero por un polarizador, con el único fin de atenuar la intensidad de la luz y no dañar al detector. Después del polarizador el haz pasa por un filtro espectral y luego por una lente convergente para controlar el área iluminada sobre la muestra. Una vez que el haz incide normalmente sobre la pintura, llega finalmente al detector y a través de un multímetro digital se obtienen los valores para la intensidad de la luz transmitida. En la siguiente Figura se muestran dos fotos del arreglo experimental montado, Figura 57.



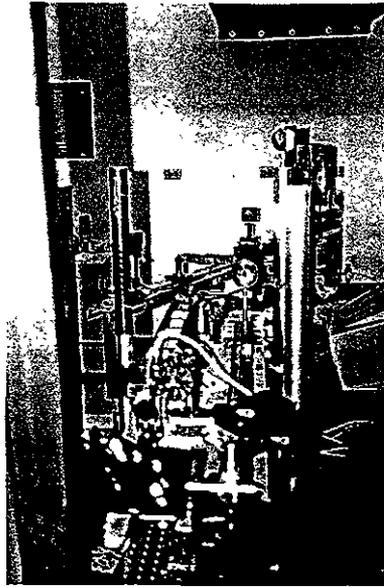


Figura 57. Arreglo experimental utilizado para medir el brillo en transmisión.

La longitud de los perfiles analizados por el perfilómetro mecánico fue de  $2,000 \mu\text{m}$  y en esos perfiles todavía se seguían observando ondulaciones, con una longitud del orden del tamaño propio de la muestra, es decir,  $\lambda = 2 \text{ mm}$  (ver Figura 53 del cap. 4). Intuitivamente esperamos ya no tener ondulaciones de mayor longitud, sin embargo, para poder asegurarlo, se debería seguir ampliando el tamaño de los perfiles analizados para determinar la frecuencia mínima de corte a partir de la cual ya no tenemos un comportamiento fractal. Dado que no era posible incrementar el tamaño del perfil analizado en el perfilómetro mecánico manteniendo la misma resolución, lo que se hizo con las mediciones de brillo fue algo diferente. La idea es analizar una zona lo suficientemente grande de la muestra, en la cual ya no esperemos tener ondulaciones mayores, pues las podríamos ver a simple vista, y entonces estimar el valor de  $\sigma$ . Comparando este valor de  $\sigma$  con el valor obtenido por perfilometría mecánica podríamos determinar si la zona en donde el comportamiento es fractal es mayor a  $2 \text{ mm}$ . Con esta idea en mente, se ajustó el experimento de tal forma que tuviéramos un área iluminada de aproximadamente de  $12 \text{ mm}$  de diámetro, es decir, alrededor de seis veces la distancia analizada con el perfilómetro mecánico.

### *análisis de datos y cálculo de $\sigma$ .*

En el análisis de las muestras rugosas con una área iluminada de  $12 \text{ mm}$  de diámetro, ya no esperamos tener frecuencias que correspondan a una longitud de onda del tamaño de la zona muestreada. Su tuviéramos tales frecuencias en las muestras serían evidentes a simple vista. De este modo el valor de  $\sigma$  calculado ya no podría depender del área analizada. Evidentemente que para

Para asegurar esto deberíamos tener estimaciones del valor de  $\sigma$  a diferentes diámetros del área iluminada por el láser, sin embargo, por limitaciones de tiempo ya no se pudieron realizar.

Las muestras a las que se les midió el brillo en transmisión fueron siete superficies de látex esféricas de poliéster-estireno a distintas concentraciones: 0%, 0.5%, 1%, 1.5%, 2%, 2.5% y 3% de esferas en látex.

Para el cálculo del valor de  $\sigma$  a partir de la ec. (56) se fijaron las constantes de la manera siguiente: el índice de refracción del látex se tomó igual al del vidrio ( $n = 1.5$ ), de modo que no consideramos que haya una interface entre la muestra y el vidrio; la longitud de onda del haz incidente fue  $\lambda = 0.6328 \mu\text{m}$  y el área circular iluminada de la muestra fue 12 mm de diámetro; el valor de  $I_0$  lo obtenemos midiendo la intensidad del láser directamente, después de pasar por el polarizador, el espejo y la lente, sin la muestra sobre vidrio.

En la siguiente tabla, tabla 9, tenemos el valor de la intensidad  $I_c$  para cada muestra, así como el valor calculado para  $\sigma$ :

Concentración de la muestra [%]	Voltaje correspondiente a la intensidad $I_c$ [Volts]	Valor de la desviación estándar $\sigma$ [ $\mu\text{m}$ ]
0	$3.435 \pm 0.013$	0.2089
0.5	$3.530 \pm 0.016$	0.2073
1	$2.965 \pm 0.013$	0.2223
1.5	$2.430 \pm 0.010$	0.2406
2	$2.212 \pm 0.009$	0.2480
2.5	$2.032 \pm 0.009$	0.2542
3	$1.240 \pm 0.010$	0.2915

**Tabla 9. Valores de  $\sigma$  calculados a partir de mediciones directas del brillo en transmisión, para las muestras aplicadas sobre vidrio. El valor de  $I_0$  fue  $10.0729 \pm 0.0678$  volts y se tomaron 29 datos.**

Para calcular el valor de  $I_c$  se tomaron, en promedio, cuatro datos para cada muestra, cuya desviación estándar es la que se reporta en la tabla. Con estos valores para  $\sigma$  se pueden ahora comparar con los valores obtenidos en el análisis por medio del perfilómetro mecánico.

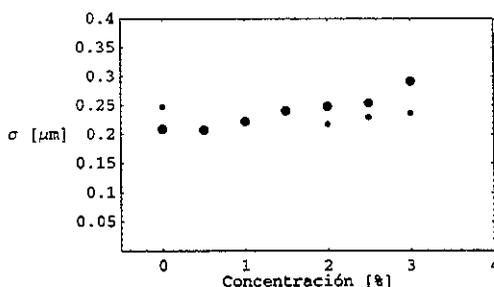
### **Comparación de resultados con los del perfilómetro mecánico.**

Los valores calculados para  $\sigma$  a partir del perfilómetro mecánico los podemos comparar ahora con los datos obtenidos de mediciones directas del brillo. En la siguiente tabla tenemos la comparación, tabla 10.

Concentración de esferas en látex [% en peso o volumen]	$\sigma$ [ $\mu\text{m}$ ] del perfilómetro mecánico	$\sigma$ [ $\mu\text{m}$ ] medición directa del brillo.
0.0	0.247	0.208
0.5	0.206	0.207
1.0	0.220	0.222
1.5	0.236	0.240
2.0	0.217	0.248
2.5	0.229	0.254
3.0	0.236	0.291

**Tabla 10. Comparación de los valores de  $\sigma$  obtenidos por perfilometría mecánica y a partir de mediciones directas del brillo.**

Graficando  $\sigma$  en función de la concentración obtenemos la siguiente gráfica, Figura 58.



**Figura 58. Gráfica del valor de  $\sigma$  obtenida a partir de las mediciones directas del brillo (puntos grandes) y del perfilómetro mecánico (puntos pequeños), como función de la concentración.**

En la gráfica podemos observar que los primeros tres valores de  $\sigma$ , sin considerar la muestra con puro látex, coinciden para ambos métodos. El primer punto que corresponde a la muestra con latex lo podemos despreciar, puesto que la muestra estaba bastante sucia. El problema de analizar el latex puro es que es un material muy pegajoso y que atrapa cualquier basurita. Cuando se hizo el análisis por medio del perfilómetro mecánico fue difícil encontrar zonas limpias de polvo. En resumen, podemos decir que los datos obtenidos con esta muestra no son confiables. Las últimas tres muestras parecen no coincidir tan bien como las tres anteriores, sin embargo las diferencias están en la segunda cifra significativa y la mayor diferencia es de  $0.055 \mu\text{m}$  para el punto correspondiente a la concentración del 3 %. Si hacemos referencia a los datos obtenidos a través del AFM, podemos ver que hay un gran brico de alrededor de  $0.1 \mu\text{m}$  al cambiar la escala por  $50 \mu\text{m}$ , y sin embargo aquí estamos cambiando la escala de  $2,000 \mu\text{m}$  a  $120,000 \mu\text{m}$ . Aún así podríamos decir que la estadística es pobre como para poder obtener conjeturas.

# Capítulo VI

## Conclusiones

Del análisis por medio del microscopio de fuerza atómica (AFM) de las superficies rugosas de látex con inclusiones esféricas de poliéster-estireno, se obtuvo como resultado una fuerte dependencia de los parámetros de caracterización  $\sigma$  (desviación cuadrática media) y  $\lambda_c$  (longitud de correlación), con el área analizada. Lo anterior sugiere que la superficie de látex tiene una estructura fractal (en el sentido que se ha venido usando en los capítulos anteriores, cap. I, cap. IV y cap. V), es decir, la superficie rugosa está compuesta por la superposición de ondulaciones de tamaños diferentes.

Ya que la caracterización estadística por medio de parámetros como  $\sigma$  y  $\lambda_c$  de una superficie rugosa fractal no es posible, dada su dependencia con el tamaño de muestra analizada, entonces se caracterizó de forma alternativa a las muestras de látex por medio del índice fractal, el cual está relacionado con la dimensión fractal.

Las superficies rugosas reales no pueden presentar una estructura fractal a cualquier escala, lo que debe haber un intervalo de distancias en donde tengamos estructura fractal. A dicho intervalo de distancias es a lo que se le llama región de fractalidad. De modo que, dentro de la región de fractalidad, los parámetros  $\sigma$  y  $\lambda_c$  crecerán conforme se aumenta la longitud analizada. Una vez que analizamos una longitud mayor que la región de fractalidad, los valores para los parámetros de  $\sigma$  y  $\lambda_c$  no cambiarán.

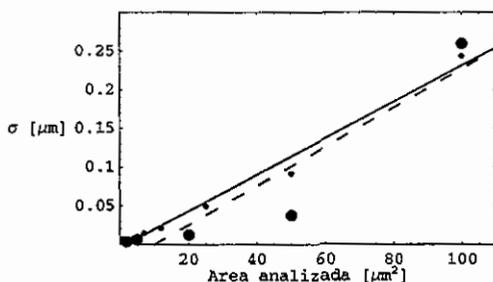
Asociando una longitud a las ondulaciones presentes en la muestra, e identificando cada longitud con una frecuencia, (pasando al espacio de Fourier), podemos decir que la región de fractalidad está acotada por una frecuencia mínima y una frecuencia máxima. La frecuencia máxima está relacionada con las ondulaciones más pequeñas que podemos encontrar en la muestra, y en general, estaría limitada por la estructura discreta de la materia. La frecuencia mínima estaría dada por el tamaño de la muestra analizada, y en el caso particular de las superficies de látex, esperamos no ver ondulaciones a distancias del orden de 1 centímetro, pues las podríamos ver a simple vista.

Con estas ideas en mente, se estimó el valor de  $\sigma$  de las superficies de látex a partir de mediciones directas de brillo en transmisión. El área que se iluminó fue de aproximadamente 1.2 centímetros de diámetro, un tamaño al cual ya esperamos estar fuera de la región de fractalidad. El valor obtenido de  $\sigma$  se comparó con el valor de  $\sigma$  obtenido a partir del análisis de perfiles de 2,000 micras,

por medio del perfilómetro mecánico, y se observó que la diferencia era pequeña, comparada con las diferencias encontradas en el análisis de AFM. Se calculó el brillo predicho por la teoría escalar de Schott para el valor de  $\sigma$  obtenido a partir de mediciones directas de brillo y también para  $\sigma$  obtenido del análisis de perfilometría mecánica. Se encontró que la mayor diferencia en brillo es del 10% para una longitud de correlación lateral de 30 micras. De modo que podríamos tomar el valor de  $\sigma$  como un parámetro de caracterización estadística. A continuación se discute con más detalle las conclusiones.

### ***Fractalidad de las superficies de látex.***

Del análisis estadístico realizado por medio de AFM, se observó que, conforme se incrementa el área analizada, los valores para los parámetros estadísticos,  $\sigma$  y  $\lambda_c$ , también se incrementan. En el análisis de la serie 3 fue más evidente la fuerte dependencia de los valores de los parámetros de caracterización con el tamaño del área analizada. En la siguiente gráfica, Figura 41, hemos graficado el valor de  $\sigma$  en función del área analizada.



**Figura 41. Gráfica del valor  $\sigma$  como función del área analizada para las muestras de la serie 3. La línea continua representa un ajuste lineal de los puntos pequeños, que representan los datos de 10% de concentración. La línea entrecortada es un ajuste lineal a los puntos grandes, que representan los datos de 20% de concentración.**

En la gráfica del valor de la longitud de correlación lateral,  $\lambda_c$ , en función de la concentración también se aprecia la dependencia de  $\lambda_c$  en el área analizada, (ver Figura 42).

En las Figuras 41 y 42, los puntos pequeños representan los valores de  $\sigma$  del análisis hecho de la muestra al 10% de concentración, en peso o en volumen (en seco), de esferas de políéster-stireno en látex, y los puntos grandes a la muestra al 20% de concentración.

Del análisis por medio de perfilometría mecánica de perfiles de longitud de 2,000  $\mu\text{m}$  de las muestras con el mismo látex que se analizó con AFM, sólo que a una menor concentración de esferas de políéster-estireno, se obtuvo un valor para  $\sigma$  parecido al obtenido para el área más grande, (100  $\mu\text{m}$  x 100  $\mu\text{m}$ ), analizada con el AFM, (ver tabla 11). Sin embargo, todavía se alcanzan a

eciar grandes ondulaciones en los perfiles obtenidos por perfilometría mecánica, (del orden de  $100 \mu\text{m}$ ), lo que indica que todavía tenemos grandes longitudes en la muestra, del orden de 2 metros, (ver Figura 53).

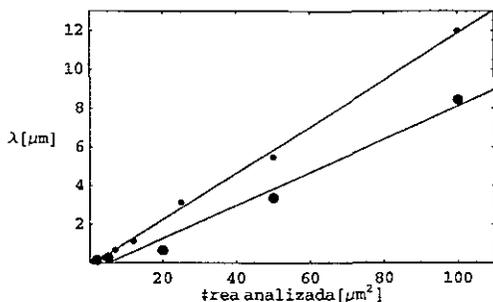
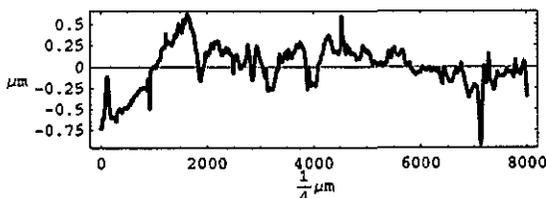


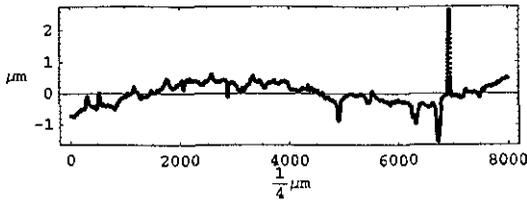
Figura 42. Gráfica del valor  $\lambda_c$  como función del área analizada para las muestras de la serie 3. La línea recta representa un ajuste lineal de los datos. Los puntos pequeños representan a los datos al 10% de concentración y los puntos grandes a los datos al 20% de concentración.

Concentración de esferas de poliéster-estireno en látex	0%	0.5%	1%	1.5%	2%	2.5%	3%
$\sigma$ ( $\mu\text{m}$ )	0.247	0.206	0.220	0.236	0.217	0.229	0.236

Tabla 11. Valores de  $\sigma$  obtenidos por perfilometría mecánica de las superficies rugosas. El valor de  $\sigma$  obtenido del análisis por AFM para una muestra de  $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ , al 10% de concentración de esferas de poliéster-estireno, fue de  $0.244 \mu\text{m}$ .

Las muestras analizadas por medio del AFM tenían concentraciones del 10% y del 20%, en volumen o en peso (en seco), de esferas de poliéster-estireno en látex, mientras que las muestras analizadas con el perfilómetro mecánico estaban a concentraciones desde 0% hasta 3%, en peso (en seco), de esferas en látex. Con esto podríamos explicar el que algunos valores de  $\sigma$  para perfiles de  $100 \mu\text{m}$  queden por debajo del valor de  $\sigma$  de las muestras analizadas por AFM.

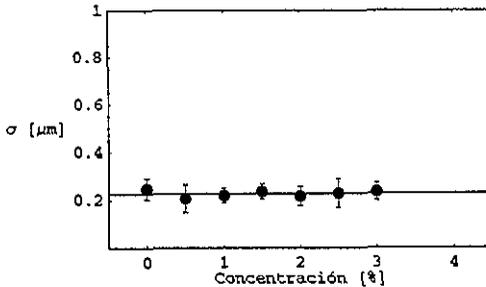




**Figura 53. Perfiles unidimensionales de 2,000 micras de longitud.  
Los perfiles corresponden a muestras aplicadas sobre vidrio.**

Lo anterior en conjunto sugiere que la superficie de látex tiene un comportamiento fractal, es decir, que conforme aumentamos el área o la longitud analizada, permitimos que ondulaciones mayores aparezcan en nuestro análisis, incrementándose el valor de los parámetros de caracterización  $\sigma$  y  $\lambda_c$ . Evidentemente, dado que tenemos una estructura discreta a escalas muy pequeñas, y a que podemos tener grandes ondulaciones (del orden de centímetros) en la muestra, ya que las podríamos ver a simple vista, debemos tener solamente una región de fractalidad en la muestra.

Las muestras analizadas por medio del perfilómetro mecánico, fueron muestras aplicadas sobre vidrio con pequeñas concentraciones de esferas de poliéster-estireno. Sin embargo, el efecto de las esferas parece no afectar el resultado para  $\sigma$ , de modo que posiblemente estudiamos solamente el látex. Lo anterior lo podemos ver en la Figura 49.



**Figura 49. Gráfica del valor de  $\sigma$  como función de la concentración. La línea es la tendencia de los puntos. Las barras en cada punto corresponde a  $2\sigma$  de la variación encontrada de los 15 valores obtenidos de la desviación cuadrática media de las alturas.**

Al no saber hasta qué tamaño de ondulaciones se tienen en la superficie rugosa de látex, se realizaron mediciones directas del brillo para estimar el valor de  $\sigma$ , iluminando una zona lo bastante grande como para asegurarnos de que a esas dimensiones ya no puede haber grandes ondulaciones, ya que las observaríamos a simple vista.

La zona que se iluminó fue de 12 mm de diámetro y lo que se encontró es que el valor de  $\sigma$  era muy diferente al obtenido por medio del perfilómetro mecánico, (ver tabla 10), lo que indica

La longitud de  $2,000 \mu\text{m}$  está cerca de la cota máxima de la región de fractalidad, es decir, que ya hay ondulaciones mucho más grandes en la muestra.

Concentración de esferas en látex [% en peso o volumen]	$\sigma$ [ $\mu\text{m}$ ] del perfilómetro mecánico	$\sigma$ [ $\mu\text{m}$ ] medición directa del brillo.
0.0	0.247	0.208
0.5	0.206	0.207
1.0	0.220	0.222
1.5	0.236	0.240
2.0	0.217	0.248
2.5	0.229	0.254
3.0	0.236	0.291

**Tabla 10. Comparación de los valores de  $\sigma$  obtenidos por perfilometría mecánica y a partir de mediciones directas, en transmisión, del brillo.**

Los valores de  $\sigma$  obtenidos a partir de mediciones directas del brillo en transmisión, se van incrementando sistemáticamente conforme aumenta la concentración. Sin embargo, en los valores  $\sigma$  obtenidos por perfilometría mecánica no muestran un comportamiento sistemático.

Como conclusión de todo lo anterior, podemos decir que la superficie de látex presenta un comportamiento fractal con un rango de fractalidad de poco más de  $2,000 \mu\text{m}$ , para las ondulaciones más grandes, y menor a  $1 \mu\text{m}$  como límite inferior.

### **Caracterización estadística por medio del índice fractal.**

Dado el comportamiento fractal mostrado por la superficie rugosa de látex, se caracterizaron las muestras a través del índice fractal, que está relacionado con la dimensión fractal. Suponiendo un poder espectral con la forma de la ec. (44):

$$P(k) \sim \frac{1}{k^\nu}, \quad (44)$$

podemos estimar el valor de  $\nu$ . Aplicando el logaritmo natural a ambos lados de la igualdad, obtenemos:

$$\ln(P(k)) \sim -\nu \ln(k). \quad (52)$$

El poder espectral lo podemos calcular directamente a partir de los datos experimentales por medio de la ec. (26):

$$P(k) = \lim_{AM \rightarrow \infty} \frac{1}{AM \sigma^2} \left( \left| \int_{-\infty}^{\infty} h(r) e^{ik \cdot R} dr \right| \right)^2. \quad (26)$$

Se hizo una gráfica log-log del poder espectral y se ajustó una recta a los primeros datos para tener un valor para el índice fractal. Una gráfica típica de la gráfica log-log del poder espectral, así como el ajuste por mínimos cuadrados de una recta, la podemos observar en la siguiente Figura, Figura 54.

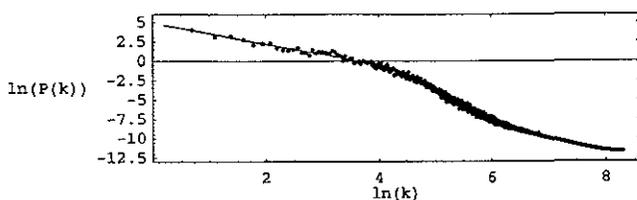


Figura 54. Gráfica log-log del poder espectral, así como la línea de ajuste por mínimos cuadrados.

El que se hayan ajustado solamente los primeros datos es debido a la forma que tiene el poder espectral, ec. (44), pues la integral del poder espectral sobre todas las frecuencias es  $\sigma^2$ , ec. (47) del cap. 1. Dada la forma de  $P(k)$ , los valores de  $k$  más pequeñas tendrán una mayor influencia en el valor de  $\sigma$ .

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(k) dk = \sigma^2. \quad (27)$$

En la Figura 55 tenemos una gráfica típica del poder espectral promedio, en donde se puede apreciar que los puntos que contribuyen son unos cuantos, que son los que tienen un valor positivo en la gráfica *log-log* del poder espectral.

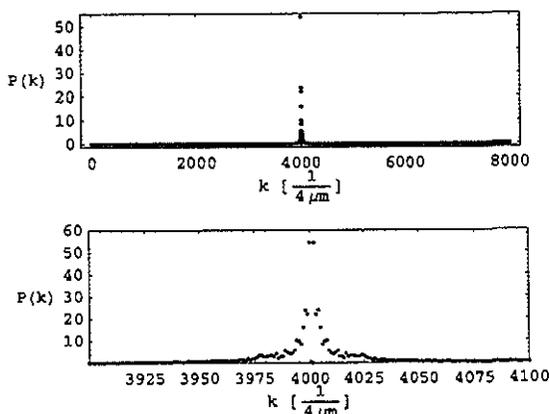


Figura 55. Gráfica típica del poder espectral promedio, y ampliación de la zona de interés, de las muestras.

Entonces, la zona en donde se hace el ajuste de la recta al poder espectral, para el cálculo del índice fractal, es aproximadamente la parte positiva de la gráfica. Los demás puntos no se toman en cuenta debido a que ya no tienen una contribución importante al poder espectral.

En la tabla 8 tenemos los resultados para el índice fractal y la dimensión fractal de las muestras analizadas.

Concentración de esferas en látex [% en peso o volumen]	Índice fractal	Dimensión fractal
0.0	1.34	1.82
0.5	1.29	1.85
1.0	1.35	1.82
1.5	1.20	1.90
2.0	1.21	1.89
2.5	1.26	1.86
3.0	1.21	1.89

**Tabla 8. Valor del índice fractal y de la dimensión fractal para cada concentración.**

Las muestras analizadas en la tabla 8 corresponden a distintas concentraciones de esferas de poliéster-estireno en látex, pero podemos ver que el valor de  $\sigma$  no difiere mucho de una concentración a otra, por lo que podríamos comparar los índices fractales pensando en que corresponden a una muestra de puro látex. Evidentemente hay un efecto de la rugosidad debida a la presencia de las esferas, pero podemos ver en la tabla 8 que los valores para los índices fractales no difieren mucho. La diferencia entre el valor más grande y más pequeño es de sólo 0.15. La diferencia máxima entre los valores de  $\sigma$  es de  $0.03 \mu\text{m}$ , (despreciamos las muestras a 0% y 3% de esferas en látex, por estar contaminadas). Por lo tanto, tenemos una caracterización estadística alternativa de la superficie de látex, a través del índice fractal o la dimensión fractal.

### ***Caracterización con $\sigma$ obtenida del perfilómetro mecánico y de mediciones directas del brillo.***

Dada la fractalidad de las muestras de látex y a que no sabíamos el rango de fractalidad, se midió el brillo directamente, en transmisión, de las superficies aplicadas sobre vidrio. El área iluminada fue de 12 mm, alrededor de seis veces la longitud analizada con el perfilómetro mecánico. A los tamaños ya no esperamos tener grandes ondulaciones, pues las veríamos a simple vista. El resultado de la estimación de  $\sigma$  por mediciones directas del brillo, en comparación con los valores de  $\sigma$  obtenidos del perfilómetro mecánico, se mostraron en la tabla 10.

Si graficamos el valor absoluto de la diferencia entre los valores de  $\sigma$  obtenidos por medio de mediciones directas del brillo y los valores de  $\sigma$  obtenidos por el perfilómetro mecánico, obtenemos la siguiente gráfica, Figura 59.

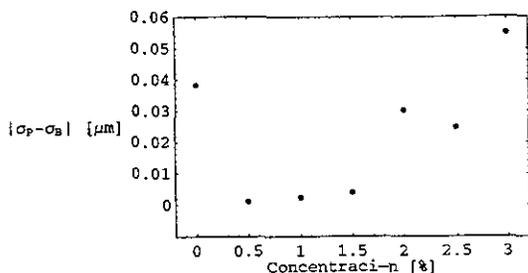


Figura 59. Gráfica del valor absoluto de los valores de  $\sigma_p$  ( $\sigma$  obtenida del perfilómetro mecánico), menos  $\sigma_B$  ( $\sigma$  obtenida por mediciones directas del brillo).

La muestra correspondiente a 0% de esferas en látex, es decir, puro látex, estaba muy sucia, por lo que podríamos no tomarla en cuenta, al igual que la muestra al 3% de esferas en látex. Tomando la siguiente diferencia mayor, que es de  $0.0302 \mu\text{m}$ , para la concentración de 2% de esferas en látex, podríamos graficar el brillo predicho por la teoría de Kirchhoff escalar como función de la longitud de correlación, tanto para  $\sigma$ , obtenida de mediciones directas del brillo, y para  $\sigma$ , obtenida del perfilómetro mecánico. La gráfica se muestra en la Figura 60.

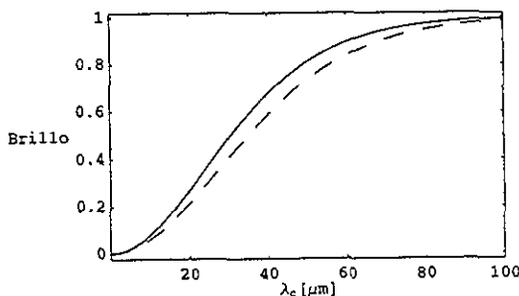


Figura 60. Gráficas del brillo predicho por la teoría de Kirchhoff escalar como función de la longitud de correlación lateral  $\lambda_c$ , para  $\sigma$  medida a partir del perfilómetro mecánico (línea continua) y de mediciones directas del brillo (línea punteada). Los valores de  $\sigma$  corresponden a la muestra al 2% de concentración de esferas en látex. Para generar estas gráficas se tomaron los siguientes valores:  $\theta_1 = 45^\circ$ ,  $(\delta\theta)_0 = 1^\circ$  y  $\lambda = 0.6 \mu\text{m}$ .

En la gráfica del brillo como función de la longitud de correlación lateral,  $\lambda_c$ , podemos observar que para  $\lambda_c$  muy grandes el brillo medido en transmisión tiende a uno, lo que significa que estaríamos midiendo la intensidad del haz incidente sin muestra.

La diferencia mayor que tenemos entre las dos gráficas del brillo predicho por la teoría escalar de Kirchhoff, corresponde a un valor aproximado de  $30 \mu\text{m}$  para  $\lambda_c$ . El valor de  $\sigma$  obtenida del perfilómetro mecánico predice un brillo del 52% de la intensidad incidente, mientras que  $\sigma$  obtenida a través de mediciones directas del brillo predice un brillo del 43%, alrededor de 9% de diferencia. En otros casos, tenemos una diferencia en brillo predicho del orden de un 9%, que todavía es un error considerable, comparado con la resolución de un perfilómetro convencional, que es capaz de distinguir cambios de grados porcentuales en el brillo. Tal vez, si analizáramos una muestra de  $4,000 \mu\text{m}$ , el error de  $\sigma$  ya no sería tan distinto al obtenido por mediciones directas del brillo, y el error sería menor.

Cabe mencionar que, para una mejor estimación de  $\sigma$  por medio de mediciones directas, en transmisión, del brillo, tendríamos que tomar en cuenta las reflexiones interiores en el vidrio, así como alguna posible reflexión en la interface látex-vidrio. Debido a estos factores, el valor para  $\sigma$  podría ser un poco menor al valor reportado aquí.

Sin duda alguna, sería conveniente el poder estudiar a las superficies a distancias intermedias entre  $2,000 \mu\text{m}$ , (longitud de los perfiles analizados con el perfilómetro mecánico) y  $12 \text{mm}$ , (radio del metro de la zona iluminada en las mediciones directas del brillo), y comparar resultados de ambos métodos.

# Apéndice A

## Teoría escalar de Kirchhoff.

El brillo que posee una superficie es una propiedad de interés en diversas áreas de la industria, como por ejemplo la industria automotriz, en la fabricación de plásticos, en la industria de pinturas, etc. El brillo está relacionado con la cantidad de luz reflejada por la superficie alrededor de la reflexión especular, y depende de la rugosidad de la superficie. Intuitivamente podemos diferenciar una superficie rugosa de una lisa a partir del brillo que observamos, sin embargo, el brillo no es una propiedad intrínseca de las superficies rugosas, ya que depende de la longitud de onda del haz que hace incidir.

La teoría de Kirchhoff, también conocida como teoría del plano tangente, es una de las teorías más utilizadas en el estudio de la dispersión de ondas por superficies rugosas. A partir de esta teoría se puede relacionar los parámetros que caracterizan a las superficies rugosas con la cantidad de luz reflejada por la superficie, es decir, el brillo.

La teoría de Kirchhoff provee una aproximación del valor del campo de la onda en la superficie dispersora. Cualquier punto de la superficie es tratado como si fuera parte de un plano infinito paralelo a la tangente en ese punto. Por lo anterior es por lo que se le llama también teoría del plano tangente. Entonces, la teoría es exacta para una superficie perfectamente plana e infinita, pero es aproximada para una superficie rugosa.

La aproximación de Kirchhoff se utiliza conjuntamente con una ecuación integral para predecir la forma del campo a una cierta distancia de la superficie dispersora, en términos del valor del campo en la superficie. La forma de la ecuación integral depende de la naturaleza de la onda a dispersar, es decir, si es acústica, elástica, electromagnética, etc. Para el caso de la dispersión de una onda acústica se hace uso de la teoría *escalar* de Kirchhoff, mientras que si el campo es electromagnético entonces se utiliza la versión *vectorial* de la teoría de Kirchhoff, en donde se introduce la polarización de la onda. En el caso de ondas electromagnéticas también se puede utilizar una versión escalar en donde el valor de la variable representa la intensidad del campo, y desaparece la información de la polarización.

## ducción de la ecuación del brillo.

Una forma de medir el brillo experimentalmente, que cumple con la norma ASTM D523-89 es comparar la medición del brillo especular de una superficie rugosa con el brillo de un patrón de referencia (superficie plana) a un cierto ángulo. La reflectancia especular relativa por ángulo sólido definida de la siguiente forma [18]:

$$\rho(\Omega) = \left( \frac{1}{P_N} \right) \int_{\Omega_1}^{\Omega_1 + \Omega_D} \left( \frac{dP}{d\Omega} \right) d\Omega, \quad (A-1)$$

de  $dP/d\Omega$  es la potencia dispersada por la superficie por ángulo sólido,  $\Omega_D$  es el ángulo sólido definido por el detector y el subíndice 1 se refiere a la dirección especular.  $P_N$  es la potencia total dispersada por la superficie plana de referencia, medida con el mismo sistema óptico de recolección de luz, que está dado por la siguiente expresión:

$$P_N = \int_{\Omega_1}^{\Omega_1 + \Omega_D} \left( \frac{dP_0}{d\Omega} \right) d\Omega, \quad (A-2)$$

de  $dP_0/d\Omega$  es la potencia dispersada por la superficie plana de referencia, por ángulo sólido. En el cálculo de  $dP/d\Omega$  es donde se hace uso de la teoría escalar de Kirchhoff. El campo dispersado lo podemos separar en dos contribuciones: la parte coherente y la parte difusa. La parte coherente está relacionada con la dispersión especular y la difusa se relaciona con la dispersión fuera de la región especular.

La amplitud promedio del campo coherente  $\langle E_c \rangle$  está dado por la siguiente expresión: [3]

$$\langle E_c \rangle = \frac{|r|}{|r_0|} \chi(kC) E_{ref}, \quad (A-3)$$

de  $E_{ref}$  es la amplitud del campo dispersado por la superficie de referencia,  $k$  es la magnitud del vector de onda del haz incidente.  $|r^2|$  es la reflectancia promedio en la dirección especular de la superficie rugosa y  $|r_0|^2$  es el promedio de la reflectancia de la superficie de referencia, ambas cantidades se calculan a partir de las fórmulas usuales de Fresnel. La función  $\chi$  es la transformada de Fourier de la función de probabilidad de las alturas  $p(h)$ :

$$\chi = \int_{-\infty}^{\infty} p(h) e^{i s h} d h. \quad (A-4)$$

La constante  $C$  está definida de la siguiente forma

$$C = -(\cos \theta_1 + \cos \theta_2), \quad (A-5)$$

de  $\theta_1$  y  $\theta_2$  son el ángulo de incidencia y de reflexión de la luz respecto a la normal de la superficie (ver Figura A-1).

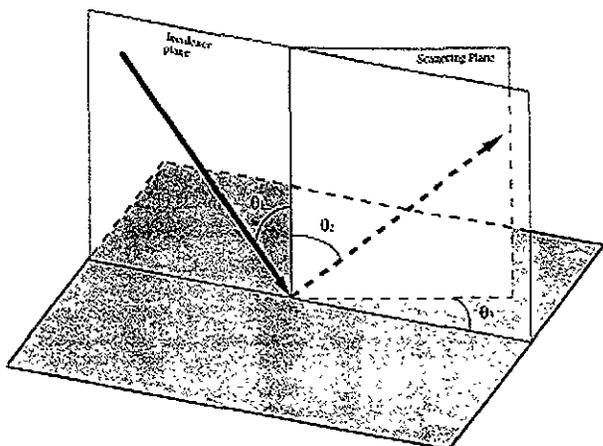


Figura A-1. Geometría de la dispersión de una onda plana.

Entonces, la contribución coherente al poder dispersado por ángulo sólido se puede escribir como:

$$\left(\frac{dP}{d\Omega}\right)^{(c)} = \left(\frac{|r|}{|r_0|} |\chi(kC)|\right)^2 \left(\frac{dP_0}{d\Omega}\right). \quad (A-6)$$

El poder dispersado en forma difusa por ángulo sólido está dado, en unidades cgs, por la siguiente expresión [18]:

$$\left(\frac{dP}{d\Omega}\right)^{(d)} = \frac{c}{4\pi} |r|^2 \frac{k^2 F^2 A_M}{2\pi} \left\{ \int_0^\infty J_0(kR\sqrt{A^2+B^2}) \chi_2[(kC, -kC, k)] - (|\chi(kC)|)^2 R dR \right\}, \quad (A-7)$$

donde  $A_M$  es el área iluminada en la superficie por la fuente de luz,  $c$  es la velocidad de la luz en vacío y  $J_0$  es la función de Bessel de orden cero. Las constantes A, B y F están definidas como sigue:

$$\begin{aligned} A &= \text{sen } \theta_1 - \text{sen } \theta_2 \cos \theta_3, \\ B &= -\text{sen } \theta_2 \text{sen } \theta_3, \\ F &= \frac{1 + \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \text{sen } \theta_1 \text{sen } \theta_2 \cos \theta_3}{\cos \theta_1 + \cos \theta_2}. \end{aligned} \quad (A-8)$$

El ángulo  $\theta_3$  es el ángulo del campo dispersado con respecto al plano de incidencia (ver figura A-1) y  $\chi_2$  es la función característica en dos dimensiones, definida como sigue:

$$\chi(s_1, s_2, R) = \int_0^\infty \int_0^\infty p(h_1, h_2, R) e^{i(s_1 h_1 + s_2 h_2)} d h_1 d h_2, \quad (A-9)$$

de  $p(h_1, h_2, \mathbf{R}) dh_1 dh_2$  es la probabilidad de que dos puntos separados por el vector  $\mathbf{R}$  tengan ras entre  $h_1$  y  $h_1 + dh_1$ , y entre  $h_2$  y  $h_2 + dh_2$ . Si se supone que la superficie tiene la propiedad de isotrópica, estacionaria y que posee una distribución de alturas Gaussiana entonces  $\chi_2$  tomará la siguiente forma:

$$\chi_2[k C, -k C, \mathbf{R}] = e^{-g(1-C(\mathbf{R}))}. \quad (A-10)$$

El valor de  $g$  está dada por la siguiente expresión, así como la función  $C(\mathbf{R})$ , que es la función de correlación:

$$g = k^2 \sigma^2 (\cos \theta_1 + \cos \theta_2)^2, \quad (A-11)$$

$$C(\mathbf{R}) = \frac{\langle h(\mathbf{r}) h(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \rangle_s}{\sigma^2}.$$

Reescribiendo la ecuación para la potencia dispersada en forma difusa tenemos que [18]:

$$\left(\frac{dP}{d\Omega}\right)^{(d)} = \frac{c}{4\pi} (|r_0|)^2 \frac{k^2 F^2 A_M}{2\pi} e^{-g} \left\{ \int_0^\infty J_0(kR\sqrt{A^2+B^2}) e^{gC(\mathbf{R})-1} R dR \right\}. \quad (A-12)$$

Para una superficie plana, la potencia dispersada por ángulo sólido para una zona iluminada rectangular de lados  $2X$  y  $2Y$  está dada por:

$$\left(\frac{dP_0}{d\Omega}\right) = \frac{c}{4\pi} (|r_0|)^2 \frac{k^2 A_M^2}{16\pi^2} (\cos \theta_1 + \cos \theta_2)^2 \text{sinc}^2(kAX) \text{sinc}^2(kBY), \quad (A-13)$$

donde  $A_M = 4XY$  y  $\text{sinc } x = \text{sen } x / x$ .

La potencial total dispersada por una superficie plana se considera que proviene únicamente en la dirección especular, es decir,  $\theta_1 = \theta_2$  y  $\theta_3 = 0$ . En este caso  $P_N$  está dado por la siguiente expresión:

$$P_N = \frac{c}{4\pi} (|r_0|)^2 \frac{A_M^2}{\lambda^2} \cos^2 \theta_1 \Omega_D, \quad (A-14)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente.

Como resultado final, se obtiene la siguiente expresión para el brillo, tomando en cuenta la parte coherente y la difusa del haz dispersado por una superficie rugosa [18]:

$$\text{Brillo} = \left(\frac{|r|}{|r_0|}\right)^2 e^{-g} + \left\{ \frac{k^2}{2\pi \cos \theta_1} \int_{\Omega_1}^{\Omega_1 + \Omega_0} \left( e^{-g} F^2 \int_0^\infty J_0(kR\sqrt{A^2+B^2}) e^{gC(\mathbf{R})-1} R dR \right) \right\}. \quad (A-15)$$

En la expresión A-14 para la normalización, corresponde a tomar un detector muy pequeño ( $\Omega_D$ ). Dado que la mayoría de los medidores de brillo tienen un ángulo colector de luz grande, el factor de normalización debería ser el siguiente: [18]

$$F_N = \frac{c}{4\pi} (|r_0|)^2 A_M \cos \theta_1 D(\Omega_D). \quad (A-16)$$

Considerando únicamente funciones de correlación de la forma  $C(R/\lambda_c)$ , donde sólo aparece la longitud de correlación característica  $\lambda_c$ , y dado que la región angular de integración es pequeña, pueden introducir las siguientes aproximaciones al segundo sumando de la ec. (A-15):

a) El factor  $F^2 \exp(-g)$  se puede escribir a primer orden en términos de  $\delta\theta = \theta_2 - \theta_1$  como se ve:

$$F^2 e^{-g} = e^{-g_s} \cos^2 \theta_1 [1 + (g_s - 1) \tan \theta_1 \delta\theta + \dots], \quad (A-17)$$

donde  $g_s$  está dado por:

$$g_s = \frac{16\pi^2}{\lambda^2} \sigma^2 \cos^2 \theta_1. \quad (A-18)$$

El ángulo  $\theta_3$  será del mismo orden de  $\delta\theta$ , excepto para el caso de incidencia normal, y su contribución será solamente de segundo orden en la ec. (A-16).

b) El argumento de la función de Bessel se puede expandir en serie de potencias de  $\delta\theta$  y  $\theta_3$ , y podemos aproximar como:

$$kR \sqrt{A^2 + B^2} \approx kR \sqrt{(\delta\theta)^2 \cos^2 \theta_1 + \theta_3^2 \sin^2 \theta_1}. \quad (A-19)$$

c) Aproximando el elemento de ángulo sólido, al primer orden en  $\delta\theta$ , obtenemos:

$$d\Omega \approx \sin \theta_1 d\theta_3 d(\delta\theta). \quad (A-20)$$

Introduciendo las tres aproximaciones anteriores en el segundo sumando de la ec. (A-14) y realizando el siguiente cambio de variable:

$$\alpha = k L_c \cos \theta_1 \delta\theta, \quad (A-21)$$

$$\beta = k L_c \sin \theta_1 \theta_3,$$

donde  $\lambda_c$  es la longitud de correlación de la superficie rugosa, la contribución al brillo difuso queda crítica como sigue [18]:

$$\rho^{(d)} = \frac{2}{\pi} \left( \frac{|r|}{|r_0|} \right)^2 e^{-g_s} \int_0^{Y_D} \int_0^{Y_D \cos \theta_1} \left( \int_0^\infty J_0(\sqrt{\alpha^2 + \beta^2} x) e^{g_s C(x)-1} x dx \right) d\alpha d\beta, \quad (A-22)$$

donde

$$Y_D \approx k L_c |(\delta\theta)_D|, \quad (A-23)$$

donde  $(\delta\theta)_D$  es la mitad del ángulo sólido que presenta el detector.

En la teoría de dispersión de una onda por una superficie rugosa es común considerar a la función de correlación como gaussiana [3,16],  $C(R) = \exp(-R/\lambda_c)^2$ , por lo que si se supone que la función tiene dicha forma y utilizando el hecho siguiente [18]:

$$\int_0^{\infty} J_0(yx) e^{-nx^2} x dx = \frac{1}{2n} e^{-y^2/4n}, \quad (A-24)$$

se obtiene finalmente una expresión para el brillo que depende de cinco parámetros: la longitud de onda del haz incidente  $\lambda$ , la desviación cuadrática media de las alturas ( $\sigma$ ), la longitud de correlación  $\lambda_c$ , el ángulo de incidencia de la radiación  $\theta_1$  y la mitad del ángulo sólido que presenta el detector ( $\theta_D$ ).

$$\text{Brillo} = \left( \frac{|r|}{|r_0|} \right)^2 e^{-\varepsilon} \left\{ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{g_s^n}{n!} \left[ \operatorname{erf} \left( \frac{Y_D \cos \theta_1}{2\sqrt{n}} \right) \operatorname{erf} \left( \frac{Y_D}{2\sqrt{n}} \right) \right] \right\}. \quad (A-25)$$

Experimentalmente se ha encontrado que no todas las superficies quedan descritas suponiendo funciones de correlación gaussianas, y que en algunos casos un ajuste exponencial es más adecuado [2,11]. Si suponemos una función de correlación exponencial,  $C(R) = \exp(-R/\lambda_c)$ , y utilizando el siguiente resultado [18]:

$$\int_0^{\infty} J_0(yx) e^{-nx} x dx = \frac{n}{(n^2 + y^2)^{3/2}}, \quad (A-26)$$

obtenemos la siguiente ecuación para el brillo:

$$\text{Brillo} = \left( \frac{|r|}{|r_0|} \right)^2 e^{-\varepsilon} \left\{ 1 + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{g_s^n}{n!} \left[ \arctan \left( \frac{Y_D \cos \theta_1}{n\sqrt{n^2 + Y_D^2(1 + \cos^2 \theta_1)}} \right) \right] \right\}. \quad (A-27)$$

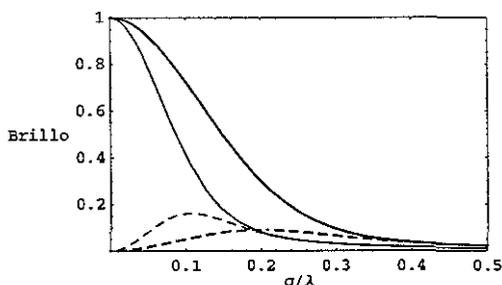
La ecuación del brillo con función de correlación exponencial depende de los mismos cinco parámetros que el brillo con función de correlación gaussiana.

En resumen, para determinar el brillo de una superficie rugosa es entonces necesario conocer el valor de  $\sigma$  y de  $\lambda_c$ , que se obtienen a partir del análisis de las superficies rugosas. Las otras tres variables de las que depende el brillo son: la mitad del ángulo sólido que presenta el detector, la longitud de onda del haz incidente y el ángulo de incidencia, variables que se obtienen directamente del diseño del experimento del cual se determina el brillo.

Para llegar a las ecuaciones para el brillo se han hecho varias suposiciones que se deben tener en mente. Se ha supuesto lo siguiente: el haz incidente es una onda plana y monocromática, la superficie rugosa no tiene gradientes infinitos, es decir, que no hay puntos en los cuales no se puedan definir la tangente en dicho punto, el brillo predicho por la ecuación debe ser para el campo difractivo. También se ha supuesto que la superficie posee una función de distribución de alturas gaussiana, así como una función de correlación gaussiana (o exponencial). En la aproximación del campo difractivo sobre la superficie se supone que el coeficiente de reflexión es constante en todos los puntos de la

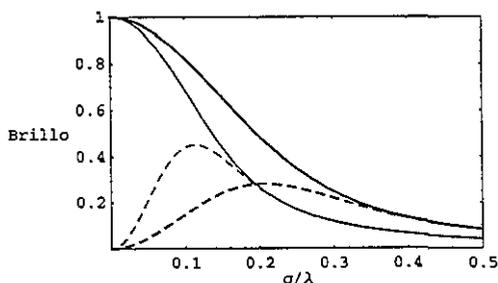
superficie, y también se supone que las dimensiones de la superficie son muchos mayores que la longitud de onda del haz incidente y también deben de ser mucho mayores que la longitud de correlación, (análisis de superficies simuladas por computadoras, limitan el tamaño de la muestra a no más de 50 veces la longitud de correlación [1]). La muestra se considera también isotrópica.

Para tener una idea de cómo depende el brillo de los parámetros de caracterización de las superficies rugosas, a continuación tenemos gráficas del brillo, suponiendo una función de correlación gaussiana, como función de  $\sigma/\lambda$ , tomando diferentes valores de  $\lambda_c/\lambda$ , (donde  $\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente), para  $(\delta\theta)_D$  y  $\theta_i$ . En la Figura A-2 tenemos la gráfica del brillo (líneas continuas) en función de  $\sigma/\lambda$ , para  $\lambda_c/\lambda = 10$ ,  $(\delta\theta)_D = 1^\circ$  y  $\theta_i = 20^\circ$  y  $60^\circ$ , (línea delgada y gruesa, respectivamente), así como también la contribución difusa al brillo (líneas entrecortadas).



**Figura A-2.** Gráfica del brillo y su contribución difusa, suponiendo una función de correlación gaussiana, en función de  $\sigma/\lambda$ , tomando  $(\delta\theta)_D = 1^\circ$  y  $\lambda_c/\lambda = 10$ . La línea delgada corresponde a un ángulo de incidencia de  $\theta_i = 20^\circ$ , y la línea gruesa corresponde a un ángulo de incidencia de  $\theta_i = 60^\circ$ .

Podemos apreciar que entre mayor es  $\sigma$  el brillo de la superficie es menor, y a partir de un cierto valor de  $\sigma$ , prácticamente toda la contribución al brillo es difusa. Si modificamos el valor de  $\lambda_c/\lambda$  tendremos la siguiente gráfica, Figura A-3:



**Figura A-3.** Gráfica del brillo y su contribución difusa, suponiendo una función de correlación gaussiana, en función de  $\sigma/\lambda$ , tomando  $(\delta\theta)_D = 1^\circ$  y  $\lambda_c/\lambda = 40$ . La línea delgada corresponde a un ángulo de incidencia de  $\theta_i = 20^\circ$ , y la línea gruesa corresponde a un ángulo de incidencia de  $\theta_i = 60^\circ$ .

A partir de las Figuras anteriores podemos observar que la contribución difusa, al brillo aumenta a medida que aumenta la longitud de correlación, y a partir de un cierto valor de  $\sigma$ , dependiendo del ángulo de incidencia y de la mitad del ángulo sólido que presenta el detector, el brillo está puesto únicamente de la parte difusa.

Para tener una mejor idea de cómo depende el brillo de los parámetro de caracterización de superficies rugosas, y no de parámetros que dependen del arreglo experimental, a continuación vamos la gráfica del brillo en tres dimensiones en función de  $\sigma$  y de  $\lambda_c$ , tomando diferentes valores de  $(\delta\theta)_D = 1^\circ, 3^\circ$  y  $5^\circ$ , para un ángulo de incidencia de  $\theta_i = 20^\circ$  y una longitud del haz incidente de  $1 \mu\text{m}$ .

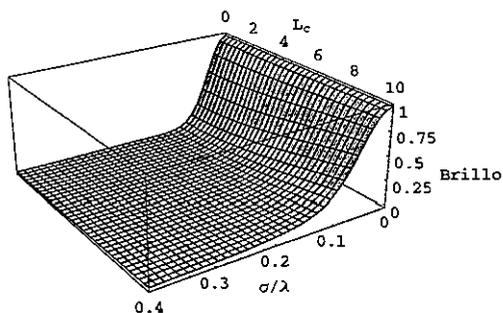


Figura A-4. Gráfica en brillo como función de  $\sigma$  y  $\lambda_c$ , tomando el valor del ángulo de incidencia como  $20^\circ$ , el valor de  $(\delta\theta)_D$  como  $1^\circ$  y  $\lambda = 0.6$ .

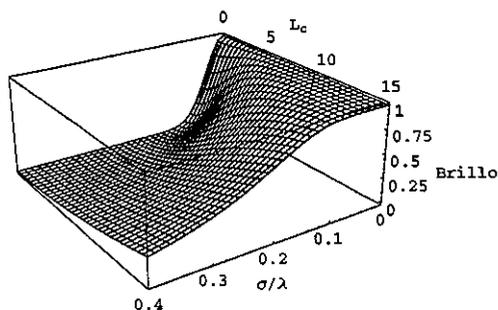
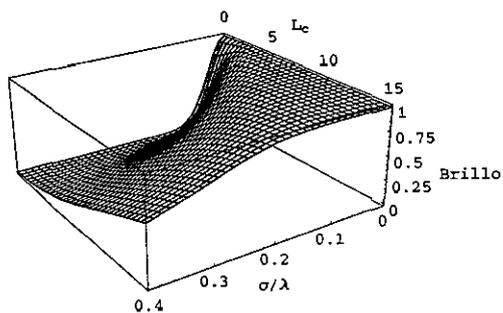


Figura A-5. Gráfica en brillo como función de  $\sigma$  y  $\lambda_c$ , tomando el valor del ángulo de incidencia como  $20^\circ$ , el valor de  $(\delta\theta)_D$  como  $3^\circ$  y  $\lambda = 0.6$ .



**Figura A-6. Gráfica en brillo como función de  $\sigma$  y  $\lambda_c$ , tomando el valor del ángulo de incidencia como  $20^\circ$ , el valor de  $(\delta\theta)_D$  como  $5^\circ$  y  $\lambda = 0.6$ .**

En las gráficas anteriores se puede apreciar que si el valor de  $\sigma$  de una superficie es lo suficientemente grande la curva que describe el brillo no cambiará mucho al hacer una pequeña variación en la longitud de correlación. El efecto es más evidente si la mitad del ángulo sólido que senta el detector es pequeño, ( $(\delta\theta)_D \sim 1^\circ$  ó  $2^\circ$ ), que generalmente es el caso para los medidores de brillo estandar [18], lo que se traduce en una poca sensibilidad al valor de  $\lambda_c$ .

# Apéndice B

En este apéndice se tratarán diversos temas relacionados con el análisis estadístico de superficies rugosas. En el primer tema se trata con detalle la caracterización estadística de perfiles rugosos (una dimensión) y las diferencias en el análisis de superficies rugosas (dos dimensiones). Como un ejemplo del cálculo de la función de correlación en dos dimensiones se presenta el análisis de una superficie periódica. En el segundo tema se compara la forma del cálculo de la función de correlación directamente a partir de la definición, con el cálculo a través de la transformada rápida de Fourier. En el último tema se discute en detalle el ajuste de la función de correlación de la cual se obtiene el valor de la longitud de correlación. En la práctica, la función de correlación se ajusta con una función gaussiana, y aunque el ajuste no es bueno, el valor que se obtiene para la longitud de correlación es prácticamente el mismo que si se hace el ajuste con la familia de funciones de Hoenders, que ajusta considerablemente mejor a los datos.

## Diferencia en el análisis de un perfil y una superficie rugosa.

Los parámetros que se utilizan usualmente en la caracterización estadística de superficies rugosas son el valor de la desviación estándar de las alturas ( $\sigma$ ) y el valor de la longitud de correlación lateral de las alturas ( $\lambda_c$ ). Generalmente se supone una función de distribución de alturas gaussiana, así como una función de correlación gaussiana, de la cual se obtiene la longitud de correlación (ver el tercer tema). Estos parámetros no son los únicos con los que se puede caracterizar las superficies rugosas, como se discutió en el cap. 1, pero son los más usuales y son los que aparecen en la teoría escalar de Kirchhoff.

## Análisis de un perfil rugoso.

El valor de la desviación estándar se puede calcular fácilmente a partir de la siguiente ecuación:

$$\sigma^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (h_i - \mu)^2, \quad (B-1)$$

donde  $h_i$  es el valor de las alturas del perfil,  $n$  es el número de datos que conforman el perfil y  $\mu$  es su media. Para el cálculo de la longitud de correlación primero debemos calcular la función de correlación. La forma en como se calcula la función de correlación  $C(R)$  es la siguiente:

$$C(R) = (1 / \sigma^2 \sqrt{n}) (\text{FFT}^{-1} [ (\text{Abs}(\text{FFT}[h(r)]) )^2 ] ), \quad (B-2)$$

donde FFT es la transformada rápida de Fourier. La diferencia entre la transformada de Fourier (FT) y la transformada rápida de Fourier (FFT) es el algoritmo, pues la forma del cálculo se simplifica al considerar la discretización. La función  $h(r)$  representa las alturas de la superficie rugosa.

La forma de calcular la función de correlación por medio de la transformada rápida de Fourier toma menos tiempo y arroja los mismos resultados que si se hiciera el cálculo directamente a partir de la definición, (ver segundo tema).

Como ejemplo de lo anterior calcularemos el valor de la desviación estándar  $\sigma$  y la función de correlación de un perfil rugoso real obtenido a partir de un perfilómetro mecánico (Figura B-1):

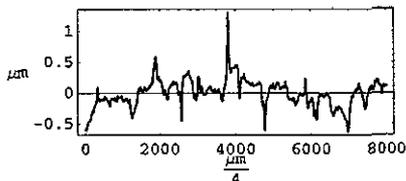


Figura B-1. Perfil real obtenido por perfilometría mecánica, con una longitud de  $2,000 \mu\text{m}$ .

El perfil tiene una longitud de 8,000 alturas (que corresponden a  $2,000 \mu\text{m}$ ). La media es  $-8.46 \times 10^{-17} \mu\text{m}$  y el valor de  $\sigma$  es  $0.224 \mu\text{m}$ . Para calcular la función de correlación utilizamos la FFT en una dimensión definida de la siguiente forma:

$$\text{FFT}(u_1, u_2, \dots, u_n) = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{r=1}^n u_r e^{2\pi i(r-1)(s-1)/n} = (v_1, v_2, \dots, v_n), \quad (B-3)$$

donde  $u_r$  son los valores de las alturas,  $s$  es la variable en el espacio de Fourier y  $n$  es el número total de datos. La transformada inversa de las alturas,  $v_s$ , está dada por la siguiente ecuación:

$$\text{FFT}^{-1}(v_1, v_2, \dots, v_n) = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{s=1}^n v_s e^{-2\pi i(r-1)(s-1)/n} = (u_1, u_2, \dots, u_n). \quad (B-4)$$

Entonces, la función  $C(R)$  calculada a partir de la ec. (B-2), utilizando las convenciones de las ecs. (B-3) y (B-4), tiene la siguiente forma, (Figura B-2).

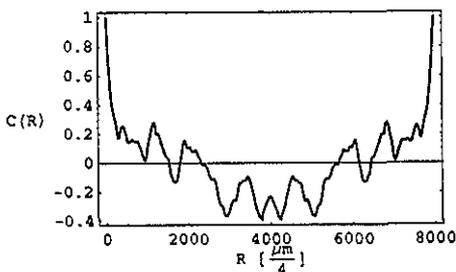


Figura B-2. Gráfica de la función de correlación de un perfil real obtenido por perfilometría mecánica.

Podemos observar que la función que obtenemos es simétrica, es decir, que la información que obtenemos de los primeros 4,000 datos es la misma que de los últimos 4,000 datos. Lo anterior se debe a que se utiliza una condición a la frontera cíclica para el cálculo de la función de correlación, (ver segundo tema).

Dado que entre mayor es el valor de R, la estadística con que se calcula la función de correlación es más pobre (ver segundo tema), solamente los primeros valores de R se pueden considerar como representativos (a lo más de un décimo de la longitud total [13]). Considerando solamente los primeros 1,000 datos tenemos la gráfica siguiente, Figura B-3:

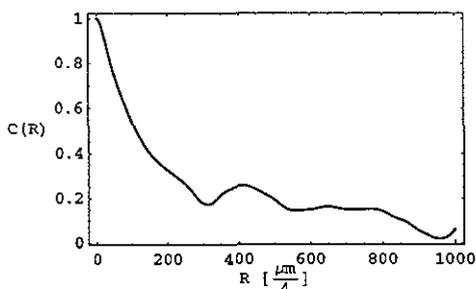


Figura B-3. Gráfica de los primeros 1,000 valores de la función de correlación.

En la gráfica de la función de correlación podemos observar que se cumple la condición de que  $C(0) = 1$ . También podemos observar que solamente para los primeros valores de R la función es bien comportada, y después comienza a tener ondulaciones. Para el cálculo de la longitud de correlación hacemos el ajuste de los primeros 50 valores de R con la siguiente curva gaussiana:

$$C(R) = e^{-(R/\lambda_c)^2}. \tag{17}$$

Los valores de los primeros 50 datos y el ajuste de la función de correlación gaussiana, se muestran en la siguiente gráfica, Figura B-4:

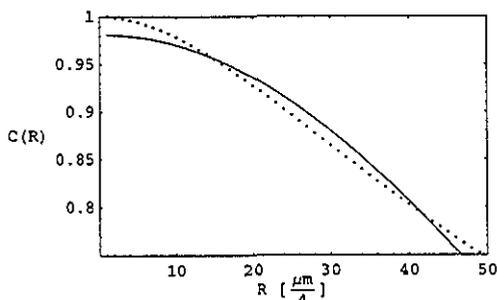


Figura B-4. Ajuste de una función de correlación gaussiana (línea continua) a la función de correlación obtenida del perfil real (puntos).

Del ajuste obtenemos un valor de la longitud de correlación de  $22 \mu\text{m}$ .

Dado que usualmente en el análisis estadístico de superficies rugosas se supone una función de distribución de alturas gaussiana, podemos graficar un histograma de alturas para observar la forma que tiene. También podemos superponer la gráfica de una gaussiana para una mejor comparación, (Figura B-5).

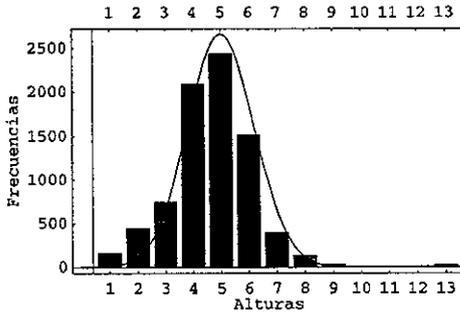


Figura B-5. Histograma de alturas de un perfil real obtenido por medio de un perfilómetro mecánico y la superposición de una gráfica gaussiana (línea continua).

### Análisis de una superficie rugosa.

El análisis estadístico de las superficies rugosas es más complicado que el análisis de un perfil rugoso, dada la dimensión extra adicional. La complicación aparece en el cálculo de la función de correlación, pues el cálculo de la desviación estándar de las alturas se calcula de forma análoga a partir de la ecuación B-1. La forma en como se calcula  $\sigma$  es suponiendo que todas las alturas de la imagen forman parte de un perfil unidimensional muy largo.

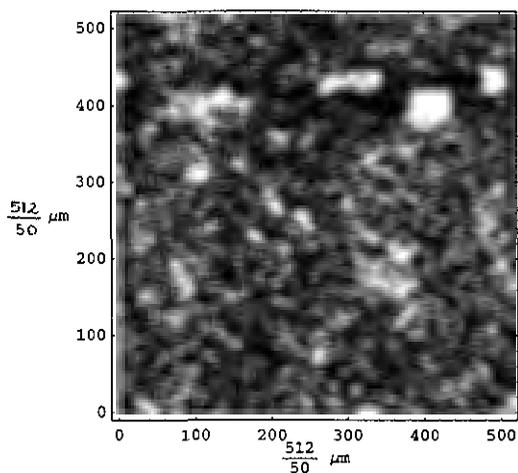
En general la función de correlación depende del vector  $\mathbf{R}$  y del vector  $\mathbf{r}$  de la siguiente manera:

$$C(\mathbf{R}) = (1/\sigma^2) \langle h(\mathbf{r}) h(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \rangle_s, \tag{11}$$

donde  $h(\mathbf{r})$  son las alturas de la superficie y el símbolo  $\langle \dots \rangle_s$  representa el valor promedio del producto de la altura en el punto  $\mathbf{r}$  con la altura en el punto desplazado  $\mathbf{r} + \mathbf{R}$ . El que dependa de  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{R}$  significa que la función de correlación depende de la dirección y la magnitud de los vectores  $\mathbf{R}$  y  $\mathbf{r}$ . Si suponemos que la superficie tiene propiedades como isotropía y ergodicidad, entonces podemos reemplazar los vectores por sus magnitudes. Si una superficie no presentara isotropía entonces tendríamos en general muchas longitudes de correlación dependiendo de la dirección.

Como un ejemplo del análisis de una superficie rugosa, tomaremos una imagen cualquiera obtenida a partir del microscopio de fuerza atómica (AFM). Para el análisis consideraremos que la superficie tiene las propiedades de ser isotrópica y ergódica, como se supuso para el análisis de todas las superficies obtenidas por el AFM.

De los datos obtenidos del AFM, (una matriz cuadrada de 512 columnas y 512 renglones), se puede reconstruir la imagen de la superficie rugosa, Figura B-6.



**Figura B-6.** Imagen de la superficie rugosa generada a partir de los datos obtenidos por el microscopio de fuerza atómica. El tamaño de la imagen es de  $50 \mu\text{m}^2$ .

Calculando la media de la superficie obtenemos el valor de  $\mu = -6.83 \times 10^{-9} \mu\text{m}$ , y para la desviación estándar de las alturas obtenemos  $\sigma = 0.0232 \mu\text{m}$ .

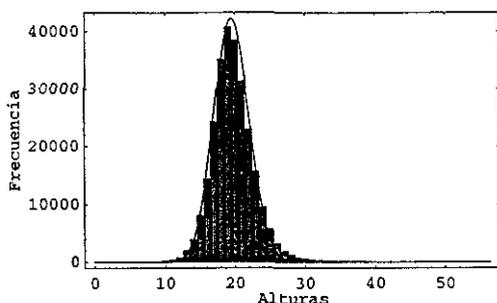
Como una prueba de la isotropía de la superficie rugosa, se calcula la media y la desviación estándar de cada renglón, obteniendo 512 valores para la media y para la desviación estándar, y después promediamos los 512 valores para obtener un único dato de cada parámetro. Lo mismo hacemos tomando ahora las 512 columnas, de modo que podemos comparar la media y la desviación estándar. Del análisis de isotropía de la imagen particular que elegimos como ejemplo, obtenemos los siguientes datos, tabla B-1:

	Media promedio [ $\mu\text{m}$ ]	Desviación estándar promedio [ $\mu\text{m}$ ]
Renglones	$-6.83286 \times 10^{-9}$	0.0204
Columnas	$-6.83286 \times 10^{-9}$	0.0212

**Tabla B-1.** Prueba de Isotropía de la superficie rugosa.

Dado que en el análisis estadístico la distribución de alturas se supone gaussiana, podemos calcular un histograma de alturas para saber que tal válida es dicha suposición. En la

siguiente Figura, (Figura B-7), se muestra el histograma de alturas de la superficie rugosa elegida como ejemplo:



**Figura B-7. Histograma de alturas de la superficie rugosa y la gráfica superpuesta de una gaussiana (línea continua).**

Al histograma de alturas se le ha superpuesto la gráfica de una gaussiana, con el fin de comparar el histograma. En general, los histogramas de alturas de las superficies analizadas se ajustan bien a una gaussiana, con excepción de aquellas superficies dañadas por la punta del AFM.

Para el cálculo de la longitud de correlación es necesario calcular la función de correlación en dos dimensiones. Suponiendo que la superficie tiene las propiedades de isotropía y de ergodicidad, la función de correlación se calcula a partir de la transformada rápida de Fourier en dos dimensiones.

Las definiciones para calcular la FFT en dos dimensiones y la inversa están dadas por las ecs. (B-3) y (B-4), y la diferencia a la FFT de una dimensión es que ahora tendremos una matriz que representa a las alturas (ver ec. (B-5)), en vez de una lista de datos.

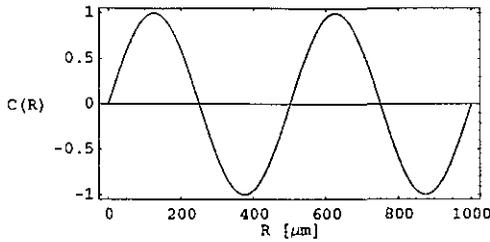
$$\text{FFT}(\{u_{11}, u_{12}, \dots, u_{1n}\}, \{u_{21}, u_{22}, \dots, u_{2n}\}, \dots, \{u_{n1}, u_{n2}, \dots, u_{nn}\}), \quad (B-5)$$

y lo que se obtiene es otra matriz de datos, ver ec B-6.

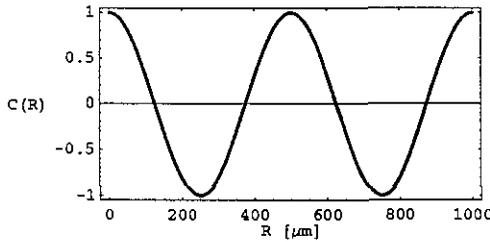
$$(\{v_{11}, v_{12}, \dots, v_{1n}\}, \{v_{21}, v_{22}, \dots, v_{2n}\}, \dots, \{v_{n1}, v_{n2}, \dots, v_{nn}\}). \quad (B-6)$$

Entonces, para calcular la transformada de Fourier, se toma la imagen como una matriz de 512 x 512 datos y se aplica la ec. (B-5). Antes de calcular la función de correlación en dos dimensiones de la superficie rugosa, calcularemos la función de correlación de una superficie rugosa periódica.

Si consideramos la función de correlación de un perfil periódico, (en una dimensión), obtenemos otro perfil periódico, de modo que conforme aumenta el valor de R la función de correlación no tiende a cero, reflejando el carácter periódico del perfil. Suponiendo un perfil con la forma de la función seno, (Figura B-8), de un milímetro de longitud, obtenemos una función coseno como función de correlación, (Figura B-9).

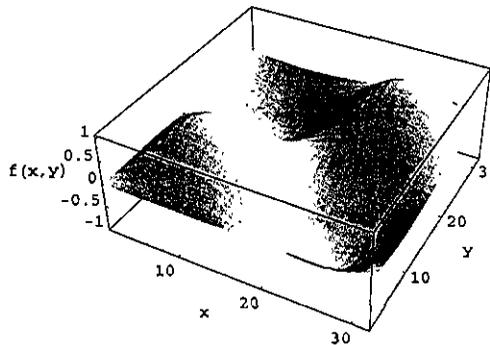


**Figura B-8.** Gráfica del perfil periódico: la función seno.  
La longitud del perfil es de un milímetro.



**Figura B-9.** Gráfica de la función de correlación de un perfil senoidal, que corresponde a la función coseno.

Si ahora consideramos una superficie periódica y calculamos la función de correlación en dos dimensiones, esperaríamos obtener otra función periódica. Generando una superficie sinusoidal como el producto de dos funciones seno,  $f(x,y) = \text{sen}(x) \cdot \text{sen}(y)$ , obtenemos la siguiente superficie, Figura B-10:



**Figura B-10.** Superficie generada como el producto de dos funciones seno:  $f(x,y) = \text{sen}(x) \cdot \text{sen}(y)$ .

Si graficamos la superficie en dos dimensiones, y como tercera dimensión la tonalidad de gris, veríamos a la superficie periódica de al siguiente forma, Figura B-11:

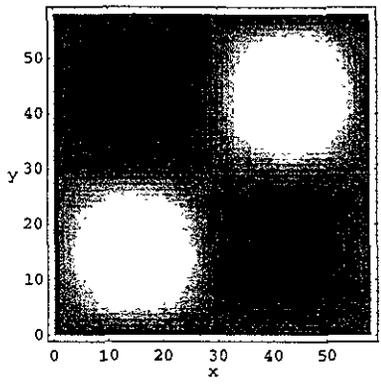


Figura B-11. Imagen en dos dimensiones de la superficie generada como el producto de dos funciones seno:  
 $f(x,y) = \text{sen}(x) \cdot \text{sen}(y)$ .

La forma en como calculamos la función de correlación es a partir de la ec. (B-2), sólo que ahora tenemos una matriz representando a la superficie rugosa, en vez de una lista de alturas. La imagen de la función de correlación que se obtiene es la siguiente, Figura B-12:

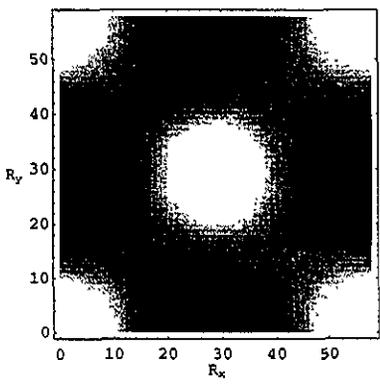


Figura B-12. Imagen de la función de correlación en dos dimensiones.

Al igual que en el caso de la función de correlación en una dimensión, la función de correlación en dos dimensiones es simétrica. La gráfica que se obtiene es el producto de dos cosenos, uno en la dirección x y otro en la dirección y. Si obtenemos un perfil horizontal, justo por la mitad de la imagen, obtendremos la siguiente gráfica, Figura B-13.

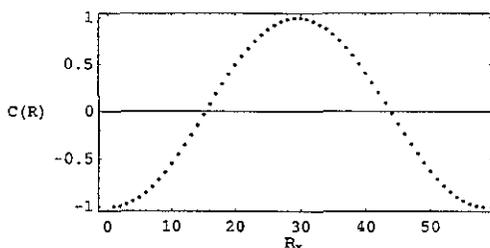


Figura B-13. Perfil de la función de correlación, tomando un corte horizontal de la imagen justo por la mitad de la imagen.

Si tomamos un corte vertical de la imagen obtendríamos exactamente la misma gráfica. Al igual que en el caso de una dimensión, solamente la mitad de la gráfica tiene sentido. El valor de  $R = 0$  está localizado en el centro de la gráfica B-13, para el cual  $C(0) = 1$ .

Volviendo al caso del cálculo de la función de correlación de una superficie rugosa real, cuya imagen corresponde a la Figura B-6, obtendríamos la siguiente imagen, Figura B-14:

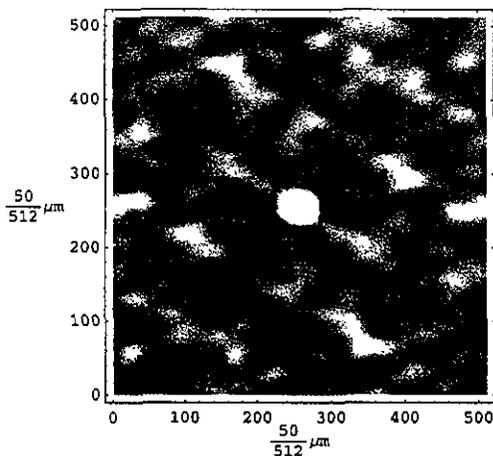


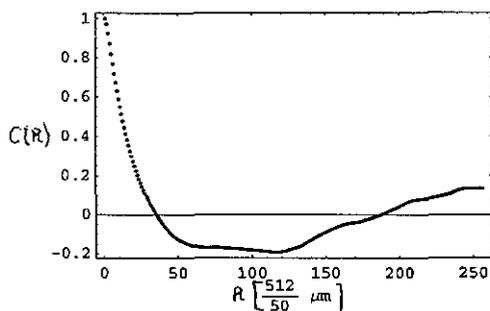
Figura B-14. Función de correlación en dos dimensiones de una superficie rugosa real.

Nuevamente el origen de la función de correlación, ( $R=0$ ), está localizado en el centro de la imagen. Tenemos simetría en la imagen, pues, cortando la imagen a la mitad con una línea vertical, la mitad izquierda es igual a la derecha pero invertida, es decir, el punto  $(x,y)$  es igual al punto  $(-x,-y)$ .

Otra medida de la isotropía de la superficie es a través de la imagen de la función de correlación, pues si la parte más blanca de la imagen fuera completamente circular diríamos que

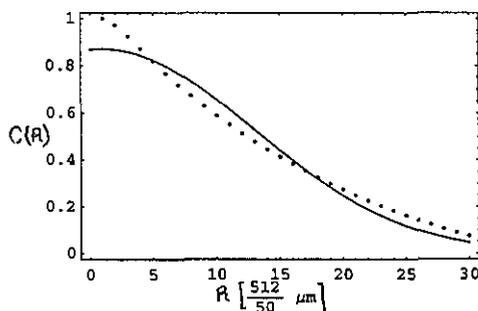
tenemos una imagen isotrópica, como en el caso de la superficie periódica. De modo que entre menos circular sea, más anisotrópica es la muestra.

Tomando un corte horizontal de la imagen de la función de correlación, comenzando justo a la mitad de la imagen, obtenemos la siguiente gráfica, Figura B-15:



**Figura B-15. Corte horizontal de la función de correlación, comenzando justo por la mitad de la imagen.**

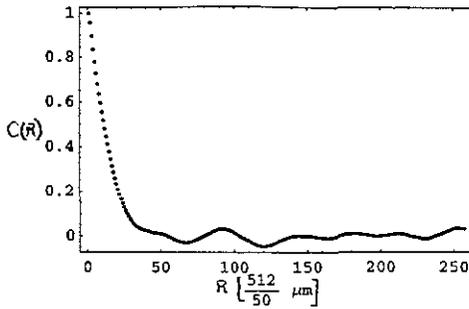
Para calcular la longitud de correlación lateral hacemos un ajuste de la función de correlación con una gaussiana, ec. (17). Dado que a lo más se pueden considerar un décimo de los datos para hacer el ajuste, [13], obtenemos el siguiente ajuste considerando solamente los 30 primeros datos, Figura B-16:



**Figura B-16. Ajuste de una gaussiana de los primeros datos de la función de correlación obtenida como un corte horizontal.**

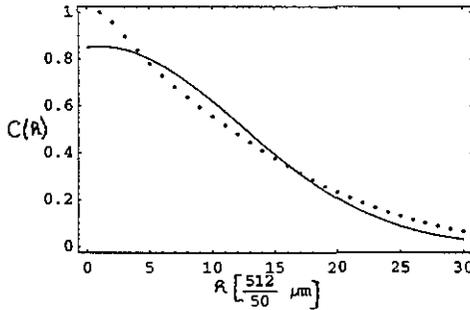
Del ajuste a la función de correlación obtenemos el valor de  $1.65 \mu\text{m}$  para la longitud de correlación lateral. El ajuste de la función gaussiana no es muy bueno, pero si hiciéramos un mejor ajuste, utilizando la familia de funciones de Hoenders, se obtendría prácticamente el mismo valor para la longitud de correlación, lo que se analiza en detalle en el tercer tema.

Si hacemos ahora un corte vertical de la función de correlación empezando justo en el centro de la imagen, obtendremos la siguiente gráfica, Figura B-17:



**Figura B-17.** Corte vertical de la función de correlación, comenzando justo por la mitad de la imagen.

Si hacemos un ajuste con una gaussiana de la función de correlación, considerando solamente los primeros 30 datos, obtenemos la siguiente gráfica, Figura B-18:



**Figura B-18.** Ajuste de una gaussiana de los primeros datos de la función de correlación obtenida como un corte vertical.

Del ajuste obtenemos una longitud de correlación lateral de  $1.56 \mu\text{m}$ . Nuevamente el ajuste no es muy bueno, pero obtendríamos el mismo valor con un mejor ajuste. La diferencia entre los valores de las longitudes de correlación, (tomando un corte horizontal y vertical), es de  $0.09 \mu\text{m}$ , de modo que, para fines prácticos, la superficie se puede considerar como isotrópica.

Podríamos seguir obteniendo cortes de la función de correlación, tal vez en diagonal, y calcular la longitud de correlación, pero podríamos predecir el valor de la longitud de correlación sabiendo el valor de cualquier ajuste y observando la forma de la imagen de la función de correlación.

## Cálculo de la función de correlación C(R) a través de la definición y por medio de la transformada rápida de Fourier (FFT).

La definición de la cual partimos para calcular la función de correlación C(R) está dada por la ec. (11), en donde  $h(r)$  es la función de las alturas del perfil rugoso,  $\sigma^2$  es la varianza y el símbolo  $\langle \dots \rangle_s$  representa el promedio de la cantidad  $h(r)h(r+R)$  sobre todo el perfil.

$$C(R) = (1/\sigma^2) \langle h(r)h(r+R) \rangle_s, \quad (11)$$

La función de correlación es entonces una función de la distancia R, de modo que lo que estamos haciendo es comparar el perfil con el mismo perfil desplazado una distancia R. Para R=0 estaríamos calculando el producto del perfil  $h(r)$  por el mismo perfil  $h(r)$  y calculando el promedio sobre todo el perfil, que no es otra cosa que la varianza, dada la normalización,  $C(R=0) = 1$ .

La ec. (11) supone una función  $h(r)$  continua, pero en nuestro caso lo que tenemos es un perfil rugoso discretizado por la forma en como se obtiene su topografía, es decir, del perfilómetro mecánico obtenemos valores discretos de las alturas del perfil. Entonces, la forma de calcular la función de correlación para un perfil discreto está dada por la ec. (16).

$$C(R) = \frac{1}{(n-1)\sigma^2} \sum_{r=1}^n h(r)h(r+R), \quad (16)$$

en donde  $n$  es el número total de alturas del perfil. La suma de  $r = 1$  hasta  $n$  y la división por  $(n-1)$ , es el promedio de cada producto de  $h(r) \cdot h(r+R)$  sobre todo el perfil.

Podemos ver de forma gráfica en que consiste el cálculo de la función de correlación. Tenemos el perfil rugoso discreto, representado por la función discreta  $h(r)$ , y calculamos el producto con el mismo perfil pero desplazado una distancia R, (ver Figura B-19), promediando el producto sobre todo el perfil.

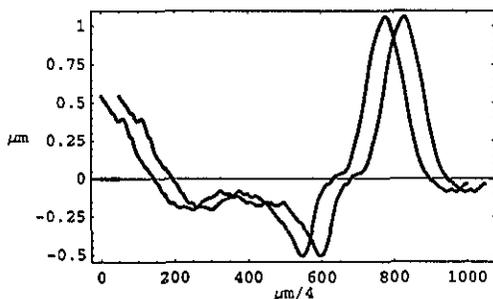


Figura B-19. Perfil rugoso real y el mismo perfil desplazado una distancia R.

Evidentemente tenemos un problema con el extremo final del perfil, pues comenzamos haciendo el producto de  $h(1)$  con  $h(1+R)$ , y cuando  $r$  sea  $r - R + 1$  ya no tendremos nada con que multiplicarlo. Entonces es necesario imponer condiciones de frontera, es decir, podríamos añadirle ceros al perfil desplazado y entonces los últimos datos serían cero. También podríamos imponer condición a la frontera cíclica, es decir, repetir el mismo perfil una y otra vez. Esta condición a la frontera es la que se utilizó para el cálculo de las funciones de correlación de todos los perfiles rugosos ( y también superficies).

Es claro que a medida que vamos incrementando el valor de  $R$  en el cálculo de la función de correlación, la estadística con que promediamos es más pobre, pues una parte de los datos corresponde al perfil multiplicado nuevamente por el mismo perfil, de modo que estos valores ya son artificiales. Si hubiéramos elegido añadir ceros al perfil desplazado, tendríamos el mismo problema, pues una parte de los datos serían cero y el promedio sería más pobre entre mayor es la  $R$ .

La forma en como se calcula la función de correlación imponiendo condición a la frontera cíclica es la siguiente:

$$C(R) = \frac{1}{(n-1)\sigma^2} \sum_{i=1}^n h(i) \cdot h(\text{Mod}[i+R, n]), \quad (B-7)$$

donde  $\text{Mod}[\alpha, \beta]$  es  $\alpha$  módulo  $\beta$ , que es precisamente la condición cíclica. La forma de calcular  $C(R)$  añadiendo ceros al perfil está dada por la siguiente ecuación:

$$C(R) = \frac{1}{(n-1)\sigma^2} \sum_{i=1}^{n-R} h(i) \cdot h(i+R), \quad (B-8)$$

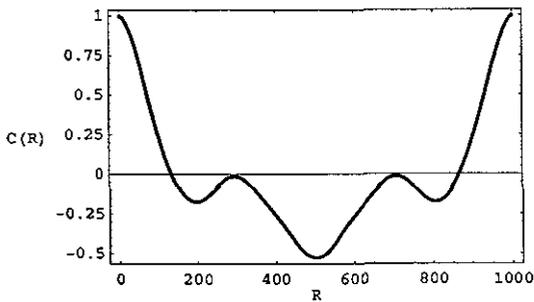
la diferencia está en el límite superior de la suma, pues más allá de  $n - R$  ya estaríamos sumando ceros, sin embargo promediamos con el número total de alturas.

Otra forma alternativa del cálculo de la función de correlación es a través del poder espectral y el uso de la transformada rápida de Fourier discreta (ecs. (24), (25) y (26)). La forma en como se calcula  $C(R)$  es a partir de la siguiente igualdad:

$$C(R) = (1 / \sigma^2 \sqrt{n}) (\text{FFT}^{-1}[(\text{Abs}(\text{FFT}[h(r)]))^2]), \quad (B-9)$$

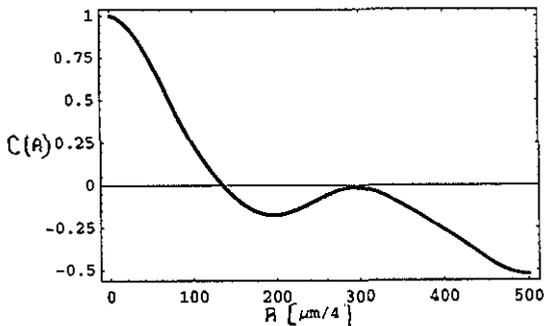
donde  $h(r)$  es el perfil discreto, FFT es la transformada rápida de Fourier definida como la ec. (B-2),  $n$  es el número total de alturas y  $\sigma^2$  es la varianza. En esta forma de calcular la función de correlación se supone una condición a la frontera cíclica.

Con el fin de comparar la diferencia en la función de correlación calculada de diferentes maneras, tenemos las siguientes gráficas. En la gráfica siguiente, Figura B-20, tenemos la función de correlación calculada a través de FFT:



**Figura B-20.** Función de correlación  $C(R)$  de un perfil real calculada a través de FFT.

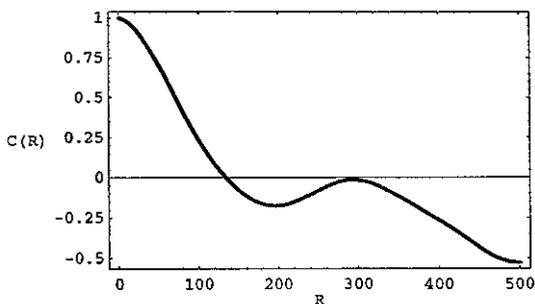
Podemos observar que la función de correlación es simétrica respecto al centro, y esto es lo que se produce al imponer la condición a la frontera cíclica. Si pensamos en el producto del perfil por él mismo trasladado, podemos entender este hecho. Si desplazamos uno de los perfiles justo a la mitad de la distancia, el valor de  $C(R)$  será el mismo si aumentamos a  $R + 1$  o si disminuimos  $R - 1$ , pues el promedio es sobre todo el perfil y al llegar al final del perfil empezamos con las alturas del mismo perfil. Si consideramos solamente la mitad de la gráfica entonces tenemos la siguiente gráfica, Figura B-21:



**Figura B-21.** Función de correlación  $C(R)$  de un perfil real calculada a través de FFT.

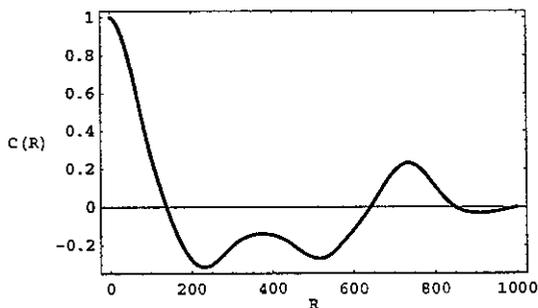
Esta gráfica (Figura B-22) la podemos comparar ahora con una gráfica de la función  $C(R)$  calculada a partir de la definición, con condición a la frontera cíclica (Figura B-4).

En Figura B-4 se han graficado ambas funciones de correlación, de modo que es prácticamente el mismo resultado, la gran diferencia está en el tiempo requerido para el cálculo. Mientras que para el cálculo  $C(R)$  a partir de la definición, con condición a la frontera cíclica, se requirió un tiempo de 219 segundos, para el cálculo a través de FFT se requirió sólo de 0.017 segundos. Esto significa un ahorro de tiempo significativo en los cálculos.



**Figura B-22. Funciones de correlación calculadas usando FFT y utilizando la definición.**

Si ahora calculamos la función  $C(R)$  añadiendo ceros al perfil rugoso, obtenemos la gráfica siguiente (Figura B-23):



**Figura B-23. Función de correlación calculada añadiendo ceros al perfil desplazado.**

Si superponemos las gráficas de la función de correlación calculada añadiendo ceros y el calculado por medio de FFT, o imponiendo condición a la frontera cíclica, obtenemos la gráfica de la Figura B-24.

En la gráfica siguiente, (Figura B-24), se recortó la longitud de la gráfica calculada añadiendo ceros de  $R=0$  hasta  $R = 500$ , ya que para valores mayores la estadística es muy pobre. Para el caso extremo en el cual tengamos  $R = 999$  tenemos solamente un dato a promediar. Podemos observar que para  $R$  pequeña ambas funciones coinciden, y conforme  $R$  crece se van separando. De este modo, solamente los primeros valores de  $R$  son significativos. En general sólo se deben considerar un décimo de datos de la longitud total del perfil [13].

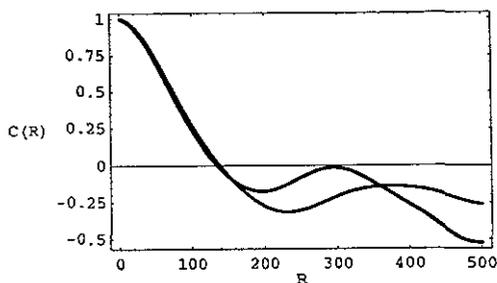


Figura B-24. Comparación de la función de correlación calculada por FFT y añadiendo ceros al perfil desplazado.

## Comparación del cálculo de la longitud de correlación suponiendo una función de correlación gaussiana y una de la familia de funciones de correlación propuesta por Hoenders.

Para obtener el valor de la longitud de correlación lateral  $\lambda_c$  es necesario hacer un ajuste de la función de correlación, o de un corte de la función de correlación, en caso del análisis en dos dimensiones. El valor de  $\lambda_c$  para todas las superficies y perfiles analizados, se obtuvo de ajustar una gaussiana a la función de correlación. En general el ajuste no era bueno, sin embargo el valor de  $\lambda_c$  que se obtenía era el mismo que si se ajustaban mejor los datos.

Como un ejemplo de lo anterior, podemos hacer el cálculo del valor de  $\lambda_c$  para la misma superficie con que se trabajó en este apéndice. La función de correlación que se obtuvo corresponde a la Figura B-14. Tomando un corte horizontal obteníamos la Figura B-15, que tenemos a continuación:

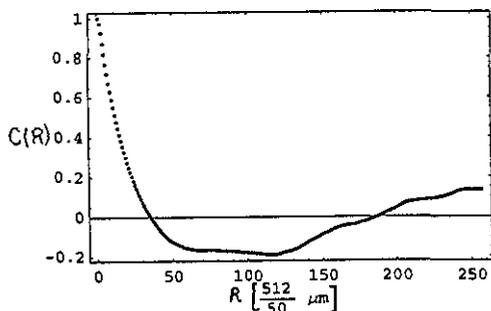
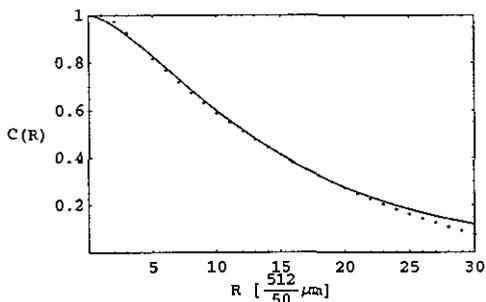


Figura B-15. Corte horizontal de la función de correlación, comenzando justo por la mitad de la imagen.

Haciendo el ajuste de una gaussiana considerando solamente los 30 primeros datos se obtenía una longitud de correlación lateral de  $\lambda_c = 1.6540 \mu\text{m}$ . Consideramos el ajuste de la familia de funciones de correlación de Hoenders, dadas por la ec. (20):

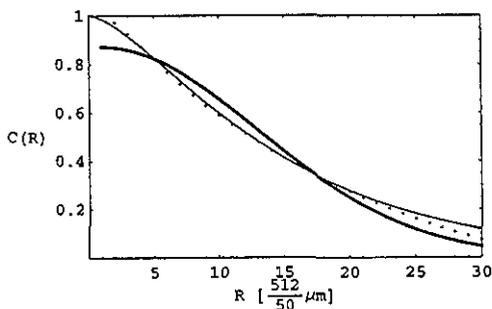
$$C_\nu(R) = \frac{(a_\nu R/\lambda_c)^\nu}{2^{\nu-1} \Gamma(\nu)} K_\nu(a_\nu R/\lambda_c), \quad (20)$$

donde  $\Gamma(\nu)$  es la función gamma definida como  $\Gamma(\nu) = \int_0^\infty t^{\nu-1} e^{-t} dt$ ,  $K_\nu$  es la función de Bessel modificada de orden  $\nu$  y  $a_\nu$  es un escalar de normalización que, cuando  $R = \lambda_c$  hace que se cumpla que  $C_\nu(\lambda_c) = e^{-1}$ , obtenemos el ajuste mostrado en al siguiente Figura, Figura B-25:



**Figura B-25.** Corte horizontal de la función de correlación, comenzando justo por la mitad de la imagen.

Del ajuste obtenemos un valor para la longitud de correlación lateral de  $\lambda_c = 1.6601 \mu\text{m}$ , de modo que la diferencia es de  $0.006 \mu\text{m}$ . En la siguiente gráfica se muestran los dos ajustes, el de una función gaussiana y el del ajuste de la familia de funciones de Hoenders, Figura B-26:



**Figura B-26.** Ajustes de un corte horizontal de de la función de correlación, con una gaussiana y con la función de Hoenders. (La línea más gruesa corresponde al ajuste de la gaussiana).

De la gráfica podemos observar que el ajuste de la función de correlación, suponiendo una función de correlación de Hoenders, es mucho mejor que el ajuste de la gaussiana, sin embargo los valores obtenidos para la longitud de correlación lateral no son diferentes.

# Referencias

- [1] Ogilvy J. A. *Computer simulation of acoustic wave scattering from rough surfaces* J. Phys. D: Appl. Phys. 21 260-277, 1988.
- [2] Rasigni M. Rasigni G. *Surface structure autocorrelation functions and their Fourier transforms for rough deposits of magnesium*. Phys. Rev. B 19 1915-1919, 1979.
- [3] J. A. Ogilvy *Theory of wave scattering from random rough surfaces*. Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 1991
- [4] Sayles R S and Thomas T R *Surface topography as a nonstationary random process*. Nature 271 431-434, 1978a.
- [5] G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber. *Atomic Force Microscope*. Physical Review Letters, Volumen 56, Número 9. 930-933, 3 de marzo de 1986.
- [6] <http://teddy.phy.bris.ac.uk/spm/techniques/afm.html> , *Introduction to Atomic Force Microscopy*.
- [7] Sergei N. Magonov, Myung-Hwan Whangbo, *Surface Analysis with STM and AFM: experimental and theoretical aspects of image analysis*. - Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH, 1996.
- [8] Linda C. Sawyer and David T. Grubb, *Polymer Microscopy - Second Edition*, London; Weinheim; Glasgow; New York; Melbourne; Tokyo; Madras: CHAMPAN & HALL, 1996.
- [9] Sergei N. Magonov, V. Elings and Myung-Hwan Whangbo, *Phase imaging and stiffness in tapping-mode atomic force microscopy*, Surface Science 375, 385-391, 1997.
- [10] G. Rasigni, M. Rasigni, J. Palmari, C. Dussert and F. Varnier, *Statistical parameters for random and pseudorandom rough surfaces*, J. Opt. Soc. Am. A, Vol. 5, No. 1, January 1988.
- [11] E. Méndez, R. G. Barrera, R. Alexander-Katz, *Light scattering by injection molded particle filled*, Physica A, 207, 137-145, 1994.
- [12] A. K. Fung and R. K. Moore *The Correlation Function in Kirchhoff's Method of Solution of Scattering of Waves from Statistically Rough Surfaces*, J. of Geophysical R., Vol. 71, No. 12, June, 1966.

- [13] M. S. Shunmugam and V. Radhakrishnan *Selection and fitting of reference lines for surface profiles*, Proc. Instn. Mech. Engrs. 190, 193-201, 1976.
- [14] D. J. Whitehouse and M. J. Phillips *Discrete properties of random surfaces*, Phil. Trans. Roy. Soc. A 290, 267-298, 1978.
- [15] Franklin S. P., Lucas M. and Schneider C. R. A. *Rough crack like defects in NDT: their surface morphology and ultrasonic scattering*, Central Electricity Generating Board report: OED/STN/88/20003/R, 1988.
- [16] Eric I. Thorsos, *The validity of the Kirchhoff approximation for rough surface scattering using a Gaussian roughness spectrum*, J. Acoust. Soc. Am., 83 (1), January, 1988.
- [17] Elías Pérez, Pierre Marion, Flavio Vázquez, Monique Scheer, Tha Pith, Morand Lamba and Jacques Lang, *Surface of latex films imaged by atomic force microscopy*, Revista Mexicana de Física 43, No. 3, 436-450, 1997.
- [18] R. Alexander-Katz, R. G. Barrera, *Surface Correlation Effects on Gloss*, Journal of Polymer Science, part B: Polymer Physics, Vol 36, 1321-1334, 1998.
- [19] Norma ASTM Designation: D 523-89 , *Standard Test Method for Specular Gloss*, 1989.
- [20] James E. Huheey, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, Harper & Row, second edition, 1978.