



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO



POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS

**MICROREOLOGÍA DE MICELAS
TUBULARES FLEXIBLES UTILIZANDO
DISPERSIÓN DE ONDA DIFUSA**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS (FÍSICA)

P R E S E N T A :
JULIÁN MASASUE GALVÁN MIYOSHI

Director de Tesis:

Dr. Rolando C. Castillo Caballero

Comité Tutorial:

**Dr. Víctor Romero Rochín
Dr. José Rufino Díaz Uribe**

*Ciudad Universitaria, D. F., México
2008*



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

A mis hermanos Yankuic, Carlos y Alejandra.
Grandes ejemplos a seguir.

A mi madre
a quien le debo haber llegado
hasta aquí. Su ejemplo, apoyo,
amistad y fortaleza fueron factores
determinantes en toda mi formación.

A Flor,
amiga, compañera de vida y esposa.

A mis hijos, Eduardo (Lalo) y Yankuic
quienes han sufrido todas las consecuencias
que conlleva el tener un papá estudiando el
posgrado.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

Al Instituto de Física.

Al Posgrado en Ciencias Físicas.

Al CONACYT, DGAPA y SNI por los apoyos económicos otorgados para la realización de ésta tesis.

Al Centro de Investigación en Polímeros (CIP-COMEX).

Al Dr. Rolando Castillo por todo su apoyo, asesoría y amistad, además del tiempo dedicado a la dirección de ésta tesis.

Al M. en C. Salvador Ramos Solórzano por su apoyo técnico y especialmente el apoyo moral que me brindó durante toda mi estancia en el posgrado.

A la M. en C. Cristina Garza por su apoyo técnico.

Al Dr. Victor Romero Rochín por su tiempo como miembro del comité tutorial y sus comentarios y sugerencias en la revisión final de la tesis.

Al Dr. José Rufino Díaz Uribe por el tiempo dedicado como miembro del comité tutorial y el apoyo que me brindó en múltiples ocasiones.

Al Dr. Rubén Barrera por su ayuda algunos puntos de la tesis.

Al Dr. Augusto García Valenzuela por el apoyo que me brindó especialmente con la técnica de la esfera integradora, al final del trabajo de investigación.

Al Dr. Luis F. Rojas Ochoa por su ayuda en varios aspectos técnicos experimentales y teóricos, el tiempo que dedicó a la revisión de la tesis y los comentarios y sugerencias que hizo sobre la misma.

Al Dr. Rosalio Rodríguez Zepeda, al Dr. Roberto Zenit Camacho, al Dr. José Luis Arauz Lara y al Dr. Neil Bruce Davidson por el tiempo que dedicaron a la revisión final de la tesis y sus comentarios y sugerencias realizados para el mejoramiento de ésta.

Al ahora Dr. Alejandro Reyes Coronado y la Dra. Mucuy-kak Guevara por su amistad y el apoyo que siempre me han brindado. Gracias por todos los buenos momentos que compartimos juntos.

Al Dr. Jorge Delgado, por su amistad y todo su apoyo.

A la Dra. Ana Lilia Flores por toda su ayuda, su apoyo y sobre todo su amistad.

A Terry por todo el apoyo que me ha brindado siempre.

A Esteban Olvera y Lupita Magaña por la confianza que me tienen y el gran apoyo que me han dado.

A mis maestros en el posgrado.

A la coordinación del posgrado por su apoyo.

A Yanalté por su ayuda en todos los trámites del posgrado que tuve que realizar.

Al personal de la biblioteca. Siempre muy atentos y eficientes.

Resumen

Se implementa la técnica experimental de dispersión de onda difusa (DWS) y DWS con CCD para seguir el movimiento browniano de partículas insertadas en un fluido viscoelástico que presenta un comportamiento maxwelliano a bajas frecuencias. Se desarrolla un método experimental para la obtención, de forma absoluta, de la longitud de camino libre medio de transporte, l^* , el cuál es un parámetro que debe determinarse independientemente para poder interpretar los resultados de DWS. l^* es determinado a partir de la medición de la transmitancia y la reflectancia del sistema en estudio utilizando una esfera integradora. El fluido viscoelástico está constituido por micelas tubulares flexibles de bromuro de cetiltrimetilamonio (*CTAB*) y salicilato de sodio (*NaSal*) en agua. Con la evolución temporal del desplazamiento cuadrático medio de las partículas inmersas en el fluido de micelas tubulares flexibles se pudo obtener el tamaño de *caja* en que las partículas se encuentran armónicamente atrapadas a tiempos cortos, el coeficiente de difusión de tiempos largos y valores experimentales del parámetro con el que se toma en cuenta el amplio espectro de tiempos de relajación observado en la meseta de las curvas del desplazamiento cuadrático medio, $\langle \Delta r^2(t) \rangle$, vs tiempo. A partir del desplazamiento cuadrático medio de las partículas trazadoras insertadas, se obtienen el módulo de almacenamiento, G' y de pérdida, G'' , del fluido viscoelástico de micelas tubulares flexibles de *CTAB/NaSal* en agua, en un intervalo de frecuencia de ocho órdenes de magnitud. Los módulos viscoelásticos obtenidos a partir de las mediciones con DWS fueron comparados con los obtenidos por mediciones de reometría mecánica mostrando un buen acuerdo en todo el intervalo de frecuencias accesible para reometría mecánica. A partir de la información microreológica de DWS, se logró, por primera vez utilizando una sola técnica experimental, estimar las longitudes características de la red de micelas tubulares, tales como son la longitud de persistencia, l_p , la longitud de contorno, L_C y el tamaño de malla, ξ . Los resultados de este trabajo de investigación fueron publicados en dos artículos científicos.

Abstract

Diffusing wave spectroscopy (DWS) and CCD based DWS were implemented and used to obtain the brownian motion of particles embeded in a viscoelastic fluid which exhibits Maxwellian behavior at low frequencies. An experimental technique was developed for the absolute measurement of transport mean free path, l^* , a parameter determined independently in order to interpret the DWS results. l^* is obtained from measurements of reflectance and transmittance of the sample, using an integrating sphere. The viscoelastic fluid is a worm-like micellar solution made of cetyltrimethylammonium bromide, sodium salicylate, and water. From the time evolution of the mean square displacement of the particles, we could obtain the cage size where each particle is harmonically bound at short times, the long-time diffusion coefficient, and experimental values for the exponent that accounts for the broad spectrum of relaxation times at the plateau onset time found in the mean square displacement, $\langle \Delta r^2(t) \rangle$, vs time curves for the worm-like micellar solution. Using $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ of the tracer particles, the storage, G' , and loss, G'' , moduli of the worm-like micellar system were obtained over eight orders of magnitude. These viscoelastic moduli were in good agreement with those measured using mechanical rheometry. For the first time, with a single experimental technique, we were able to estimate the characteristic lengths of the worm-like network such as the persistence length, l_p , contour length, L_C and mesh size, ξ , using the DWS micro-rheological information. The results of this work were published in two scientific articles.

Índice general

1. Introducción	1
2. Micelas tubulares flexibles	7
2.1. Microestructura	7
2.1.1. Flexibilidad	9
2.2. Viscoelasticidad	12
2.2.1. Reometría	12
2.3. Reología de Micelas tubulares Flexibles	15
2.3.1. El modelo de Maxwell	17
2.4. El modelo de reacción-reptación	18
2.5. Microreología	19
2.5.1. Ecuación de Langevin generalizada	20
2.5.2. Microreología de micelas tubulares	23
3. Dispersión de onda difusa	27
3.1. Dispersión única	28
3.2. Dispersión de onda difusa estándar	30
3.2.1. Dispersión Múltiple	30
3.2.2. Absorción	40
3.2.3. Interacciones y estructura	41
3.3. Longitud de camino libre medio de transporte, l^*	44
3.3.1. Transmitancia por un sistema de caras paralelas	44
3.3.2. Transmitancia y reflectancia utilizando una esfera integradora. . .	53
3.4. Dispersión de Onda difusa de multimoteado	59

4. Metodología Experimental	63
4.1. Técnicas experimentales	63
4.1.1. Dispersión de Onda Difusa	63
4.1.2. Transmisión estática con esfera integradora	68
4.1.3. Reometría	69
4.1.4. Pruebas de funcionamiento	69
4.2. Microreología de micelas tubulares flexibles de CTAB/NaSal en agua . .	71
5. Resultados y Discusión	73
5.1. Medición de la longitud de camino libre medio con esfera integradora . .	73
5.2. Resultados con DWS	75
5.2.1. Fluidos Newtonianos	75
5.2.2. Fluidos Maxwellianos	78
6. Conclusiones	89
Apéndices	93
A. Artículos	95
B. Cálculo de l^* utilizando Mie y Percus-Yevick.	97
C. Algoritmo para el cálculo de l^*	99
C.1. Subrutina lestrella.m	99
D. Algoritmos para DWS con CCD	105
D.1. Función de correlación espacial	105
D.2. Funciones de correlación temporal	106
E. Algoritmo de correlador de Multimoteado	109
E.1. Descripción del programa correlador	109
E.1.1. Función de autocorrelación temporal de la intensidad	109
E.1.2. Optimización del área de coherencia	110
E.2. CCDDWSView.h	112
E.3. CCDDWSView.cpp	115
Bibliografía	155

Capítulo 1

Introducción

Las micelas tubulares flexibles (MTF) son estructuras cilíndricas muy largas y flexibles formadas por moléculas tensoactivas, las cuales tienen una parte polar, miscible en agua, y una parte no polar, inmisible en agua. Cuando se intenta mezclar estas moléculas con agua, tienden a irse a la superficie para evitar que la parte no polar esté en contacto con el agua, produciendo un cambio en la tensión superficial (de aquí el nombre tensoactivo); al saturarse la superficie, la única forma en que las moléculas pueden mantenerse estables en el bulto es auto-estructurándose de forma que las cabezas (parte polar) escondan a las colas (parte no polar). Si hay un fluido no polar y uno polar, las moléculas se irán a la intercara entre los dos fluidos. Esta tendencia de las moléculas tensoactivas ofrece un mundo de microestructuras que van desde micelas esféricas hasta fases bicontinuas. Los sistemas de tensoactivos son muy abundantes en la naturaleza. Las membranas celulares y las paredes alveolares son ejemplos claros de estos. En la industria también son ampliamente utilizados en jabones, pinturas, membranas, etc.

Los tensoactivos catiónicos en solución acuosa, en presencia de un contra-ión, se autoensamblan espontáneamente en agregados micelares cilíndricos, largos y flexibles (MTF). Estas estructuras han llamado mucho la atención debido a su gran similitud con los polímeros. Las aplicaciones de las MTF abarcan desde fluidos de fractura y agentes de reducción de fricción [1], plantillas para sistemas materiales [2], un gran número de productos de uso diario (shampoo [3], materiales de limpieza de superficies duras, artículos de cuidado personal, etc.) hasta sistemas *inteligentes* de liberación de medicamentos [4].

La respuesta reológica de un sistema con MTF a una deformación mecánica es viscoelástica [5, 6, 7, 8]. En el régimen semidiluido, en que la concentración de MTF está por encima de la concentración de traslape y por debajo de la concentración en que el tamaño de malla, ξ , es menor a la longitud de persistencia, l_p , la reología lineal está dominada

por la reptación y el mecanismo de rompimiento/recombinación de la MTF [9, 10]. La respuesta dinámica del sistema está controlada por el tiempo de reptación, τ_r , y el tiempo de rompimiento/recombinación, τ_{rr} . En MTF, $\tau_r \gg \tau_{rr}$, y los sistemas presentan un solo tiempo de relajación dado por $\tau_M = \sqrt{\tau_r \tau_{rr}}$ [10]. El módulo de relajación, $G(t)$ medido en experimentos de relajación de esfuerzos sigue un comportamiento maxwelliano, $G(t) = G_o \exp(-t/\tau_M)$, donde G_o es el módulo de relajación inicial. Este comportamiento es tan general en MTF que la presencia de un solo tiempo de relajación en la respuesta lineal es un fuerte indicativo de que el sistema esté formado por MTF.

La respuesta reológica lineal de cualquier material está caracterizada por el módulo complejo, $G^*(\omega)$, el cual determina el esfuerzo inducido en el material al aplicarse una deformación de corte oscilatoria de pequeña amplitud y frecuencia ω . La parte real del módulo complejo, $G'(\omega)$, es denominada módulo elástico y representa la respuesta en fase con la deformación aplicada. La parte imaginaria, $G''(\omega)$, llamada módulo de pérdida o viscoso, representa la relajación por disipación de energía del material y está en fase con la rapidez de deformación, $\dot{\gamma}$. El módulo complejo, $G^*(\omega)$, se determina, normalmente, utilizando reómetros mecánicos en un experimento oscilatorio, donde se aplica una deformación senoidal de amplitud de deformación en corte, γ_o , haciendo un barrido de frecuencias y midiendo el esfuerzo. Sin embargo, en los últimos 20 años se han desarrollado diferentes técnicas experimentales, denominadas, en conjunto, técnicas microreológicas [11]. En estas técnicas, se insertan micropartículas en el fluido para medir localmente la respuesta viscoelástica del material. Las partículas pueden ser manipuladas activamente, como en el caso de magneto-microreología o microscopía de fuerza atómica, o bien se puede seguir la dinámica de estas a través del desplazamiento cuadrático medio, $\langle \Delta r^2(t) \rangle$, el cual es definido por las fuerzas estocásticas térmicas. Este es el caso de la microreología con dispersión de onda difusa (DWS) o con video microscopía [12, 13, 14]. En ambos casos, el $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ de las partículas se conecta con el módulo viscoelástico complejo, G^* , resolviendo, para las partículas de prueba, la ecuación de Langevin generalizada incorporando un término de memoria que toma en cuenta el carácter viscoelástico del fluido. Ya que en estos experimentos no se aplica una deformación al fluido, las técnicas de microreología pasiva pueden emplearse en sistemas donde incluso pequeñas deformaciones pueden causar una reorganización estructural del material y cambiar sus propiedades viscoelásticas. En DWS se utiliza dispersión dinámica de luz en el límite de muchos eventos de dispersión para medir el $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ de las partículas de prueba. La técnica fue concebida inicialmente por Maret y Wolf [15] y posteriormente desarrollada por Pine *et al* [16].

El potencial de la técnica de DWS se ha explorado en diversas aplicaciones. En la física de medios granulares, DWS se ha utilizado para medir la dinámica microscópica de granos en el interior de un flujo 3-dimensional de arena [17]. En pinturas, se ha aplicado al estudio del secado de películas de pintura de emulsiones de resinas alquidáticas [18]. Una de las aplicaciones más atractivas de DWS es su aplicación en medicina. Meglinski [19] hace una revisión de los avances en la aplicación de DWS para su aplicación en el monitoreo de la microcirculación de la sangre en la piel. Concluye que la técnica es apropiada para el monitoreo cuantitativo en diagnósticos generales, estudios de diabetes, determinación de la profundidad de quemaduras, en el diagnóstico de arteroesclerosis y para investigar los mecanismos de la terapia fotodinámica para el tratamiento del cáncer. Jaillon *et al* [20] estudian la actividad de la corteza cerebral en humanos con DWS y Li *et al* [21] estudian la actividad cerebral en humanos durante reposo y realización de tareas simples. Las aplicaciones anteriores son posibles gracias al carácter no invasivo de la técnica. Además de los sistemas antes mencionados, también se han estudiado sistemas de burbujas en donde perturban el sistema con un flujo oscilatorio [22] y de corte transitorio [23] y la respuesta del sistema de burbujas es monitoreado con DWS. Otras aplicaciones de la técnica son el estudio del proceso de gelación en coloides [24] en el que monitorean con DWS el cambio en la dinámica de las partículas coloidales conforme estas se van agregando debido al cambio en las condiciones de interacción de las suspensiones concentradas o los estudios realizados por varios grupos de investigación sobre las propiedades microreológicas en redes de F-Actina [25, 26, 27]. Con los ejemplos anteriores se hace notar que aunque la técnica de DWS es relativamente joven, el espectro de aplicaciones y el desarrollo de esta ha sido notable desde sus inicios.

A pesar de la gran gama de aplicaciones exitosas de DWS, hasta este momento son pocos los trabajos de investigación en la microreología de MTF utilizando DWS. El primer trabajo fue publicado en 2000 por van Zanten y Rufener [28]. En este trabajo resuelven la ecuación de Langevin generalizada con el término de memoria dado por un fluido Maxwelliano, de un solo tiempo de relajación, para el desplazamiento cuadrático medio. Comparan el modelo con datos experimentales del $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ para microesferas de poliestireno en soluciones de MTF de *CTAB/KBr*. A tiempos largos el modelo coincide muy bien con el comportamiento de partículas brownianas en un fluido maxwelliano. Cardinaux *et al* [29] estudiaron soluciones acuosas de glicol de hexa-etileno mono n-hexadecil éter ($C_{16}E_6$) que forma MTF a altas concentraciones utilizando, en combinación, DWS y CCD-DWS (DWS de multimoteado con CCD como detector). Los autores tuvieron que utilizar un factor de 1.5-2.0 de origen desconocido para empatar cuantita-

tivamente los resultados de reometría mecánica con los resultados de microreología con DWS. Bellour *et al* [30] estudiaron soluciones acuosas de sulfonato de hexano de cetiltrimetilamonio ($CTAC_6SO_3$) y sulfonato de heptano de cetiltrimetilamonio ($CTAC_7SO_3$). En este trabajo, midieron $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ para partículas de poliestireno embebidas en el sistema. Reconocieron tres regímenes temporales para el movimiento de las partículas. a) A tiempos cortos, menores al tiempo de relajación browniano de las partículas en el disolvente (agua), las partículas se mueven libres en el disolvente (agua) sin notar la presencia de las MTF. b) A tiempos intermedios, las micelas entrelazadas forman una *caja* que impide que las partículas escapen; esto se ve en la gráfica del desplazamiento por la presencia de una meseta. c) A tiempos largos, debido al rompimiento y recombinación de las micelas, las partículas presentan movimiento browniano normal. El modelo que proponen describe apropiadamente al desplazamiento cuadrático medio en un intervalo de 10 órdenes de magnitud. Por último, Willenbacher *et al* [31] estudian cloruro de cetilpiridinio y salicilato de sodio ($100\text{ mM } CPyCl-60\text{ mM } NaSal$). Obtienen las curvas microreológicas con datos obtenidos por DWS y técnicas reométricas mecánicas (flujo estrangulante oscilatorio y oscilación torsional resonante), con las que cubren un intervalo de frecuencias de 8 órdenes de magnitud. Las mediciones con las diferentes técnicas empatan bien, y además, estiman la longitud de persistencia, l_p , que resulta del mismo orden que mediciones reportadas con dispersión de neutrones de bajo ángulo (SANS). Muestran que la técnica de DWS es una herramienta poderosa en la determinación de parámetros característicos de las MTF, como son l_p , la energía de rompimiento, E_c , el tamaño de malla, ξ .

La motivación principal en este trabajo de investigación fue el empleo de la técnica de DWS en el estudio de la microreología de fluidos complejos con tiempos de relajación largos, del orden de segundos. Debido al carácter mesoscópico del origen de las fluctuaciones de la luz, es válido pensar, como lo mostraron Willenbacher *et al* [31], que la información que proporciona el desplazamiento cuadrático medio de las partículas trazadoras permita estimar los parámetros microscópicos del sistema. En el caso particular de las MTF, estos parámetros serán la longitud de contorno de las micelas, L_c , que se refiere a la longitud promedio de extremo a extremo de las micelas a lo largo de su contorno; la longitud de persistencia, l_p , de las micelas que es el parámetro para indicar el grado de flexibilidad; el tamaño de malla, ξ , que indica cuán densa es la red. Todos estos parámetros se han medido utilizando técnicas experimentales poco accesibles para la mayoría de la comunidad científica, principalmente SANS. Es por esto que se consideró que la exploración de la técnica de microreología con DWS resultaría de gran ayuda en la

determinación de las propiedades viscoelásticas en el régimen lineal, con vistas a su aplicación en sistemas frágiles, en los que las técnicas convencionales de reometría mecánica no fuesen aptas, así como en la obtención de parámetros microscópicos y mesoscópicos de las MTF.

El objetivo de este trabajo de investigación es la implementación de la técnica experimental de DWS y su aplicación al estudio de la microreología en un sistema viscoelástico relativamente bien conocido, el cual consiste de un complejo formado por micelas tubulares flexibles de bromuro de cetiltrimetilamonio (*CTAB*) y salicilato de sodio (*NaSal*) en agua.

La técnica experimental de DWS se monta siguiendo los reportes en la literatura, principalmente los trabajos de los grupos de Pine y de Weitz [16, 32, 33] y del grupo de Shurtenberger [29, 34, 35, 36, 36]. La función de autocorrelación temporal de la intensidad, medida con DWS, depende del tamaño del paso aleatorio de los fotones en el sistema dispersor (l^* , longitud de camino libre medio de transporte), el cual es un parámetro que debe estimarse independientemente. En la literatura, comúnmente l^* es obtenido de manera relativa, referenciando a una muestra con l^* conocida. Existen técnicas experimentales tales como transmisión de pulsos láser [32], el cono coherente de retrodispersión (CBC) [37, 38] o incidencia oblicua de haz láser [39] en las que se determina de manera absoluta a l^* .

En este trabajo se desarrolla otro método para medir l^* de forma absoluta, utilizando una esfera integradora para medir la transmitancia y, utilizando la aproximación de difusión de la luz, obtener esta última como función de la longitud de camino libre medio de transporte. De esta manera, ya no dependemos del conocimiento de l^* en una muestra de referencia.

Los principales logros de esta investigación fueron la implementación exitosa, por primera vez en México, de las técnicas de DWS y DWS con CCD, lo que nos permite acceder a la dinámica de los fluidos complejos en intervalos de tiempo de hasta doce órdenes de magnitud. Otro logro es el desarrollo, como se mencionó en el párrafo anterior, de la técnica de esfera integradora para la obtención absoluta del parámetro l^* . Por último, la obtención de los módulos viscoelásticos, G' y G'' , en un intervalo de frecuencia de ocho órdenes de magnitud, a partir del desplazamiento cuadrático medio de las partículas trazadoras insertadas en el sistema de micelas tubulares flexibles de *CTAB/NaSal* en agua. A partir de los módulos viscoelásticos, se logró, por primera vez utilizando una sola técnica experimental, estimar las longitudes mesoscópicas características del sistema, tales como son la longitud de persistencia, l_p , la longitud de contorno, L_C y el

tamaño de malla, ξ . Además, se publicaron dos artículos científicos como resultado de la investigación.

Esta tesis se desarrolla de la siguiente forma: En el Capítulo 2 se describe el conocimiento que se tiene en micelas tubulares flexibles, iniciando por la caracterización mesoscópica de los sistemas. En este capítulo se definen las longitudes características de los sistemas de micelas tubulares y se mencionan las técnicas utilizadas para la determinación de estas. También se enuncian los resultados más sobresalientes del modelo de reacción reptación propuesto por Cates [9] en el que describe al sistema como una red de cilindros flexibles (como polímeros) entrelazados, con la característica particular de que los cilindros se rompen y recombinan con un solo tiempo característico. Por otro lado, se hace un breve resumen del conocimiento que se tiene hasta hoy de la reología de micelas tubulares en el estado estacionario. El capítulo concluye con los resultados más sobresalientes de los trabajos reportados sobre la microreología de micelas tubulares utilizando DWS. En el Capítulo 3 se describe detalladamente la teoría detrás de la técnica de DWS, DWS con CCD y la técnica desarrollada para la medición de la longitud de camino libre medio de transporte en muestras altamente dispersoras sin absorción, utilizando una esfera integradora para medir la transmitancia de las muestras sin depender de una referencia. A continuación, en el Capítulo 4 se describen las técnicas experimentales utilizadas en el desarrollo del trabajo de investigación. En particular, la implementación de la técnica experimental de Dispersión de Onda Difusa (DWS), con la cual es posible determinar el desplazamiento cuadrático medio de partículas en un fluido viscoelástico, a partir de la función de autocorrelación temporal de la intensidad en sistemas con una concentración alta de partículas dispersoras. También se describe la preparación de las muestras utilizadas. En el Capítulo 5 se detallan los resultados obtenidos en este trabajo tanto de las mediciones de la longitud de camino libre medio de transporte, l^* , utilizando la técnica de la esfera integradora, como de los resultados de microreología en el sistema de micelas tubulares flexibles de *CTAB/NaSal* en agua, utilizando DWS. Finalmente, en el Capítulo 6 se enmarcan las conclusiones a las que se llegó en este trabajo.

Capítulo 2

Micelas tubulares flexibles

Las micelas tubulares son agregados cilíndricos muy largos y semiflexibles. Están formadas por moléculas de tensoactivos, moléculas que tienen una parte polar (hidrofílica), que es miscible en agua y una parte no polar (hidrofóbica), que no es miscible en agua.

2.1. Microestructura

En general, la morfología de los agregados de moléculas tensoactivas es muy variada, desde micelas esféricas en un solo disolvente, hasta fases bicontinuas en dos disolventes inmiscibles entre sí. En disolución acuosa, las moléculas tensoactivas se organizan para evitar que las colas hidrofóbicas estén en contacto con el agua, minimizando la razón área a volumen. Por otro lado, la repulsión entre las cabezas hidrofílicas tiende a maximizar la razón área a volumen. Así, la curvatura óptima está determinada por las características de ambas partes de las moléculas. Los parámetros utilizados para cambiar la curvatura de la intercara agua/hidrocarbón y favorecer un cambio en la morfología de los agregados son la concentración de tensoactivo, la fuerza iónica del medio, la temperatura, etc.

La formación de micelas puede predecirse por un criterio de minimización de energía libre de Gibbs,

$$G = N_s \mu_s + N_1 \mu_1 + \sum_{g=2}^{g=\infty} N_g \mu_g \quad (2.1)$$

donde N_s es el número de moléculas de disolvente, μ_s el potencial químico del solvente, N_1 es el número de moléculas tensoactivas libres en la disolución, μ_1 el potencial químico de estas moléculas y N_g es el número de agregados de g moléculas tensoactivas y μ_g el potencial químico de esos agregados. Tomando el criterio de energía libre mínima, resulta que para una temperatura T y una presión P dadas,

$$\frac{\mu_g}{g} = \mu_1. \quad (2.2)$$

Lo cual nos dice que el potencial químico de las moléculas tensoactivas libres en la disolución es igual al potencial químico por molécula de un agregado de cualquier tamaño y forma [40].

En micelas esféricas, el máximo número de moléculas o número de agregación, g , que puede soportar esta geometría es tal que el radio de la micela no sea mayor que la longitud, l_s , de la parte hidrofóbica extendida (cuando el disolvente es agua) ya que de otra forma se estaría produciendo un vacío en el interior de la micela. Si el número de agregación, g , es mayor que l_s se pueden formar micelas globulares. Conforme el número de agregación aumenta, las micelas llegan a tomar forma cilíndrica e ir creciendo en longitud del cilindro, formando micelas tubulares flexibles. En micelas cilíndricas, la energía de *extremo*, E , indica el exceso en energía de empaquetamiento, entre un entorno cilíndrico y uno esférico, para las moléculas en los *extremos*. Usualmente se supone que el cilindro de las micelas termina en dos *extremos* perfectamente semiesféricos, de diámetro igual al de la sección transversal del cilindro. Sin embargo, se ha probado, teórica [41] y por imagen directa [42] utilizando fractura en frío con microscopía electrónica de transmisión, que pueden existir *extremos* hinchados, cuyos diámetros son mayores al de la sección transversal del cilindro. La restricción en el tamaño de los extremos está dado únicamente por $R_e \leq l_s$.

Las micelas tubulares pueden formarse espontáneamente a temperatura ambiente utilizando tensoactivos catiónicos con cadenas hidrocarbonadas relativamente cortas, por ejemplo, nuestro caso, el bromuro de cetiltrimetilamonio (*CTAB*) o el bromuro de cetilpiridinio (*CPBr*). Sin embargo, debido a que la transición de micelas esféricas a micelas cilíndricas ocurre a concentraciones relativamente altas de tensoactivo, el crecimiento de las micelas puede inducirse a bajas concentraciones de tensoactivos si agregamos co-tensoactivos u otros aditivos de bajo peso molecular a la disolución.

En el sistema *CTAB/NaSal/H₂O* el salicilato (Sal^-) hace el papel de contra-ión del CTA^+ . Contrario al papel que desempeñan las sales simples, que solamente apantallan las cargas de las micelas, se supone que una gran proporción de contra-iones (hasta $\sim 80\%$ respecto de las moléculas de tensoactivo) [7] se incorpora dentro de las micelas. Las cabezas del tensoactivo *CTAB* se organizan en la intercara agua-micela, el contra-ión Sal^- se intercala entre las moléculas de CTA^+ reduciendo la repulsión que existe entre los grupos polares de las cabezas (fig. 2.1).

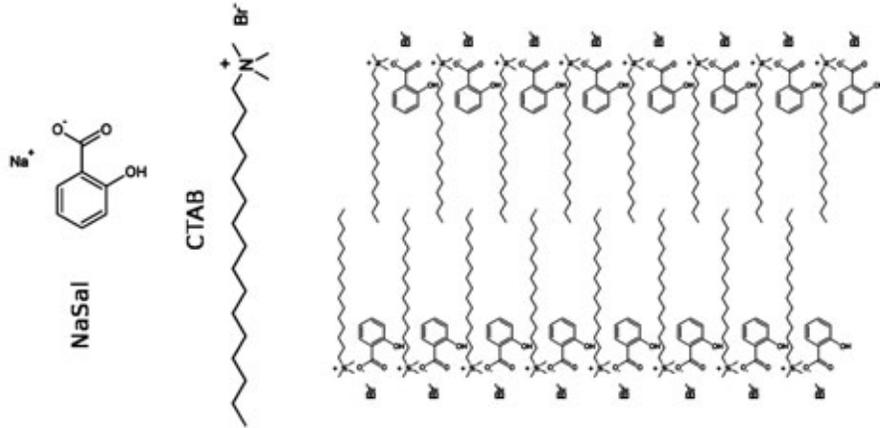


Figura 2.1: Estructura molecular de las micelas de CTAB/NaSal.

2.1.1.1. Flexibilidad

Además de su forma cilíndrica, las micelas tubulares se caracterizan por su flexibilidad. Existen tres parámetros de tamaño que caracterizan la flexibilidad y la movilidad de las micelas tubulares (fig. 2.2) [43]:

(a) El radio de la sección transversal, r_{cs} está asociado con la longitud de la cola del tensoactivo, pero es independiente de la concentración. El radio permanece constante durante el crecimiento micelar.

(b) La longitud de contorno, L_C también está determinada por la estructura química de las moléculas. L_C depende de la concentración, ϕ . En micelas neutras, altamente apantalladas electrostáticamente, se muestra [44] que

$$L_C \sim \phi^{1/2} \exp [E_c/2k_B T], \quad (2.3)$$

donde E_c es la energía necesaria para crear dos nuevos *extremos* hemisféricos y k_B es la constante de Boltzmann. En el caso de micelas iónicas no apantalladas, la repulsión entre cargas en la micela, favorece el rompimiento, reduciendo E_c . En el régimen semidiluido,

$$L_C \sim \phi^{1/2} \exp [(E_c - E_e)/2k_B T], \quad (2.4)$$

con E_e la contribución electrostática, dada por

$$E_e \sim k_B T l_B r_{cs}^2 \phi^{1/2}, \quad (2.5)$$

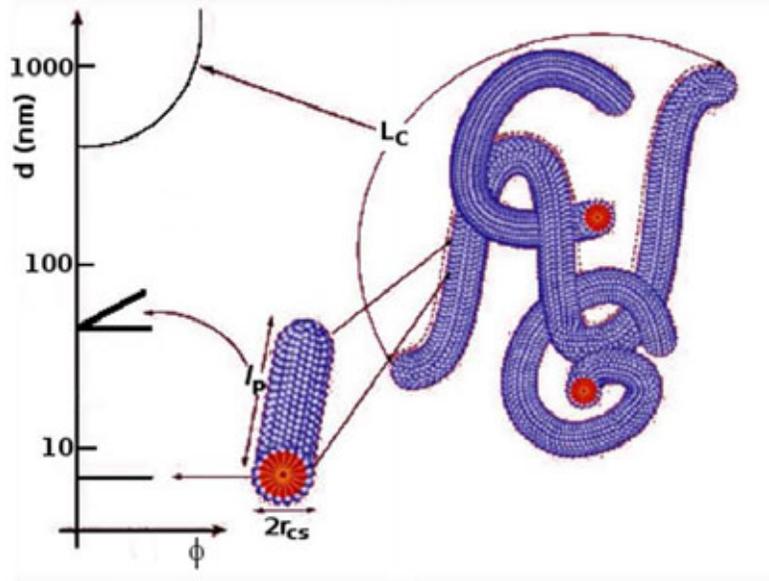


Figura 2.2: Diagrama ilustrativo de las escalas de longitud relevantes para la descripción de las micelas tubulares.

siendo γ la carga efectiva por unidad de longitud micelar y l_B la longitud de Bjerrum, definida como la distancia a la que la energía electrostática y la energía térmica son iguales para dos cargas no apantalladas, $l_B = e^2/\epsilon k_B T$, con ϵ la constante dieléctrica del medio. A distancias menores a l_B , se espera que los contra-iones se condensan en la superficie micelar, mientras que a distancias mayores a l_B , los contra-iones permanecen libres en la solución.

(c) La longitud de persistencia, l_p , se define como la sección rígida de la micela. Geométricamente, mide la longitud de decaimiento de la correlación angular a lo largo del eje micelar,

$$\langle \mathbf{u}(0) \cdot \mathbf{u}(s) \rangle = \exp(-s/l_p), \quad (2.6)$$

donde los paréntesis denotan promedio sobre la distribución orientacional, en equilibrio, de los segmentos micelares con vector unitario tangente $\mathbf{u}(0)$ y $\mathbf{u}(s)$. Desde el punto de vista termodinámico, l_p se asocia al módulo de doblamiento a través de la relación $l_p = w/k_B T$, con w el módulo de doblamiento y l_p la longitud a la cual las fluctuaciones térmicas cancelan la coherencia orientacional de la cadena. Así, la longitud de persistencia puede determinarse utilizando esta característica con ayuda de técnicas de dispersión. l_p puede variar mucho, desde intervalos entre 10 y 20 nm para el caso de micelas de tensoactivos no iónicos hasta intervalos entre los 30 y 60 nm en MTF de tensoactivos iónicos [45].

La longitud de contorno, L_c , comparada con la longitud de persistencia, l_p , es el

parámetro que determina la flexibilidad de las micelas tubulares. Así, micelas con una longitud total menor a l_p , se verán como cilindros rígidos, mientras que para longitudes totales, $L_C \gg l_p$, las micelas serán muy flexibles.

Una técnica utilizada para medir l_p , es la dispersión de neutrones [7]. Debido al alto contraste entre tensoactivos hidrogenados y agua deuterada, la dispersión de neutrones a ángulos bajos (SANS) resulta ser una buena técnica para estudiar el polimorfismo de agregados de tensoactivos. Con SANS es posible determinar el radio, r_{cs} y la longitud de persistencia, l_p , en el intervalo de vectores de dispersión, $q = 10^{-3} - 0.4 \text{ \AA}^{-1}$. También puede obtenerse la longitud promedio de las micelas, pero las limitaciones en vectores de dispersión restringen estas determinaciones a valores menores a $\sim 100 \text{ nm}$. Los regímenes en SANS son $qb < 1$ y $qb > 1$, donde $R_C < b < L_C$. En el régimen $qb > 1$ las micelas parecen barras dispersas y desordenadas, de longitudes menores a l_p . La sección diferencial de dispersión en este caso es [7]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(q, qb > 1) = 4\pi^3 \Delta\rho^2 L_v R_C^4 \frac{1}{q} \left(\frac{J_1(qR_C)}{qR_C} \right)^2, \quad (2.7)$$

donde J_1 es la función de Bessel de primer orden, $\Delta\rho$ es la diferencia en densidades de longitud de dispersión entre los agregados micelares y el solvente y L_v es la longitud micelar total por unidad de volumen. En una solución preparada a una concentración c , con un tensoactivo de peso molecular M_W , el número de moléculas de tensoactivo por unidad de longitud, $n_o = \frac{cN_A}{M_W L_v}$, se puede determinar con muy buena precisión con SANS utilizando la ec. 2.7 y resulta ser del orden de $n_o \approx 2 \text{ molec/\AA}$.

En el caso en que $qb < 1$, la dispersión sensa la configuración de caminata aleatoria auto-evitable de las cadenas. En este régimen es posible determinar la longitud de persistencia, l_p , siempre que esta sea mucho menor que la longitud de entrecruzamiento, L_e . Esta última está relacionada al tamaño de malla, ξ , y la longitud de persistencia, l_p , a través de la relación [46]

$$L_e \sim \xi^{5/3} l_p^{-2/3}. \quad (2.8)$$

En este esquema, la longitud de persistencia, l_p , se estima utilizando expresiones analíticas desarrolladas por Brúlet *et al* [47] y Pedersen y Schurtenberger [48] sin interacciones de volumen excluido, donde los valores de ajuste son el radio micelar r_{cs} , la longitud de persistencia, l_p , y la longitud de entrecruzamiento. Estudios en el sistema $CTAB + NaSal + H_2O$, con $c_{CTAB} = 0.2\%$ en peso (5.5 mMolar), y variando la concentración de $NaSal$, dieron como resultados para distintas razones, $R = [NaSal] / [CTAB] \geq 1$, valores de $l_p \sim 40 \text{ nm}$.

2.2. Viscoelasticidad

Hasta el momento nos hemos ocupado de las propiedades mesoscópicas de los sistemas de micelas tubulares. Sin embargo el interés en estos sistemas surgió de la respuesta que tienen cuando les es aplicado un esfuerzo o, dicho en otras palabras, debido a sus propiedades reológicas o de flujo. En soluciones con micelas globulares, el comportamiento, generalmente, es de un fluido Newtoniano [49], es decir, el esfuerzo, σ , impuesto al fluido es directamente proporcional a la rapidez de deformación, $\dot{\gamma}$, con la viscosidad, η , como la constante de proporcionalidad. La viscosidad, a muy bajas concentraciones, varía con la concentración efectiva de soluto siguiendo la ley de Einstein,

$$\eta = \eta_s (1 + 2.5\phi),$$

donde η_s es la viscosidad del solvente y ϕ la fracción de volumen.

Un líquido viscoso se caracteriza por presentar una deformación irreversible, es decir, al aplicarle una deformación, el líquido fluye y cuando el esfuerzo aplicado para realizar la deformación es removido, el líquido deja de fluir y no regresa a su estado inicial; el trabajo aplicado es disipado en forma de calor debido a la resistencia viscosa.

En cambio, un material elástico presenta una deformación reversible. Cuando se aplica un esfuerzo al material, éste se deforma continuamente, pero al suspender el esfuerzo aplicado, el material regresa a su estado inicial, siempre y cuando la deformación no exceda los límites elásticos del material, de lo contrario se causan cambios estructurales.

En soluciones micelares, la viscosidad se puede incrementar en varios órdenes de magnitud variando ligeramente algunos parámetros. Por ejemplo, mezclando dos soluciones, que por separado presentan un comportamiento puramente viscoso, como CTAB a 50 *mM* y *NaSal* a 30 *mM*, rápidamente forman un líquido transparente altamente viscoso. La respuesta de este fluido es viscoelástica, es decir, tiene una respuesta entre un líquido Newtoniano y un elástico simultáneamente.

2.2.1. Reometría

En la búsqueda de las propiedades reológicas de los materiales, se utilizan distintas mediciones reológicas. En fluidos, los dispositivos más simples imponen un flujo de corte en el fluido y miden el esfuerzo resultante, o bien, imponen un esfuerzo de corte y miden la rapidez de corte.

Existen diferentes geometrías en las que se confina el fluido y se le impone un esfuerzo de corte o una rapidez de deformación. En la fig. 2.3 se muestran las geometrías

FLUJOS de CORTE:		COORDENADAS		
		x_1	x_2	x_3
PLACAS DESLIZANTES		x	y	z
CILINDROS CONCÉNTRICOS (Flujo de Couette)		θ	r	z
CONO Y PLATO		ϕ	θ	r
DISCOS PARALELOS		θ	z	r

Figura 2.3: Geometrías más comunes en reometría para flujos de corte. Fuente:Macosko [50]

más comunes. La clave en los flujos generados por estas geometrías radica en que cada elemento del fluido experimenta un flujo de corte estacionario simple con una rapidez de corte constante en el tiempo. Tal vez la prueba reométrica más simple que puede ser realizada en un fluido es la de flujo de corte constante. En cada geometría, la rapidez de corte constante impuesta depende de la velocidad aplicada y las dimensiones de la geometría. En la geometría de cono-plato, por ejemplo, la rapidez de corte, $\dot{\gamma}$, está dada por $\dot{\gamma} = \Omega / \tan(\alpha)$, donde Ω es la velocidad angular del cono o el plato (dependiendo de cual esté girando) y α es el ángulo que subtiende el cono respecto del plano definido por el plato, usualmente menor a 5° .

El esfuerzo de corte, σ , es la fuerza que un fluido fluyendo ejerce sobre una superficie, por unidad de área de esa superficie, en la dirección paralela al flujo. La viscosidad de corte, η , se define como $\eta = \sigma / \dot{\gamma}$.

Otra manera de explorar la rapidez de reorganización estructural de los fluidos, que no deforma significativamente la microestructura, es imponer una velocidad de corte oscilatoria de pequeña amplitud. En este caso

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad \rightarrow \quad \dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t). \quad (2.9)$$

Si definimos el módulo de relajación de esfuerzos como,

$$G(t, \gamma) \equiv \frac{\sigma(t, \gamma)}{\gamma}, \quad (2.10)$$

podemos separar el comportamiento viscoelástico en dos regímenes. Para deformaciones, γ , pequeñas, el módulo de relajación, $G(t, \gamma)$, no depende de γ , es decir, $G(t, \gamma) = G(t)$. Por lo que el esfuerzo sólo depende linealmente de la deformación. A este régimen se le conoce como viscoelasticidad lineal. Para deformaciones grandes, el módulo de relajación sí depende de la deformación, por lo que el esfuerzo ya no tiene una relación lineal con la deformación. Este es el régimen no lineal.

Manteniendonos dentro del régimen lineal, utilizando el principio de superposición, podemos realizar una deformación mayor sumando pequeñas deformaciones. En este régimen, consideremos un pequeño cambio en el esfuerzo debido a un cambio en deformación, entonces,

$$d\sigma(t) = G(t)d\gamma = G \frac{d\gamma}{dt'} dt' = G(t)\dot{\gamma}(t')dt'.$$

Integrando,

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t')\dot{\gamma}(t')dt' = \int_0^{\infty} G(t'')\dot{\gamma}(t-t'')dt'', \quad (2.11)$$

donde $t' \in (-\infty, t]$ e hicimos el cambio de variable, $t'' = t - t'$. La convolución representa la existencia de memoria en el sistema. Insertando la expresión para $\dot{\gamma}$ de la ec. 2.9 en la ecuación 2.11, obtenemos:

$$\sigma(t) = \gamma_0\omega \left[\int_0^{\infty} G(t'') \cos(\omega t'') dt'' \cos(\omega t) + \int_0^{\infty} G(t'') \sin(\omega t'') dt'' \sin(\omega t) \right], \quad (2.12)$$

o bien,

$$\sigma(t) = \gamma_0 [G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t)], \quad (2.13)$$

con

$$G'(\omega) = \omega \int_0^{\infty} G(t'') \sin(\omega t'') dt'' \quad (2.14)$$

y

$$G''(\omega) = \omega \int_0^{\infty} G(t'') \cos(\omega t'') dt''. \quad (2.15)$$

Con $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ definimos el módulo viscoelástico complejo como,

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega). \quad (2.16)$$

G' es el término del módulo de relajación en fase con la deformación aplicada. Este representa la respuesta elástica del fluido. G'' es el módulo de pérdida, el cuál está en fase con la rapidez de corte. Los módulos elástico o de almacenamiento y de pérdida nos revelan algunas propiedades viscoelásticas del material, mientras que los experimentos de flujo nos dan información de los cambios del material en respuesta a la deformación. De esta forma, el módulo viscoelástico complejo, y por tanto, su parte real e imaginaria, pueden obtenerse en un experimento de flujo oscilatorio.

2.3. Reología de Micelas tubulares Flexibles

En la década de 1980, Toshiyuki Shikata y colaboradores [5, 51, 52] estudiaron la viscoelasticidad del sistema $CTAB/NaSal/H_2O$, variando las concentraciones de $CTAB$ y $NaSal$ y compararon sus resultados con los de soluciones de polímeros flexibles. Variaron la razón de concentraciones, $R = [NaSal] / [CTAB]$, y encontraron que para $R \rightarrow 1$ a una concentración dada de $CTAB$, el comportamiento viscoelástico cambiaba de ser similar al de polímeros no entrecruzados de bajo peso molecular en solución, a un comportamiento similar al de soluciones poliméricas de alto peso molecular completamente entrecruzadas. Lo que sugiere que las micelas comienzan a formarse conforme R crece. Encuentran que por encima de un valor crítico de R , el comportamiento viscoelástico puede ser representado por el modelo de Maxwell (fig. 2.4),

$$G(t) = G_o e^{-t/\tau} \quad (2.17)$$

caracterizado por tener un solo tiempo de relajación, τ . La conclusión principal en su reporte fue que el comportamiento Maxwelliano es debido a la existencia de rompimiento y recombinación de las micelas tubulares [52], de acuerdo con el modelo de Cates [9, 53]. Los resultados de los experimentos de flujo oscilatorio han sido confirmados por muchos autores [8, 10, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61].

Un sistema con características similares al comportamiento reológico encontrado en las MTF, conocido como malla transitoria, lo discute Ronald G. Larson [62]. Este es un sistema hipotético, que consiste de una red polimérica débilmente entrecruzada químicamente, es decir, los puntos de unión entre las cadenas no son fijos y pueden romperse y rehacerse. El resultado principal de este modelo de malla transitoria es que el sistema presenta un solo tiempo de relajación, al igual que los sistemas de MTF. En este modelo, se supone que la probabilidad de rompimiento y formación de nuevos puntos de entrecruzamiento son iguales y resultan en un solo tiempo de relajación. El módulo complejo para este sistema resulta ser

$$G^*(\omega) = G_o \frac{(\omega\tau)}{1 + (\omega\tau)^2} (\omega\tau + i),$$

por lo que los módulos elástico y viscoso son:

$$G'(\omega) = G_o \frac{(\omega\tau)^2}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (2.18)$$

y

$$G''(\omega) = G_o \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}. \quad (2.19)$$

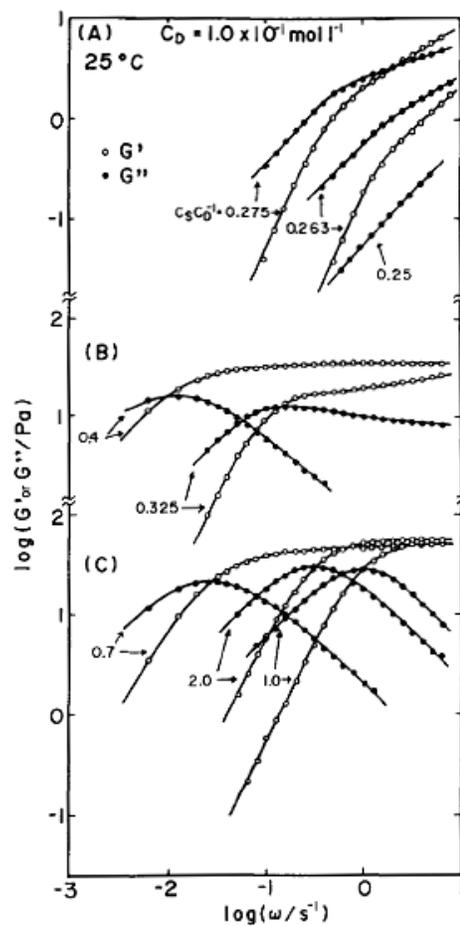


Figura 2.4: Curvas de los módulos viscoelásticos para el sistema *CTAB/NaSal* + *H₂O* a varias concentraciones de *NaSal* con concentración constante de *CTAB*. Fuente: [52]

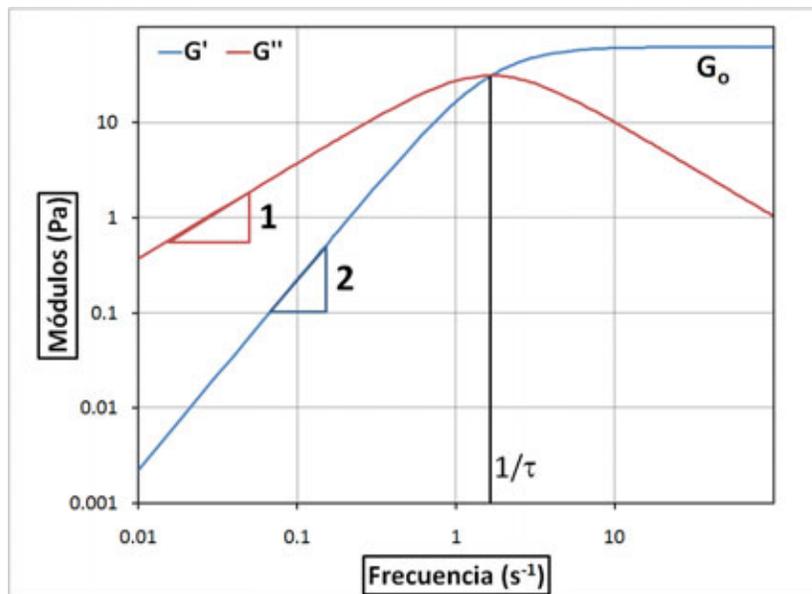


Figura 2.5: Gráfica ilustrativa de los módulos elástico y viscoso como función de la frecuencia. En la gráfica se indican el módulo G_o , el tiempo de relajación y las pendientes de ambas respuestas cuando la frecuencia es pequeña, $\omega \ll 1/\tau$.

2.3.1. El modelo de Maxwell

Las expresiones dadas por las ecuaciones 2.19 y 2.18 son precisamente las que se obtienen en el modelo propuesto por Maxwell, en el cual, para explicar la respuesta de un sistema viscoelástico, se propone un sistema representado por un resorte y un amortiguador en serie. En la figura 2.5 se muestran las curvas del módulo de pérdida, $G''(\omega)$, y el módulo elástico, $G'(\omega)$. $G'(\omega)$ presenta una meseta de magnitud G_o , que, en la imagen de resorte-amortiguador, representa la constante de restitución del resorte. El tiempo de relajación τ se puede encontrar gráficamente ya que $G'(1/\tau) = G''(1/\tau)$. A frecuencias pequeñas, en el límite $\omega \ll 1$, el módulo elástico es proporcional al cuadrado de la frecuencia ω y el módulo de pérdida o viscoso es linealmente proporcional a ω , es decir, a frecuencias pequeñas, el comportamiento Newtoniano predomina sobre el elástico. La viscosidad estática está dada por $\eta_o = G_o\tau$. En micelas tubulares, η_o puede variar desde 10^{-3} hasta $10^3 Pa \cdot s$ para una misma concentración de tensoactivo, variando la concentración de la sal o contraión. El tiempo de relajación puede variar desde 1 ms (determinado por la resolución de los reómetros mecánicos), hasta varias horas [7].

2.4. El modelo de reacción-reptación

Como se vió en párrafos anteriores, el tiempo de relajación de Maxwell puede ser explicado en términos de una red con puntos de entrecruzamiento que se rompen y también se forman a una misma tasa, lo cual nos hace pensar en un fenómeno de rompimiento y recombinación de las micelas con un tiempo característico τ_{rr} .

Dada la similitud con sistemas poliméricos, y suponiendo que las micelas son lineales, es natural pensar que también se presente el fenómeno de reptación en las micelas tubulares. A finales de la década de los 1980, Cates desarrolló el modelo de cinética de reacción reptación para explicar la relajación de los sistemas de micelas tubulares [9, 53]. El modelo está basado en la hipótesis de que las micelas forman una red entrelazada en el régimen viscoelástico, análogo a los sistemas poliméricos.

El modelo de reptación se basa en la hipótesis de que una micela tubular está rodeada por otras micelas de la misma especie, de tal forma que se crea un tubo en el cual *vive* esta micela. Considerando el caso extremo en que las micelas no se rompen, la micela estará atrapada por sus vecinas, obstaculizando la difusión normal al contorno de la micela. La relajación podrá ocurrir únicamente debido a que las micelas vecinas se desentrelacen, permitiendo el movimiento de la primera a lo largo de su contorno.

Al aplicar una pequeña deformación al sistema, al tiempo $t = 0$, se induce un esfuerzo, el cuál está asociado con la pérdida de entropía del sistema micelar deformándose. Conforme las micelas reptan fuera de su tubo original, se crea un nuevo tubo, el cual está en equilibrio con el entorno deformado. Así, la fracción de esfuerzo, $\mu(t)$ remanente al tiempo t es justamente la fracción del tubo original que sigue ocupando la micela al tiempo t [10]. En un sistema monodisperso [63],

$$\mu(t) = \frac{8}{\pi^2} \sum_{p=\text{impar}} p^{-2} \exp(-tp^2/\tau_{rep}) \quad (2.20)$$

donde $\tau_{rep} \simeq \bar{L}_C^2/D_c$ es el tiempo de relajación más largo y $D_c \sim 1/L_C$ es la constante de difusión curvilínea de la micela en su tubo.

Como primera aproximación se puede construir la función de relajación, $\mu(t)$, como el promedio pesado de la ec. 2.20 sobre la distribución de longitudes de micela, $c(L_C)$, [9]

$$\mu(t) \sim \exp[-const(t/\tau_{rep}(\bar{L}_C))^{1/4}] \quad (2.21)$$

La expresión anterior para el decaimiento del esfuerzo, claramente no es exponencial simple, contraviniendo los resultados experimentales. A la reptación se acopla el rompimiento de las micelas. Para este efecto, Cates [9] plantea dos hipótesis:

(a) El rompimiento de las micelas es un proceso unimolecular, con igual probabilidad de ocurrir en cualquier punto de la micela en cualquier momento en todas las micelas. Definimos el parámetro $\tau_{rr} = 1/(k\bar{L})$ como el tiempo de vida de una cadena de longitud media \bar{L} hasta antes de romperse en dos piezas, donde k es la rapidez de esta reacción, constante para todos los *enlaces*. (b) La recombinación es un proceso bimolecular, con una rapidez independiente de los pesos moleculares de las dos micelas reaccionando. Más aún, hay suficientes extremos en el sistema, que es prácticamente imposible que dos extremos provenientes de un mismo rompimiento se vuelvan a unir. El tiempo de recombinación es también τ_{rr} .

Con estas hipótesis, las ecuaciones acopladas de reacción/reptación pueden ser tratadas como un proceso estocástico unidimensional cuya estadística puede resolverse numéricamente. Cuando el tiempo de rompimiento $\tau_{rr} \gg \tau_{rep}$, la función de relajación sigue el comportamiento dado por la ec. 2.20. Cuando $\tau_{rr} \ll \tau_{rep}$ la función de relajación sigue una exponencial simple con tiempo de relajación

$$\tau = (\tau_{rr}\tau_{rep})^{1/2} \quad (2.22)$$

Este tiempo de relajación se puede explicar si observamos que el tiempo que tarda en relajar el esfuerzo asociado a un segmento de tubo es el tiempo que tarda un extremo de la micela en cruzar ese segmento de tubo. Este extremo tiene un tiempo finito de vida, τ_{rr} , durante el cual puede moverse por reptación una distancia curvilínea l , que obedece a $D_c l^2 \simeq \tau_{rr}$. Para que este extremo atravesara el segmento de tubo, en su periodo de vida, debe originarse de un rompimiento de la micela a una distancia $\simeq l$ de ese segmento de tubo. Para que inicie este proceso de reptar, es necesario esperar a que suceda un rompimiento. El tiempo de espera es $\tau \simeq 1/(kl) \sim (\tau_{rr}\tau_{rep})^{1/2}$ [10]. Sin embargo, aunque si se ha logrado [46], ha sido difícil determinar experimentalmente τ_{rep} y τ_{rr} de forma separada para confirmar la ec. 2.22.

Debido a la dinámica de rompimiento y recombinación, las micelas tubulares son descritas como *polímeros vivos*. El comportamiento maxwelliano en micelas tubulares es tan general, que la presencia de este comportamiento en un sistema es una fuerte indicación de la presencia de estructuras tubulares flexibles.

2.5. Microreología

Desde finales del siglo pasado se han utilizado nuevas técnicas experimentales para estudiar sistemas de fluidos complejos, entre ellas la microreología. El principio de estas técnicas es encontrar la relación entre la dinámica de micropartículas insertadas en el

sistema con las propiedades reológicas de este último. Se ha dividido en dos tipos de microreología dependiendo de si las partículas son manipuladas directamente (microreología activa) o si la dinámica de estas es debida a las fluctuaciones térmicas (microreología pasiva) [64]. Entre las técnicas de microreología activa se encuentran las de magneto-microreología, microreología con pinzas ópticas y microscopía de fuerza atómica. Entre las técnicas de microreología pasiva se encuentran la de dispersión dinámica de luz de un solo evento de dispersión, dispersión de onda difusa (DWS) y *video-tracking* [64].

En microreología pasiva, la dinámica de las partículas trazadoras, ya sean insertadas en, o sean parte del sistema de interés, está definida por las fuerzas estocásticas térmicas del medio. La ecuación de Langevin resulta ser un buen modelo para describir la dinámica de partículas en un fluido simple. Si se inserta un término de memoria, dependiente únicamente del tiempo, en la ecuación de Langevin estaremos tomando en cuenta la condición de viscoelasticidad del medio. A continuación se resuelve la ecuación de Langevin para una partícula en un fluido complejo con un término de memoria dependiente del tiempo y se determina una relación entre la dinámica de la partícula, es decir el desplazamiento cuadrático medio, $\langle \Delta r^2(t) \rangle$, y el módulo viscoelástico complejo.

2.5.1. Ecuación de Langevin generalizada

Examinemos el caso de una partícula esférica en un fluido viscoelástico. La viscoelasticidad del material la incorporamos a través de un término de memoria $\zeta(t)$, modificando la ecuación de Langevin de la siguiente manera:

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt}(t) = \mathbf{f}_R(t) - \int_0^t \zeta(t-t') \mathbf{v}(t') dt', \quad (2.23)$$

donde m es la masa de la partícula, v es su velocidad, $\zeta(t-t')$ es la función de memoria y $\mathbf{f}_R(t)$ es la fuerza estocástica que ejercen las moléculas del fluido sobre la partícula. La fuerza estocástica $\mathbf{f}(t)$ cumple con las siguientes hipótesis [65, 66]:

- $\mathbf{f}(t)$ no depende de la posición.
- $\langle \mathbf{f}(t) \rangle = 0$
- El teorema de fluctuación disipación se generaliza como:

$$\langle \mathbf{f}(t) \cdot \mathbf{f}(t+\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \mathbf{f}(t) \cdot \mathbf{f}(t+\tau) d\tau = 3k_B T \zeta(t) \quad (2.24)$$

- Todos los momentos impares son cero:

$$\langle f_e(t_1)f_e(t_2)\dots f_e(t_{2n+1}) \rangle = 0, \quad (2.25)$$

donde e representa la coordenada x , y o z .

- Los momentos pares cuplen con el teorema de Isserlis:

$$\langle f_e(t_1)f_e(t_2)\dots f_e(t_{2n}) \rangle = \sum \prod_{k_j < k_l} \langle f_e(t_{k_j})f_e(t_{k_l}) \rangle \quad (2.26)$$

Cuando el fluido tiene un comportamiento Newtoniano, la función de memoria se reduce a:

$$\zeta(t) = \zeta\delta(t),$$

con ζ una constante y $\delta(t)$ la función delta de Dirac. Y el teorema de fluctuación disipación se recupera:

$$\langle \mathbf{f}(t) \cdot \mathbf{f}(t + \tau) \rangle = 3k_B T \zeta \delta(\tau).$$

Para resolver la ecuación de Langevin generalizada, ec. 2.23, aplicamos la transformada de Laplace en ambos lados de la igualdad,

$$m(s\tilde{\mathbf{v}}(s) - \mathbf{v}(0)) = \tilde{\mathbf{f}}_R - \tilde{\zeta}(s)\tilde{\mathbf{v}}(s), \quad (2.27)$$

donde

$$\tilde{g}(s) = \int_0^\infty g(t)e^{-st} dt$$

y hemos utilizado el teorema de la convolución,

$$\tilde{g}(s)\tilde{h}(s) = \int_0^\infty e^{-st} \int_0^t g(t-t')h(t')dt' dt.$$

Reacomodando los términos en la ec. 2.27, multiplicando por $\mathbf{v}(0)$ y aplicando el promedio sobre el ensamble (canónico), obtenemos,

$$\langle [ms + \tilde{\zeta}(s)] \mathbf{v}(0) \cdot \tilde{\mathbf{v}}(s) \rangle = \langle \tilde{\mathbf{f}}_R(s) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle + m\langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle.$$

El término $\langle \tilde{\mathbf{f}}_R(s) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle$ se anula debido al principio de causalidad, que implica que las fuerzas actuando sobre la partícula no pueden influir en su velocidad inicial.

Utilizando el teorema de equipartición de la energía, la correlación de velocidades, $m\langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle = m\langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(t) \rangle = 3k_B T$, de donde obtenemos que,

$$\langle \mathbf{v}(0) \cdot \tilde{\mathbf{v}}(s) \rangle = \frac{3k_B T}{ms + \tilde{\zeta}(s)}, \quad (2.28)$$

donde hemos sacado el término $[ms + \tilde{\zeta}(s)]$ del promedio ya que es independiente de la posición y la velocidad.

Por otro lado, la posición de la partícula está relacionada con su velocidad por,

$$\Delta \mathbf{r}(t) \equiv \mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0) = \int_0^t \mathbf{v}(t') dt'. \quad (2.29)$$

Elevando al cuadrado y derivando respecto del tiempo la ec. 2.29, obtenemos,

$$\frac{d}{dt} \Delta \mathbf{r}^2(t) = 2 \int_0^t \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(t') dt'.$$

Aplicando el promedio de ensamble y utilizando el hecho de que el sistema está en equilibrio, por lo que $\langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(t+t') \rangle = \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t') \rangle = \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(-t') \rangle$,

$$\frac{d}{dt} \langle \Delta \mathbf{r}^2(t) \rangle = 2 \int_0^t \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t') \rangle dt'.$$

Ahora, aplicamos la transformada de Laplace a toda la ecuación anterior para obtener,

$$s \langle \Delta \tilde{\mathbf{r}}^2(s) \rangle = \frac{2 \langle \mathbf{v}(0) \cdot \tilde{\mathbf{v}}(s) \rangle}{s},$$

de donde, finalmente obtenemos que,

$$\langle \mathbf{v}(0) \cdot \tilde{\mathbf{v}}(s) \rangle = \frac{s^2}{2} \langle \Delta \tilde{\mathbf{r}}^2(s) \rangle. \quad (2.30)$$

Igualando las ecuaciones 2.28 y 2.30, obtenemos

$$\frac{s^2}{2} \langle \Delta \tilde{\mathbf{r}}^2(s) \rangle = \frac{3k_B T}{ms + \tilde{\zeta}(s)},$$

donde, al despejar $\tilde{\zeta}(s)$, encontramos:

$$\tilde{\zeta}(s) = \frac{6k_B T}{s^2 \langle \Delta \tilde{\mathbf{r}}^2(s) \rangle} - ms. \quad (2.31)$$

Si ahora suponemos que la función de memoria $\tilde{\zeta}(s)$ es proporcional a la viscosidad de bulto $\tilde{\eta}(s)$ con la relación [66],

$$\tilde{\eta}(s) = \frac{\tilde{\zeta}(s)}{6\pi a}, \quad (2.32)$$

con a el radio de la partícula, tenemos que,

$$\tilde{\eta}(s) = \frac{k_B T}{\pi a s^2 \langle \Delta \tilde{\mathbf{r}}^2(s) \rangle} - \frac{ms}{6\pi a}.$$

Finalmente, dado que $\tilde{G}(s) = s\tilde{\eta}(s)$, el módulo viscoelástico complejo es,

$$\tilde{G}(s) = \frac{k_B T}{\pi a s \langle \Delta \tilde{\mathbf{r}}^2(s) \rangle} - \frac{m s^2}{6 \pi a}. \quad (2.33)$$

Haciendo continuación analítica, $s \rightarrow i\omega$, obtenemos, al final, la relación entre el módulo viscoelástico complejo $G^*(\omega)$ de bulto y el desplazamiento cuadrático de la partícula:

$$G^*(\omega) = \frac{k_B T}{\pi a i \omega \langle \Delta r^2(\omega) \rangle}, \quad (2.34)$$

donde hemos despreciado el término de inercia $m s^2$ ya que es muy pequeño. Por ejemplo, para partículas de poliestireno de 800 nm de diámetro, $m/6\pi a = 3.7 \times 10^{-14}$ kg/m, entonces, para que el término de inercia sea del orden de la unidad, $\omega \sim 10^7$ rad · s⁻¹. El término de inercia contribuiría a la parte elástica del módulo viscoelástico.

De esta manera, podemos medir el módulo viscoelástico de un fluido si tenemos la forma de medir el desplazamiento cuadrático medio de partículas embebidas en el fluido.

En esta tesis se implementó la técnica experimental de Dispersión de Onda Difusa (DWS), con la cual es posible determinar el desplazamiento cuadrático medio de partículas en un fluido viscoelástico, a partir de la función de autocorrelación temporal de la intensidad en sistemas con una concentración alta de partículas dispersoras, pero no tan alta para poder ignorar efectos de interacciones entre ellas. En la sección siguiente, se discuten los trabajos previos de microreología utilizando la técnica de DWS.

2.5.2. Microreología de micelas tubulares

El primer trabajo de microreología utilizando DWS en sistemas de MTF, del que tenemos conocimiento, es el de van Zanten *et al* [28]. En este, proponen un modelo para el movimiento Browniano de partículas de látex en el sistema *CTAB/KBr + H₂O* como un sistema representativo de micelas tubulares. Resuelven la ecuación de Langevin generalizada para el desplazamiento cuadrático medio, $\Delta r^2(t)$, con la función de memoria de un fluido Maxwelliano (ec. 2.17). Este modelo muestra un régimen balístico a tiempos mucho menores que el tiempo browniano $\tau_B = m/(6\pi\eta r_p)$, donde m es la masa de la partícula, η la viscosidad estática del sistema micelar, y r_p el radio de la partícula browniana. A tiempos intermedios, el desplazamiento tiene un comportamiento de oscilador amortiguado. En el régimen de tiempos mucho mayores que el tiempo macroscópico de relajación, τ , el desplazamiento cuadrático medio es lineal con el tiempo. El modelo propuesto sólo recupera el comportamiento experimental a tiempos largos, donde $\Delta r^2(t) = \frac{6k_B T}{\zeta}(t + \tau)$, con ζ el coeficiente de fricción de las partículas. A partir de

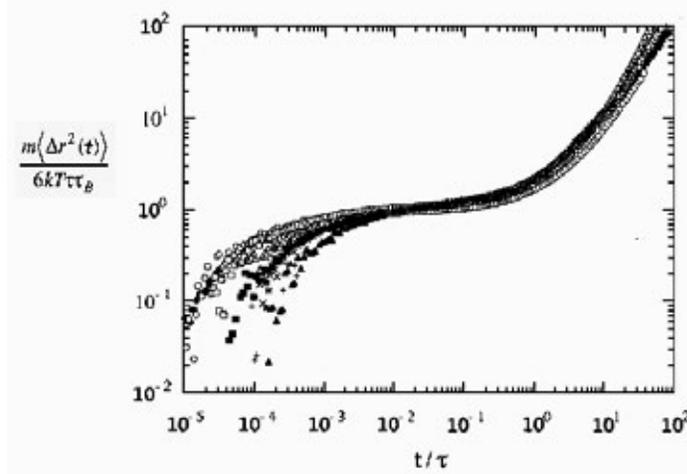


Figura 2.6: En esta gráfica se muestra como caen en una misma curva maestra, todas las curvas experimentales del desplazamiento cuadrático medio de partículas embebidas en el sistema $CTAB/KBr + H_2O$. Fuente: van Zanten y Rufener [28]

la meseta del desplazamiento cuadrático medio determinan el valor de $G_o = \frac{\eta}{\tau} = \frac{m}{6\pi r_p \tau_B \tau}$, el cual es del mismo orden que los valores obtenidos en sistemas similares. Reescalan las curvas del desplazamiento cuadrático graficando $m\langle\Delta r^2(t)\rangle/(6k_B T \tau_B \tau)$ vs. t/τ de donde encuentran que todas las curvas coinciden en una sola para tiempos largos, como se muestra en la figura 2.6. Los autores no detallan sobre la técnica experimental.

Cardinaux, *et al* [29] estudiaron el sistema de éter de mono n-hexadecil de hexaetilen glicol ($C_{16}E_6$) en agua, el cual forma micelas tubulares a altas concentraciones de tensoactivo. Utilizaron las técnicas de DWS y DWS con CCD (charge-coupled device, *dispositivo de cargas [eléctricas] interconectadas*) con esferas de poliestireno de dos tamaños distintos ($0.75 \mu m$ y $1.5 \mu m$). Para el análisis microreológico, utilizan la expresión 2.34. En sus resultados tuvieron que utilizar un factor de 1.5-2 para que sus resultados coincidieran numéricamente con las mediciones de reometría mecánica. Los autores no pudieron explicar el origen de este factor.

Bellour *et al* [30] por su parte estudiaron los sistemas de sulfonato de hexano de cetiltrimetilamonio ($CTAC_6SO_3$) y sulfonato de heptano de cetiltrimetilamonio ($CTAC_7SO_3$). En este trabajo, los autores obtuvieron el desplazamiento cuadrático medio, $\langle\Delta r^2(t)\rangle$, para partículas de poliestireno de $0.535 \mu m$ en el régimen micelar semidiluido. En análisis de la curva del $\langle\Delta r^2(t)\rangle$, reconocen tres regímenes: I) A tiempos cortos, las partículas se mueven libremente en el solvente describiendo una dinámica browniana. II) A tiempos intermedios, el $\langle\Delta r^2(t)\rangle$ permanece constante, al igual que una partícula atrapada dentro de una caja y III) a tiempos largos, las partículas vuelven a

moverse con movimiento browniano, pero ahora la viscosidad del medio (micelas tubulares en agua) es la que gobierna la dinámica de las partículas. Con estas observaciones plantean un modelo fenomenológico para $\langle \Delta r^2(t) \rangle$. Primero las partículas se mueven en una caja en la que son libres de moverse sin sentir el efecto de las paredes. Sin embargo, las partículas, al estar atrapadas en la caja, presentan una meseta en el desplazamiento cuadrático medio. Este efecto había sido observado anteriormente en geles, donde

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 6\delta^2 \left(1 - e^{-\frac{D_o t}{\delta^2}} \right), \quad (2.35)$$

con $6\delta^2$ el desplazamiento cuadrático medio máximo y D_o el coeficiente de difusión del solvente. Debido al rompimiento y recombinación de las micelas, las partículas escapan de su caja y pueden migrar permitiendo que en tiempos mayores al tiempo de rompimiento y recombinación, τ_{rr} , las partículas describan un movimiento difusivo llevado por la viscosidad del medio.

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 6\delta^2 \left(1 + \frac{D_m t}{\delta^2} \right), \quad (2.36)$$

donde D_m es el coeficiente de difusión del medio. Conjuntando estos regímenes, el desplazamiento cuadrático medio resulta

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 6\delta^2 \left(1 - e^{-\frac{D_o t}{\delta^2}} \right) \left(1 + \frac{D_m t}{\delta^2} \right). \quad (2.37)$$

Sin embargo, la curvas experimentales presentaban un acercamiento asintótico a $6\delta^2$ más lento que el que predice la ecuación anterior, eq. 2.37. Esto es indicativo de la presencia de más de un tiempo de relajación, por lo que se insertó un parámetro α para tomar en cuenta un espectro de tiempos de relajación en lugar de uno solo. En este caso, $\alpha = 1$ corresponde a un solo tiempo, y cuanto más pequeño es α , mayor es el espectro de tiempos. Tomando en consideración estos argumentos, la ecuación final que proponen estos autores es

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 6\delta^2 \left(1 - e^{-\left(\frac{D_o t}{\delta^2}\right)^\alpha} \right)^{1/\alpha} \left(1 + \frac{D_m t}{\delta^2} \right). \quad (2.38)$$

Los módulos de pérdida, G'' , y almacenamiento, G''' , los obtienen utilizando la ec. 2.34, donde la transformada unilateral de Fourier la calculan a partir de la curva de ajuste dada por la ec. 2.38. La comparación con mediciones reométricas es buena.

La publicación más reciente de microreología de micelas tubulares es la del trabajo de Willenbacher *et al* [31]. Miden el desplazamiento cuadrático medio de partículas de poliestireno de $0.72 \mu m$ con la técnica experimental de DWS y calculan los módulos viscoelásticos utilizando la ec. 2.34. Para este efecto, obtienen la curva $\ln(\langle \Delta r^2(\ln t) \rangle)$

a partir de los datos experimentales obtenidos con DWS, ajustan los datos de esta curva con un polinomio de grado 6-7 y calculan la transformada unilateral de Fourier de la curva de ajuste. El sistema de estudio fue cetilpiridinio de cloro(*CPyCl*)/Salicilato de sodio (*NaSal*)/agua (H_2O) a distintas temperaturas. Relacionan las mediciones de microreología con parámetros mesoscópicos de las micelas como las longitudes de persistencia, l_p , entre cruces de micelas, l_e , longitud de contorno, L , y tamaño de malla, ζ , así como las tendencias del módulo de pérdida, G'' en los distintos regímenes y el valor de la meseta del módulo de almacenamiento, G' . Los resultados son muy cercanos a los obtenidos con reometría mecánica y una nueva técnica reométrica en la que se realiza un flujo de estrangulación oscilatorio en el intervalo de frecuencias de 0.2 a 10^4 *rad/s*.

Capítulo 3

Dispersión de onda difusa

Una de las principales limitaciones al estudiar, experimentalmente, la dinámica de fluidos complejos utilizando técnicas ópticas ha sido la concentración de las muestras y también la opacidad de éstas. Utilizando las técnicas de Dispersión de Luz Dinámica (DLS) y Dispersión de Luz Estática (SLS) se puede obtener información acerca del tamaño de las partículas en una muestra y también propiedades dinámicas a partir de la obtención del desplazamiento cuadrático medio; sin embargo, el tipo de sistemas está limitado a muestras muy diluidas de forma que la aproximación de dispersión única se satisfaga.

Existen técnicas experimentales de dispersión de luz en las cuales es posible separar la contribución de la dispersión múltiple y obtener la función de autocorrelación de la intensidad de un solo evento. Éstas técnicas son la dispersión dinámica de dos colores (TCCLS) [67, 68, 69] y dispersión dinámica de luz 3D (3DDLS) [70, 71, 72]. Con éstas técnicas es posible acceder a sistemas con esparcimiento moderado.

La Espectroscopía de Luz Difusa se basa en dos aproximaciones principales: la primera consiste en considerar la propagación de la luz como un proceso difusivo. La luz múltiplemente dispersada dentro de la muestra, después de haber viajado una distancia l^* , pierde toda información de su origen y su dirección de propagación se vuelve aleatoria, de forma que el proceso se puede describir como un proceso de propagación aleatorio. La forma más simple de describir este proceso es a través de la aproximación de difusión. En esta aproximación se ignora cualquier efecto de interferencia de luz dentro de la muestra y supone que la intensidad de la luz se difunde.

La segunda aproximación fundamental, inherente en dispersión de onda difusa (DWS), es el tratamiento del efecto de la dinámica de los dispersores sobre la fase de la luz. Como el número de eventos de dispersión es muy grande, el detalle de cada uno de estos no es importante. Esto nos permite aproximar a cada uno de los eventos de dispersión por la

contribución de un evento de dispersión promedio. Así, el conocimiento de una longitud de camino, obtenido con el uso de la aproximación de difusión determina el número de los eventos de dispersión promedio que contribuyen a cada trayectoria [32]. Para poder resolver el problema de la dispersión múltiple, es necesario resolver primero el caso en que la luz presenta solo un evento de dispersión dentro de la muestra.

3.1. Dispersión única

En el experimento de dispersión dinámica de luz simple se hace incidir luz de láser con vector de onda \mathbf{k}_0 sobre la muestra; la luz dispersada es detectada a un ángulo θ respecto al eje del haz incidente. De la teoría de dispersión de luz debida a las fluctuaciones del medio, se obtiene [73]

$$\mathbf{E}_s(\mathbf{r}, t) = \frac{\epsilon_o}{\langle \epsilon \rangle} \mathbf{k}_f \times \mathbf{k}_f \times \mathbf{E}_i^{(0)} \frac{\exp [i (k_o r - \omega_o t)]}{4\pi r} \cdot \int \delta\chi_e(\mathbf{r}', t) \exp [i (\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}')] d^3 r', \quad (3.1)$$

donde \mathbf{r} es la posición del detector, $\delta\chi_e(\mathbf{r}', t)$ es la fluctuación en la susceptibilidad eléctrica en \mathbf{r}' al tiempo t , \mathbf{k}_f es el vector de onda de la onda dispersada, $\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_o$, ϵ_o es la constante dieléctrica del vacío y $\langle \epsilon \rangle$ es la constante dieléctrica promedio de la muestra.

En la representación de la energía libre de Helmholtz,

$$\chi_e = \chi_e(T, \rho_p, \rho_s),$$

donde ρ_p es la densidad de partículas y ρ_s es la densidad del solvente.

Suponiendo que las fluctuaciones en la densidad del solvente, $\delta\rho_s$, son pequeñas y que las fluctuaciones en la susceptibilidad no dependen fuertemente de la temperatura, $\frac{\partial\chi_e}{\partial T} \sim 0$, encontramos que

$$\delta\chi_e \simeq \chi_\rho \delta\rho_p(\mathbf{r}, t). \quad (3.2)$$

Si tenemos N partículas diluidas en el solvente

$$\delta\rho_p(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta[\mathbf{r} - \mathbf{R}_i(t)] - \langle \rho \rangle, \quad (3.3)$$

con $\mathbf{R}_i(t)$ la posición de la i -ésima partícula al tiempo t .

Sustituyendo en la ecuación 3.1, la expresión 3.2 y la expresión 3.3, obtenemos

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_s(\mathbf{r}, t) &= \frac{\epsilon_o}{\langle \epsilon \rangle} \mathbf{k}_f \times \mathbf{k}_f \times \mathbf{E}_i^{(0)} \frac{\exp [i (k_o r - \omega_o t)]}{4\pi r} \chi_\rho \\ &\times \sum_{i=1}^N \int (\delta [\mathbf{r} - \mathbf{R}_i (t)] - \langle \rho \rangle) \exp [i (\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}')] d^3 r'. \end{aligned}$$

Para $\mathbf{q} \neq 0$, es decir, $\mathbf{k}_f \neq \mathbf{k}_o$,

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_s(\mathbf{r}, t) &= \frac{\epsilon_o}{\langle \epsilon \rangle} \mathbf{k}_f \times \mathbf{k}_f \times \mathbf{E}_i^{(0)} \frac{\exp [i (k_o r - \omega_o t)]}{4\pi r} \chi_\rho \\ &\times \sum_{i=1}^N \exp [i (\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i (t))]. \end{aligned}$$

Haciendo

$$\mathbf{E}_0(\mathbf{r}) = \frac{\epsilon_o}{\langle \epsilon \rangle} \mathbf{k}_f \times \mathbf{k}_f \times \mathbf{E}_i^{(0)} \frac{\exp [i k_o r]}{4\pi r} \chi_\rho,$$

obtenemos

$$\mathbf{E}_s(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) \exp [-i\omega_o t] \sum_{i=1}^N \exp [i (\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i (t))]. \quad (3.4)$$

Las fluctuaciones en la amplitud del campo dependen del movimiento de las partículas y pueden ser caracterizadas por la función de autocorrelación temporal de la intensidad,

$$g_{(2)}(t) \equiv \frac{1}{\beta} \left(\frac{\langle I(t)I(0) \rangle}{\langle I(0) \rangle^2} - 1 \right) = \left(\frac{\langle E(0)E^*(t) \rangle}{\langle |E(0)|^2 \rangle} \right)^2 = |g_{(1)}(t)|^2, \quad (3.5)$$

donde β es una constante determinada por la óptica del experimento. La segunda igualdad es conocida como la relación de Siegert.

A partir de la expresión 3.4 y la relación 3.5, obtenemos la función de autocorrelación del campo

$$g_{(1)}(t) = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \exp [-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_i (t) - \mathbf{R}_j (0))] \rangle}{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \exp [-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_i (0) - \mathbf{R}_j (0))] \rangle}. \quad (3.6)$$

Si no hay interacción ni correlación entre las partículas dispersoras, los términos cruzados se anulan y la expresión 3.6 se convierte en

$$\begin{aligned} g_{(1)}(t) &= \frac{\sum_{i=1}^N \langle \exp [-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_i (t) - \mathbf{R}_i (0))] \rangle}{N} \\ &= \langle \exp [-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} (t) - \mathbf{r} (0))] \rangle, \end{aligned} \quad (3.7)$$

donde $\mathbf{r}(t)$ es la posición de una de las partículas dispersoras al tiempo t .

Si $\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0) = \Delta \mathbf{r}$ es una variable gaussiana, la función de densidad de probabilidad es

$$P(\Delta \mathbf{r}) = \frac{3^{3/2}}{(2\pi\sigma^2)^{3/2}} \exp \left[-\frac{3(\Delta \mathbf{r})^2}{2\sigma^2} \right],$$

con $\sigma = \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2} = \sqrt{\langle \Delta \mathbf{r}^2 \rangle}$, la desviación estándar total. Hemos supuesto que la distribución es completamente simétrica, de forma que la matriz de covarianza es diagonal y además $\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = \sigma^2/3$. Entonces,

$$g_{(1)}(t) = \langle \exp[-i\mathbf{q} \cdot \Delta \mathbf{r}] \rangle = \frac{3^{3/2}}{(2\pi\sigma^2)^{3/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\frac{3(\Delta \mathbf{r})^2}{2\sigma^2} - i\mathbf{q} \cdot \Delta \mathbf{r} \right] d^3 \Delta \mathbf{r}.$$

Completando cuadrados en el argumento de la exponencial y haciendo un cambio de variable, llegamos a la expresión para la función de autocorrelación en el caso de un solo evento de dispersión

$$g_{(1)}(t) = \exp \left[-\frac{q^2 \langle \Delta \mathbf{r}^2 \rangle}{6} \right]. \quad (3.8)$$

3.2. Dispersión de onda difusa estándar

3.2.1. Dispersión Múltiple

Cuando la aproximación de un solo evento de dispersión deja de ser válida, se debe de considerar el efecto de la dispersión múltiple. En este caso, existen dos longitudes que caracterizan el transporte de la luz: la longitud de camino libre medio, l , entre los eventos de dispersión y la longitud de camino libre medio de transporte, l^* .

En suspensiones diluidas,

$$l = \frac{1}{\rho\sigma}, \quad (3.9)$$

donde ρ es la densidad de número de partículas y σ es la sección eficaz total de esparcimiento de una sola partícula.

l^* es la longitud que recorre un fotón, en promedio, hasta que su trayectoria es considerada aleatoria. Esta se define como

$$l^* = \frac{1}{\rho\sigma_{tr}} = \frac{l}{\langle 1 - \cos[\theta] \rangle}, \quad (3.10)$$

donde σ_{tr} es la sección transversal de transporte, θ es el ángulo de dispersión y $\langle \rangle$ significa que hay que obtener el promedio de ensamble sobre los eventos de dispersión.

En el límite de partículas pequeñas, $k_o a \ll 1$, con $k_o = 2\pi/\lambda$ y a el radio de las partículas, la dispersión de una partícula es isotrópica y la dirección de la luz se hace

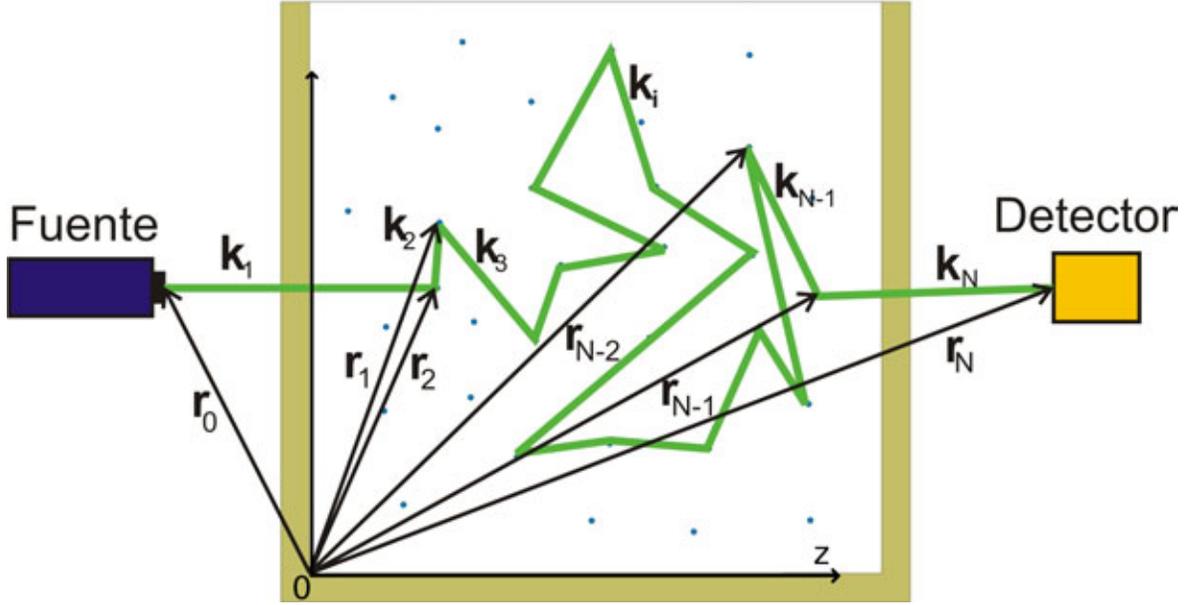


Figura 3.1: Diagrama de la trayectoria de un fotón múltiplemente dispersado.

aleatoria después del primer evento, por lo que $l = l^*$. Para partículas de mayor tamaño, $k_o a \sim 1$, la dispersión de la luz es anisotrópica, favoreciendo la dispersión hacia la dirección de transmisión. En este caso son necesarios muchos eventos de dispersión para que la dirección de la propagación sea aleatoria, por lo que $l^* > l$. En una muestra de caras paralelas, de espesor L y sección transversal infinita, la transmisión de la luz a través de la muestra estará relacionada con la longitud de dispersión. En el caso en que $L \lesssim l^*$, la transmitancia $T_m = I_{inc}/I_{trans}$, con I_k la intensidad de la luz incidente y transmitida, podrá aproximarse por una ley exponencial $T_m \sim \exp[L/l]$ y la mayor parte de la luz atravesará la muestra sin ser dispersada. En cambio, si $L \gg l^*$ entonces resulta que $T_m \propto l^*/L$ y prácticamente toda la luz será múltiplemente dispersada.

Función de autocorrelación

Para calcular la función de correlación, nos guiaremos por la Figura 3.1. La longitud, s , de la trayectoria de un fotón que ha sido dispersado N veces, está dada por

$$s = \sum_{i=0}^N |\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i| = \sum_{i=0}^N \left(\frac{\mathbf{k}_i}{|\mathbf{k}_i|} \right) \cdot (\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i), \quad (3.11)$$

donde \mathbf{r}_o es la posición de la fuente y \mathbf{r}_N es la posición del detector.

Suponiendo que la dispersión del fotón es cuasielástica, es decir, $|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_o| \dots \forall i$, el

corrimiento de fase, $\phi(t)$, está dado por

$$\phi(t) = k_o s(t) = \sum_{i=0}^N \mathbf{k}_i \cdot [\mathbf{r}_{i+1}(t) - \mathbf{r}_i(t)], \quad (3.12)$$

De forma que la amplitud del campo eléctrico dispersado en el detector, lo encontramos al sumar sobre todas las trayectorias

$$E(t) = \sum_p E_p \exp[i\phi_p(t)], \quad (3.13)$$

con p el índice de trayectoria y E_p es la amplitud del campo de la trayectoria p en el detector.

Así, la función de autocorrelación del campo está dada por

$$g_{(1)}(t) = \frac{1}{\langle I \rangle} \left\langle \left(\sum_p E_p \exp[i\phi_p(0)] \right) \left(\sum_{p'} E_{p'}^* \exp[-i\phi_{p'}(t)] \right) \right\rangle,$$

con $\langle I \rangle$ la intensidad promedio total medida en el detector y el asterisco (*) denota complejo conjugado.

En un sistema en que las partículas son independientes, en una aproximación, los campos de diferentes trayectorias no están correlacionados, entonces, los términos con $p \neq p'$ no contribuyen en la suma, por lo que la función de autocorrelación se reduce a

$$g_{(1)}(t) = \frac{1}{\langle I \rangle} \left\langle \sum_p |E_p|^2 \exp[-i(\phi_p(t) - \phi_p(0))] \right\rangle.$$

Si además suponemos que la amplitud del campo y la fase también son estadísticamente independientes,

$$g_{(1)}(t) = \frac{1}{\langle I \rangle} \sum_p \langle |E_p|^2 \rangle \langle \exp[-i(\phi_p(t) - \phi_p(0))] \rangle. \quad (3.14)$$

Al hacer un poco de álgebra, podemos expresar la diferencia de fase, $\phi_p(t) - \phi_p(0)$, en términos de

$$\begin{aligned} \Delta \mathbf{k}_i(t) &= \mathbf{k}_i(t) - \mathbf{k}_i(0), \\ \mathbf{q}_i &= \mathbf{k}_i(0) - \mathbf{k}_{i-1}(0), \\ \Delta \mathbf{r}_i(t) &= \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0) \end{aligned}$$

como

$$\begin{aligned}\Delta\phi_p(t) &= \phi_p(t) - \phi_p(0) \\ &= \sum_{i=0}^N \Delta\mathbf{k}_i(t) \cdot [\mathbf{r}_{i+1}(t) - \mathbf{r}_i(t)] - \sum_{i=1}^N \mathbf{q}_i \cdot \Delta\mathbf{r}_i(t).\end{aligned}$$

Notemos que $\Delta\mathbf{k}_i(t)$ es prácticamente ortogonal a $[\mathbf{r}_{i+1}(t) - \mathbf{r}_i(t)]$. Por lo que, conservando sólo los términos dominantes, obtenemos

$$\Delta\phi_p(t) = - \sum_{i=1}^N \mathbf{q}_i \cdot \Delta\mathbf{r}_i(t). \quad (3.15)$$

\mathbf{q}_i en la expresión anterior es simplemente el vector definido por la diferencia entre los vectores de onda entrante y saliente en un evento de dispersión, y su magnitud está dada por

$$q_i = 2k_o \cos\left[\frac{\theta_i}{2}\right]. \quad (3.16)$$

Sustituyendo la ecuación 3.15 en la ecuación 3.14,

$$g_{(1)}(t) = \frac{1}{\langle I \rangle} \sum_p \langle |E_p|^2 \rangle \left\langle \exp\left[i \sum_{j=1}^N \mathbf{q}_j \cdot \Delta\mathbf{r}_j(t)\right] \right\rangle. \quad (3.17)$$

Suponiendo que el corrimiento de fase $\Delta\phi_p(t)$ es una variable gaussiana, que $|\mathbf{q}_i|$ es independiente de $|\Delta\mathbf{r}_i(t)|$ para toda i y que $\mathbf{q}_i \cdot \Delta\mathbf{r}_i(t)$ es independiente de $\mathbf{q}_j \cdot \Delta\mathbf{r}_j(t)$ para toda $i \neq j$, encontramos que la función de autocorrelación de la amplitud del campo eléctrico es

$$g_{(1)}(t) = \frac{1}{\langle I \rangle} \sum_p \langle |E_p|^2 \rangle \exp\left[-\frac{N \langle q^2 \rangle \langle \Delta r^2(t) \rangle}{3}\right].$$

Ahora bien, utilizando la expresión 3.16 para calcular $\langle q^2 \rangle$ y utilizando el hecho de que para N eventos se tiene que $s = Nl$, obtenemos

$$g_{(1)}(t) = \sum_p \frac{\langle I_p \rangle}{\langle I \rangle} \exp\left[-\frac{k_o^2 \langle \Delta r^2(t) \rangle s}{3 l^*}\right]. \quad (3.18)$$

La suma sobre las trayectorias puede sustituirse por una suma sobre la longitud de las trayectorias. Para hacer esto, es necesario multiplicar por la función de distribución de longitudes de trayectoria, $P(s)$, que nos da el número de trayectorias con longitud s para toda s ,

$$g_{(1)}(t) = \sum_s P(s) \exp\left[-\frac{k_o^2 \langle \Delta r^2(t) \rangle s}{3 l^*}\right]. \quad (3.19)$$

Como el número de trayectorias que puede tomar un fotón, que sale de la fuente y llega al detector, es muy grande, la longitud s prácticamente toma todos los valores reales positivos, por lo que podemos cambiar la suma por una integral:

$$g_{(1)}(t) = \int_0^\infty P(s) \exp\left[-\frac{k_o^2 \langle \Delta r^2(t) \rangle s}{3 l^*}\right] ds. \quad (3.20)$$

Observemos que esta última expresión tiene la forma de una transformada de Laplace. Definiendo $\eta(t) \equiv \frac{k_o^2 \langle \Delta r^2(t) \rangle}{3 l^*}$, podemos escribir

$$g_{(1)}(\eta(t)) = \int_0^\infty P(s) \exp[-\eta(t)s] ds,$$

por lo que podemos decir que

$$g_{(1)}(t) = \mathcal{L} \{P(s)\} (t), \quad (3.21)$$

donde $\mathcal{L} \{ \}$ representa la transformada de Laplace de $\{ \}$. De esta forma, nuestro problema se resuelve cuando encontremos $P(s)$

Cálculo de $P(s)$

La probabilidad de que un fotón que se propaga en un medio inhomogéneo tenga una longitud de trayectoria s , desde la fuente hasta el detector, está dada por $P(s)$. Supongamos que un pulso instantáneo de luz se hace incidir sobre una determinada área de una muestra. Al entrar la luz a la muestra, esta es múltiplemente dispersada, realizando caminatas aleatorias para atravesarla. Si colocamos un detector al otro lado de la muestra, la luz que llega al detector tendrá un retraso respecto al pulso inicial debido al tiempo finito que tarda en llegar un fotón desde la fuente hasta el detector.

En el límite en que el número de eventos de dispersión es muy grande, es posible considerar que el tiempo que tarda en llegar un fotón desde la fuente hasta el detector es únicamente el tiempo que estuvo dentro de la muestra, así, los fotones que llegan al detector un tiempo t después que el pulso se ha emitido habrán viajado una distancia $s = vt$, donde v es la velocidad promedio de la luz en la muestra.

El flujo de fotones $\mathbf{j}_f(\mathbf{r}_f, t = vs)$ que salen de la muestra en \mathbf{r}_f hacia el detector es proporcional a $P(s)$. Para determinar este flujo, es posible, bajo ciertas aproximaciones, tratar el transporte de los fotones dentro de la muestra como un proceso difusivo. La longitud de camino libre medio de transporte, l^* , es la distancia a la que la trayectoria del fotón se ha vuelto completamente aleatoria, de forma que para escalas mayores a esta longitud, el transporte de la luz puede describirse por la ecuación de difusión,

$$\frac{\partial U}{\partial t} = D_1 \nabla^2 U, \quad (3.22)$$

donde U es la densidad de energía de la luz o el número de fotones por unidad de volumen y D_1 es la constante de difusión de los fotones, $D_1 = vl^*/3$.

Consideramos un pulso de luz incidente en $z = 0$ propagándose en la dirección z dentro de una muestra de espesor L .

Para resolver la ecuación de difusión en este sistema, ignoramos la propagación colimada del pulso de luz y suponemos que la fuente es difusa y está localizada a una distancia $z_o \approx l^*$ dentro de la muestra. De esta manera, la condición inicial es,

$$U(z, t = 0) = U_o \delta(z - z_o, t). \quad (3.23)$$

La condición de frontera se obtiene al exigir que para todo $t > 0$, el flujo neto de fotones a través de la muestra sea cero:

$$U + \frac{2}{3} l^* \hat{n} \cdot \nabla U = 0, \quad (3.24)$$

donde \hat{n} es la normal hacia afuera de la superficie de la muestra. Usando la ec. 3.24 encontramos que,

$$P(s) \propto |j_f(\mathbf{r}, s/v)|_{\mathbf{r}_f} = D_1 |\hat{n} \cdot \nabla U|_{\mathbf{r}_f} = \left(\frac{vU}{2} \right)_{\mathbf{r}_f}. \quad (3.25)$$

También es posible encontrar la función de autocorrelación temporal, $g_{(1)}(t) = \mathcal{L} \{P(s)\} (t)$, sin tener que encontrar $P(s)$. Al resolver la ecuación de difusión en su transformada de Laplace se obtiene directamente $g_{(1)}(t)$.

En la ecuación de difusión 3.22, hacemos el cambio de variable $t = s/v$, obteniendo

$$\frac{\partial U}{\partial s} = \frac{l^*}{3} \nabla^2 U. \quad (3.26)$$

Multiplicando esta ecuación por $\exp[-ps]$ e integrando sobre s ,

$$\int_0^\infty \nabla^2 U \exp[-ps] ds = \frac{3}{l^*} \int_0^\infty \frac{\partial U}{\partial s} \exp[-ps] ds,$$

obtenemos

$$\nabla^2 \tilde{U} = \frac{3}{l^*} (p\tilde{U} - U_\infty(\mathbf{r})), \quad (3.27)$$

donde

$$\tilde{f}(p) = \int_0^\infty f(s) \exp[-ps] ds$$

y

$$U_\infty(\mathbf{r}) = \lim_{t \rightarrow 0} U_o \delta(z - z_o, t).$$

También transformamos las condiciones de frontera

$$\tilde{U} + \frac{2}{3}l^*\hat{n} \cdot \nabla\tilde{U} = 0.$$

Con ayuda de la expresión 3.25 y 3.20, podemos encontrar la relación entre $g_{(1)}(t)$ y $\tilde{U}(\mathbf{r}, p)$

$$g_{(1)}(t) = \left[\frac{\tilde{U}(\mathbf{r}, p)}{\tilde{U}(\mathbf{r}, 0)} \right]_{\mathbf{r}_f}, \quad (3.28)$$

donde hemos normalizado la función de correlación.

El siguiente paso es resolver la ecuación de difusión 3.22 en el espacio de la transformada de Laplace para la geometría que se elija en el experimento.

Geometría de Transmisión

En esta geometría se hace incidir un haz en un lado de una muestra de espesor L y se detecta la luz emergente del otro lado. Todas las trayectorias de la luz en la muestra son largas comparadas con l^* . Por esta razón, la transmisión de la luz se describe bien con la aproximación de difusión.

Para tratar el problema, tomamos la fuente de intensidad difusiva a una distancia $z_o \approx l^*$ dentro de la muestra.

Consideremos, en primera instancia, el caso de iluminación uniforme en una de las caras de la muestra. Elegimos nuestro sistema de referencia con $z = 0$ en esta cara y el eje z perpendicular a ambas caras. La condición inicial esta dada por la fuente instantánea en $z = z_o$, ecuación 3.23. La condición a la frontera está dada por la ecuación 3.24, la cual debe cumplirse en $z = 0$ y $z = L$. Estamos suponiendo que las dimensiones de la muestra son tales que las dimensiones de las caras son mucho mayores que el espesor L .

Proponemos una solución a la ecuación 3.22 de la forma [74]

$$U = u + v, \quad (3.29)$$

donde

$$u = \frac{1}{2\sqrt{\pi D_1 t}} \exp\left[-\frac{(z - z_o)^2}{4D_1 t}\right] \quad (3.30)$$

es la solución de la ecuación de difusión para una fuente instantánea en z_o al tiempo $t = 0$ en una muestra con $L \rightarrow \infty$; y v es una solución de la ecuación de difusión con la condición de que $v(z, t = 0) = 0$ y además se elige de forma que $U(z = 0, t) = 0$ y $U(z = L, t) = 0$.

Sustituyendo U de la ecuación 3.29 en la ecuación de difusión 3.22 y transformando la ecuación al espacio de la transformada de Laplace, encontramos que v satisface la ecuación secundaria

$$\frac{d^2\tilde{v}}{dz^2} - q^2\tilde{v} = 0,$$

con $q^2 \equiv 3p/l^*$ y

$$\tilde{v}(p) = \int_0^\infty v(s) \exp[-ps] ds.$$

La solución general para \tilde{v} es

$$\tilde{v}(q) = A \sinh[qz] + B \cosh[qz],$$

donde A y B son constantes determinadas por las condiciones de frontera,

$$\tilde{U} + \frac{2}{3}l^* \frac{d\tilde{U}}{dz} = 0 \quad (3.31)$$

en $z = 0$ y en $z = L$.

La transformada de Laplace de u es

$$\tilde{u}(q) = \frac{1}{2D_1q} \exp[-q|z - z_o|],$$

por lo que

$$\tilde{U}(q) = \frac{1}{2D_1q} \exp[-q|z - z_o|] + A \sinh[qz] + B \cosh[qz]. \quad (3.32)$$

Derivando la expresión 3.32 respecto a z

$$\frac{d\tilde{U}}{dz} = \pm \frac{1}{2D_1} \exp[-q|z - z_o|] + Aq \cosh[qz] + Bq \sinh[qz],$$

donde el signo depende de dónde evaluemos: + para $z_o > z$ y - para $z_o < z$. Estamos suponiendo $z_o > 0$.

Evaluando en $z = 0$

$$\left[\frac{d\tilde{U}}{dz} \right]_{z=0} = \frac{1}{2D_1} \exp[-qz_o] + Aq$$

y en $z = L$

$$\left[\frac{d\tilde{U}}{dz} \right]_{z=L} = -\frac{1}{2D_1} \exp[-q(L - z_o)] + Aq \cosh[qL] + Bq \sinh[qL].$$

Sustituyendo en la condición de frontera, ec. 3.31, obtenemos

$$0 = \frac{1}{2D_1q} \exp[-qz_o] + B + \frac{2}{3}l^* \left[\frac{1}{2D_1} \exp[-qz_o] + Aq \right]$$

y

$$0 = \frac{1}{2D_1q} \exp[-q(L - z_o)] + A \sinh[qL] + B \cosh[qL] + \\ + \frac{2}{3}l^* - \frac{1}{2D_1} \exp[-q(L - z_o)] + Aq \cosh[qL] + Bq \sinh[qL].$$

Resolvemos para A y B, utilizamos $D_1 = vl^*/3$ y $q \equiv 3p/l^* = 6t/\tau l^{*2}$ con $p = \eta(t) = \frac{k_o^2 \langle \Delta r^2(t) \rangle}{3l^*} = \frac{2t}{\tau l^*}$ y la expresión que relaciona la función de autocorrelación con U para, finalmente, encontrar

$$g_1(t) = \frac{\frac{L/l^*+4/3}{z_o/l^*+2/3} \left\{ \sinh \left[\frac{z_o}{l^*} x \right] + \frac{2}{3} x \cosh \left[\frac{z_o}{l^*} x \right] \right\}}{\left(1 + \frac{8t}{3\tau} \right) \sinh \left[\frac{L}{l^*} x \right] + \frac{4}{3} x \cosh \left[\frac{L}{l^*} x \right]}, \quad (3.33)$$

con $x = \sqrt{6t/\tau} = \sqrt{k_o^2 \langle \Delta r^2(t) \rangle}$. El tiempo característico de decaimiento es $\tau (l^*/L)^2$. Debido a que en los experimentos de DWS generalmente se cumple que $l^*/L \ll 1$, una buena aproximación para la expresión 3.33 es

$$g_1(t) = \frac{\left(\frac{L}{l^*} + \frac{4}{3} \right) x}{\left(1 + \frac{8t}{3\tau} \right) \sinh \left[\frac{L}{l^*} x \right] + \frac{4}{3} x \cosh \left[\frac{L}{l^*} x \right]} \quad (3.34)$$

Otra geometría de interés, también de transmisión, es aquella de una fuente puntual. La fuente instantánea de intensidad difusiva se localiza en $\mathbf{r}_o = (x_o, y_o, z_o)$, de manera que la condición inicial, ec. 3.23, es

$$U(x, y, z, t = 0) = U_o \delta(R, z - z_o, t),$$

donde $R = \sqrt{(x - x_o)^2 + (y - y_o)^2}$. La luz es detectada en $\mathbf{r} = (0, 0, z)$.

La función de correlación para esta geometría es [32]

$$g_1(t) = C \int_Q^\infty J_o \left(\frac{R}{L} \sqrt{\xi^2 - Q^2} \right) D(\xi, \varepsilon, \zeta) \xi \exp[-(1 - \zeta) \xi] d\xi, \quad (3.35)$$

donde $Q = \frac{L}{l^*} x$, $\varepsilon = 2l^*/3L$, $\zeta = z_o/L$ y C es una constante de normalización escogida de forma que $g_1(0) = 1$. La función $D(\xi, \varepsilon, \zeta)$ está dada por

$$D(\xi, \varepsilon, \zeta) = \frac{2\varepsilon [(1 + \varepsilon\xi) - (1 - \varepsilon\xi) \exp[-2\zeta\xi]]}{(1 + \varepsilon\xi)^2 - (1 - \varepsilon\xi)^2 \exp[-2\zeta\xi]}.$$

También podemos obtener la función de correlación para un haz gaussiano. En este caso, la condición inicial es

$$U(x, y, z, t = 0) = U_o \exp[-4(x^2 + y^2)/d^2] \delta(R, z - z_o, t),$$

donde d es el diámetro del haz gaussiano. La función de correlación resulta ser

$$g_1(t) = C' \int_Q^\infty \exp \left[- \left(\frac{d}{4L} \right)^2 (\xi^2 - Q^2) \right] D(\xi, \varepsilon, \zeta) \xi \exp[-(1 - \zeta) \xi] d\xi. \quad (3.36)$$

Notemos que si $d/L \ll 1$ se recupera el caso de la fuente puntual, con $R = 0$.

Retrodispersión

En la geometría de retrodispersión la luz dispersada es detectada del mismo lado de la muestra (muy cerca del centro del área iluminada) por donde se hace incidir el haz, generalmente expandido.

Esta geometría tiene la ventaja de que no es necesario tener conocimiento de la longitud de camino libre medio de transporte para interpretar la función de correlación. Sin embargo, debido a que en esta geometría llegan al detector un número significativo de fotones cuyas trayectorias tienen una longitud comparable con l^* , la aproximación de difusión tiene problemas.

El detectar la luz cerca del centro del área iluminada asegura que la función de autocorrelación sea insensitiva al tamaño del área iluminada y a la posición precisa del detector.

La distribución de longitudes de camino y, en particular, el peso estadístico de las longitudes de camino cortas, dependerán críticamente de la elección exacta del valor de z_0 .

En esta geometría, la condición inicial para la ecuación de difusión es la expresión 3.23. La diferencia con el caso de la onda plana extendida en la geometría de transmisión, es que la condición de frontera es tal que $z_{out} = 0$. La función de autocorrelación es

$$g_1(t) = \frac{\sinh \left[\left(\frac{L}{l^*} - \frac{z_0}{l^*} \right) x \right] + \frac{2}{3} x \cosh \left[\left(\frac{L}{l^*} - \frac{z_0}{l^*} \right) x \right]}{\left(1 + \frac{8t}{3\tau} \right) \sinh \left[\frac{L}{l^*} x \right] + \frac{4}{3} x \cosh \left[\frac{L}{l^*} x \right]}, \quad (3.37)$$

con $x = \sqrt{6t/\tau}$.

Para una muestra de grosor infinito, $L \rightarrow \infty$, la expresión anterior se reduce a

$$g_1(t) = \frac{\exp \left[-\frac{z_0}{l^*} x \right]}{1 + \frac{2}{3} x}. \quad (3.38)$$

El decaimiento exponencial extendido de la función de autocorrelación, ec. 3.38, refleja la amplia distribución de tiempos de decaimiento, consecuencia de la amplia distribución de longitudes de camino. Las longitudes de camino largas, que decaen rápidamente y exploran movimientos de escalas relativamente cortas, contribuyen al decaimiento inicial de la función de autocorrelación. A tiempos largos, cuando el decaimiento debido a las longitudes de camino largas ha cesado, el decaimiento de la función de autocorrelación es debido a trayectorias cortas y explora escalas de longitud relativamente largas. Aunque es tentador sustituir el $6t/\tau$ de la ec. 3.38 por $k_o^2 \langle \Delta r^2(t) \rangle$ y utilizar las mediciones en retrodispersión para explorar $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ sobre todo el intervalo de tiempos de decaimiento, esta sustitución solo puede ser correcta en el decaimiento inicial. Esto es debido a que

la aproximación de difusión y el teorema del límite central utilizados para llegar a este resultado es válido únicamente para trayectorias largas comparadas con l^* .

Los resultados experimentales [32] se ajustan muy bien con la ec. 3.38, sin embargo, también la expresión empírica,

$$g_1(t) = \exp[-\gamma t], \quad (3.39)$$

ha funcionado muy bien y tiene la ventaja de ser más simple y no tener explícitamente al parámetro l^* . El parámetro γ se elige como $\gamma = \langle z_o \rangle + 2/3$ para que sea consistente con el decaimiento inicial dado por la ec. 3.38. Se observa experimentalmente que γ varía con el tamaño de las partículas y el estado de polarización de la luz detectada.

Esta geometría resulta muy útil para medir el tamaño de partículas [36].

3.2.2. Absorción

La absorción de luz por el medio es un hecho inherente en los experimentos de DWS. Físicamente, el efecto de la absorción es cortar las trayectorias más largas.

Si la intensidad del haz es grande y la absorción es fuerte, puede ocurrir un calentamiento local. Este efecto puede ser evitado expandiendo el haz incidente sobre un área suficientemente grande.

Por otro lado, la absorción altera la distribución de las longitudes de camino óptico, $P(s)$, y, en particular, atenúa las trayectorias largas en mayor grado que las cortas. Una forma de tratar este problema analíticamente, es incluir un término de absorción en la ecuación de difusión, ec. 3.22, y recalculer $P(s)$

$$\frac{\partial U}{\partial t} = D_1 \nabla^2 U - aU, \quad (3.40)$$

donde a es el coeficiente de absorción.

Otra forma de abordar el problema es notar que la atenuación de las trayectorias es exponencial de acuerdo a su longitud, es decir, entre más larga es la trayectoria, la atenuación es mayor. De esta forma, si la distribución de longitudes de camino sin absorción es $P(s)$, entonces, con absorción, la distribución será $P(s)\exp[-s/l_a]$, donde l_a es la longitud de absorción de la muestra. Así, la función de correlación será

$$\begin{aligned} g_1(t) &= \int_0^\infty P(s) \exp[-2ts/\tau l^* - s/l_a] ds = \\ &= \int_0^\infty P(s) \exp[-(2t/\tau + l^*/l_a) s/l^*] ds, \end{aligned} \quad (3.41)$$

lo que representa simplemente un corrimiento en el eje temporal hacia la izquierda

$$t/\tau \longrightarrow t/\tau + l^*/2l_a.$$

El respaldo de esta última discusión se encuentra en la concordancia con el experimento.

3.2.3. Interacciones y estructura

Aunque las concentraciones utilizadas en las muestras durante el desarrollo del proyecto sean lo suficientemente paqueñas como para despreciar los efectos de interacción entre las partículas, por completez se incluye el caso en que estas interacciones no puedan ser ignoradas.

Cuando la concentración es suficientemente alta, de forma que los efectos de interacción produzcan una correlación entre las posiciones y las velocidades de las partículas, comparable con la correlación en la aproximación de no interacción, el experimento de DWS se ve afectado de dos formas: Primero, las correlaciones entre las posiciones de las partículas cambian la distribución angular de la luz dispersada [34], por tanto, cambia l^* . Sin embargo, l^* aparece como una constante multiplicativa, por lo que solo se afectará la escala temporal en $g_1(t)$.

Anteriormente habíamos utilizado la igualdad

$$\frac{l^*}{l} = \frac{2k_o^2}{\langle q^2 \rangle}, \quad (3.42)$$

donde $\langle \rangle$ significa que debemos obtener el promedio sobre todos los ángulos de dispersión, pesado por la probabilidad de dispersión. En muestras diluidas, la probabilidad de dispersión está dada por la sección eficaz diferencial o el factor de forma de intensidad de una sola partícula, $F(q)$ [32, 34].

$$\langle q^2 \rangle = \frac{\int q^2 F(q) d\Omega}{\int F(q) d\Omega}.$$

Para sistemas en donde existe correlación entre las partículas, la probabilidad de dispersión está dada por la función de dispersión total, $S(q)F(q)$, [75, 76, 77] donde $S(q)$ es la función de estructura. Entonces

$$\langle q^2 \rangle = \frac{\int q^2 F(q) S(q) d\Omega}{\int F(q) S(q) d\Omega}. \quad (3.43)$$

La relación $l = 1/\rho\sigma$ se sigue cumpliendo, pero redefiniendo la sección transversal como

$$\sigma = \int F(q)S(q)d\Omega,$$

la cual se reduce a la forma original cuando no hay correlación entre partículas, pues en ese caso, $S(q) = 1$.

Sustituyendo la ec. 3.43 en la ec. 3.42 y haciendo uso de la nueva forma de la sección transversal,

$$l^* = \frac{2k_o^2}{\rho} \frac{1}{\int q^2 F(q)S(q)d\Omega} \quad (3.44)$$

Al adimensionalizar la integral de la ec. 3.44, llegamos a una expresión general para l^*

$$l^* = \frac{k_o^6 a^4}{\pi\rho} \frac{1}{\int_0^{2k_o a} I(x)x^3 dx}, \quad (3.45)$$

donde a es el diámetro de las partículas, $x = qa$ es la transferencia de momento (adimensional) en un solo evento de dispersión e $I(x) = F(x)S(x)$.

La segunda forma en que se ve afectado el experimento de DWS es de mayor importancia, y es el hecho de que la interacción cambia la dinámica de las partículas. Recordemos que para partículas sin interacción y sin correlación, la función de autocorrelación en DWS se contruyó a partir de los resultados de un solo evento de dispersión. Al incluir la interacción de las partículas, podemos seguir el mismo procedimiento, sugerido por Maret y Wolf [15]. En DLS se mide el coeficiente de difusión cooperativo $D_c(q)$, dado por

$$D_c(q) = D_o \frac{H(q)}{S(q)}, \quad (3.46)$$

donde D_o es el coeficiente de difusión de Stokes-Einstein, $S(q)$ es el factor de estructura estático y $H(q)$ es una función de q que describe las interacciones hidrodinámicas de las partículas. En DLS, el decaimiento inicial de la función de autocorrelación está dado por

$$\begin{aligned} \langle E(0)E^*(t) \rangle &= S(q) \exp[-q^2 D_c(q)t] = \\ &= S(q) \exp[-q^2 D_o \frac{H(q)}{S(q)} t]. \end{aligned} \quad (3.47)$$

Solo necesitamos considerar el decaimiento inicial de la función de correlación, como se muestra en la ec. 3.47, puesto que el número elevado de eventos de dispersión asegura que los tiempos largos, que dan lugar al decaimiento no exponencial en DLS, nunca se alcanzan. De esta manera, en DWS, un sistema con interacciones y correlacionado puede verse como una sucesión de eventos de dispersión aislados de volumen $\approx q^{-1}$ y separados

por una longitud de camino libre medio l . Así, para un número grande n de eventos de dispersión, la contribución de trayectorias de longitud $s = nl$ al decaimiento de la función de autocorrelación está dada por el producto de las funciones de autocorrelación de un solo evento de dispersión, promediada sobre todos los ángulos,

$$g_1^s(t) = \exp\left[-\left\langle q^2 D_o \frac{H(q)}{S(q)} t \right\rangle n\right].$$

$$\begin{aligned} \left\langle q^2 D_o \frac{H(q)}{S(q)} t \right\rangle n &= n D_o t \frac{\int q^2 \frac{H(q)}{S(q)} F(q) S(q) d\Omega}{\int F(q) S(q) d\Omega} = \\ &= \frac{2s k_o^2}{l^*} D_o t \frac{\int q^2 H(q) F(q) d\Omega}{\int q^2 S(q) F(q) d\Omega} = \\ &= 2k_o^2 D_o t \frac{[H(q)]}{[S(q)]} \frac{s}{l^*}, \end{aligned}$$

donde

$$[Z(q)] = \frac{\int q^2 Z(q) F(q) d\Omega}{\int q^2 F(q) d\Omega}. \quad (3.48)$$

La función de correlación total se obtiene integrando sobre todas las longitudes de camino

$$g_1(t) = \int P(s) \exp\left[-2k_o^2 D_o t \frac{[H(q)]}{[S(q)]} \frac{s}{l^*}\right] ds. \quad (3.49)$$

Si identificamos τ con un coeficiente de difusión promediado sobre q , de forma que $\tau = (D_{av} k_o^2)^{-1}$, con

$$D_{av} \equiv D_o \frac{[H(q)]}{[S(q)]}, \quad (3.50)$$

nos damos cuenta de que la ec. 3.49 es idéntica en forma a la ec. 3.20 cuando identificamos $\langle \Delta r^2(t) \rangle = 6Dt$.

Con esta definición de D_{av} , podemos adaptar los resultados para la función de correlación $g_1(t)$, obtenidos para partículas no correlacionadas y aplicarlos a sistemas correlacionados con interacciones.

En el límite de partículas con diámetro mayor a la longitud de onda de la luz incidente, El coeficiente de difusión, D_{av} , medido en DWS, toma una forma particularmente simple. En este contexto, es conveniente reescribir la definición del coeficiente de difusión, ec. 3.50, como

$$D_{av} \equiv D_s \frac{[h(q)]}{[S(q)]},$$

donde $D_s = D_o H(\infty)$ es el coeficiente de autodifusión para tiempos cortos y $h(q) = H(q)/H(\infty)$. Para partículas grandes, $[S(q)]/[h(q)] \rightarrow 1$. Esto ocurre porque el promedio angular en la ec. 3.48 corresponde al factor $q^3 F(q)$ pesado sobre el intervalo $[0, 2k_o R]$ y pesa fuertemente en el límite de q 's grandes donde, tanto $S(q)$, como $h(q)$ se aproximan a 1. Así, para partículas grandes, podemos reemplazar $D_{av} t$ en la ec. 3.49 con $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ y medir directamente el desplazamiento cuadrático medio de las partículas sobre escalas de longitud mucho menores que la longitud de onda de la luz.

3.3. Longitud de camino libre medio de transporte, l^*

La longitud de camino libre medio de transporte, l^* es un parámetro constante que entra en el análisis de la dispersión de luz difusa y tiene que ser determinado de forma independiente. Usualmente es obtenido comparando la transmitancia del sistema con la de una suspensión de esferas de látex calibrada, donde se conoce l^* [32, 36, 35]. Existen pocas técnicas experimentales para determinar l^* sin utilizar una muestra de referencia [32, 78, 79]. En este trabajo se desarrolló una técnica experimental para medir el parámetro l^* utilizando una esfera integradora para medir la transmitancia de las muestras sin depender de una referencia.

3.3.1. Transmitancia por un sistema de caras paralelas

Bajo la hipótesis de que la propagación de la luz dentro de la muestra puede describirse con la ecuación de difusión, utilizamos ésta para calcular los flujos y así obtener la transmisión de luz a través de la muestra como función de la longitud de camino libre medio de transporte, l^* .

El sistema consiste de una muestra de caras paralelas y espesor L . Luz colimada incide desde $z < 0$. Una frontera transversal de la muestra está en $z = 0$ y la otra en $z = L$. Suponemos que el flujo de fotones ha llegado a un estado estacionario. El coeficiente de transmisión se calcula dividiendo el flujo transmitido entre el flujo total [16, 33]:

$$T^* = \frac{|J_+(L)|}{|J_+(L)| + |J_-(0)|}, \quad (3.51)$$

donde J_{\pm} son los flujos para los fotones difundiéndose en las direcciones $+z$ y $-z$. En el caso en que la absorción de luz puede ser ignorada, la densidad de energía de fotones, U obedece la ecuación de difusión. Resolveremos el caso estacionario del transporte de

3.3. LONGITUD DE CAMINO LIBRE MEDIO DE TRANSPORTE, L^* 45

fotones en una sola dimensión. La ecuación de difusión es, entonces

$$\frac{\partial^2 U(z)}{\partial z^2} = 0, \quad (3.52)$$

donde $U(z)$ es la densidad de energía de los fotones. La solución a esta ecuación es

$$U(z) = A + Bz.$$

La luz que entra a la muestra recorre una distancia $z_o = \alpha l^*$, con $\alpha \approx 1$ antes de que la trayectoria se vuelva completamente aleatoria, podemos suponer que la fuente de luz difusa se encuentra en z_o dentro de la muestra. Reescribimos la solución a la ecuación de difusión como

$$U(z) = \begin{cases} A_l + B_l z & z < z_o \\ A_r + B_r z & z \geq z_o \end{cases}. \quad (3.53)$$

La solución debe ser continua en z_o ,

$$A_l + B_l z_o = A_r + B_r z_o. \quad (3.54)$$

Para definir las condiciones de frontera en las paredes de la celda que contiene a la muestra, lo hacemos considerando los flujos dentro de la muestra y hacia afuera de ella.

Condiciones de frontera en las paredes de la celda

En el análisis consideramos que las paredes de la celda son parcialmente reflectoras, cada una con un coeficiente de reflexión, R para la pared en $z = -d$ con d el espesor de la pared, y R_L para la pared en $z = L$.

Para encontrar la relación entre los flujos y la densidad de energía U , consideremos el flujo de fotones dispersado por un volumen dV que atraviesan una superficie dS dentro de la muestra. Suponemos, además, que la muestra dispersa la luz cuasi-isotrópicamente y que la absorción es tan pequeña que podemos ignorarla.

En el elemento de volumen, dV , (figura 3.2) en un punto con coordenadas esféricas (r, θ, φ) , el número de eventos de dispersión por unidad de tiempo está dado por

$$\sigma_s \phi dV,$$

donde σ_s es la sección transversal de dispersión, $\phi = U(r, \theta, \varphi) |\mathbf{v}| = U(r, \theta, \varphi) v$ es el número de fotones por unidad de área por unidad de tiempo con rapidez $|\mathbf{v}|$. Suponiendo que la dispersión de fotones por las partículas es elástica, la sección transversal tendrá un valor constante. Si también suponemos que la dispersión es isotrópica, un fotón tendrá la misma probabilidad de ser dispersado del volumen dV en cualquier dirección, así, la

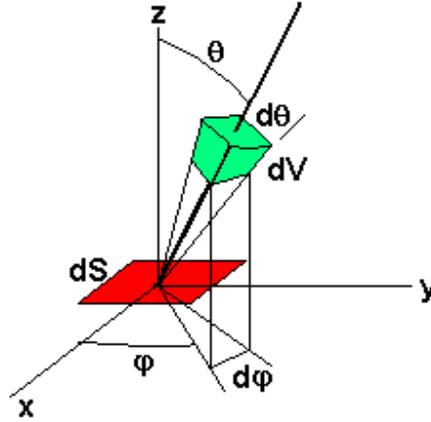


Figura 3.2: Esquema para el cálculo de los flujos de fotones que se encuentran en el volumen dV y atraviesan la superficie dS .

probabilidad de que un fotón sea dispersado en la dirección apropiada para que atraviese el área dS está dada por el ángulo sólido fraccional subtendido por dS en el punto de dispersión:

$$\Omega_f = \frac{\cos \theta dS}{4\pi r^2}.$$

Ahora bien, la probabilidad de que los fotones dispersados en el volumen dV , con dirección dentro de Ω_f atraviesen el área dS sin ser dispersados nuevamente es $e^{-\sigma_s r}$. Por tanto, el número de fotones dispersados en el volumen dV que atravesarán la superficie dS por unidad de tiempo está dado por:

$$N_f(dV \longrightarrow dS) = [\sigma_s \phi dV] \left[\frac{\cos \theta dS}{4\pi r^2} \right] [e^{-\sigma_s r}] \quad (3.55)$$

o bien,

$$\begin{aligned} N_f(dV \longrightarrow dS) &= \left[\frac{1}{l_s} U(r, \theta, \varphi) v (r^2 \sin \theta d\varphi d\theta dr) \right] \left[\frac{\cos \theta dS}{4\pi r^2} \right] \left[e^{-\frac{r}{l_s}} \right] \quad (3.56) \\ &= \frac{v dS}{4\pi l_s} U(r, \theta, \varphi) e^{-\frac{r}{l_s}} \cos \theta \sin \theta d\varphi d\theta dr, \end{aligned}$$

donde hemos utilizado $\sigma_s = 1/l_s$, $\phi = U(r, \theta, \varphi)v$ y $dV = \sin \theta d\varphi d\theta dr$.

Es posible demostrar [80] que cuando extendemos el análisis a sistemas que no dispersan isotrópicamente, las expresiones se adecúan reemplazando l_s por l^* siempre que se cumpla que

$$\mathbf{J} = D_t \nabla U,$$

con $D_t = vl^*/3$. Por lo que todas las ecuaciones permanecen iguales, escribiendo simplemente l^* en lugar de l_s .

3.3. LONGITUD DE CAMINO LIBRE MEDIO DE TRANSPORTE, L^* 47

El número total de fotones dispersados a través del área dS por unidad de tiempo, desde el hemisferio de z 's positivas hacia el hemisferio de z 's negativas (figura 3.2), se obtiene integrando sobre todo el hemisferio superior. Si J_- es la densidad de corriente de fotones, es decir, el número de fotones cruzando una unidad de área por segundo, hacia la región de z^- , el número de fotones atravesando dS será $J_- dS$, entonces,

$$J_- dS = \frac{v dS}{4\pi l^*} \int_0^\infty \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{2\pi} U(r, \theta, \varphi) e^{-\frac{r}{l^*}} \cos \theta \sin \theta d\varphi d\theta dr. \quad (3.57)$$

Para poder evaluar la integral, hacemos un desarrollo en serie de Taylor a primer orden de la densidad de fotones, basados en la observación de que en la integral, el factor $e^{-\frac{r}{l^*}}$ decae rápidamente conforme r crece y se hace muy pequeño más allá de dos o tres caminos libres medios de transporte, l^* , entonces,

$$U(r, \theta, \varphi) = U(0) + x \frac{\partial U}{\partial x}(0) + y \frac{\partial U}{\partial y}(0) + z \frac{\partial U}{\partial z}(0).$$

Cambiando a coordenadas esféricas,

$$x = r \sin \theta \cos \varphi,$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi,$$

$$z = r \cos \theta,$$

observamos que los términos que contienen x ó y se anulan en la integral, de manera que queda solamente el término de orden cero y el término con z , de donde obtenemos:

$$\begin{aligned} J_- &= \frac{v}{4\pi l^*} \int_0^\infty \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{2\pi} \left[U(0) + r \cos \theta \frac{\partial U}{\partial z}(0) \right] e^{-\frac{r}{l^*}} \cos \theta \sin \theta d\varphi d\theta dr \\ &= \frac{v}{2l^*} \left[l^* U(0) \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos \theta \sin \theta d\theta + l^{*2} \frac{\partial U}{\partial z}(0) \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \right] \\ &= \frac{v}{2} \left[\frac{U(0)}{2} + \frac{l^*}{3} \frac{\partial U}{\partial z}(0) \right]. \end{aligned} \quad (3.58)$$

Para calcular el flujo del hemisferio inferior al superior, se hace exactamente lo mismo, excepto que ahora la integración sobre θ se hace de $\pi/2$ a π :

$$\begin{aligned} J_+ &= \frac{v}{4\pi l^*} \int_0^\infty \int_{\frac{\pi}{2}}^\pi \int_0^{2\pi} \left[U(0) + r \cos \theta \frac{\partial U}{\partial z}(0) \right] e^{-\frac{r}{l^*}} \cos \theta \sin \theta d\varphi d\theta dr \\ &= -\frac{v}{2} \left[\frac{U(0)}{2} - \frac{l^*}{3} \frac{\partial U}{\partial z}(0) \right]. \end{aligned} \quad (3.59)$$

En las fronteras de la muestra, $z = 0$ y $z = L$, el flujo debe estar dado por la reflexiones con las paredes de la celda. En $z = 0$, la única fuente para tener un flujo hacia el interior, de z^- a z^+ , es la luz reflejada por la pared de la celda. De esta forma, la condición de frontera será

$$J_+(0) = -RJ_-(0). \quad (3.60)$$

El signo menos en la expresión viene dado por la inversión en el sentido del flujo. En $z = L$, la condición de frontera es,

$$J_-(L) = R_L J_+(L). \quad (3.61)$$

Sustituyendo las expresiones para J_- y J_+ de las ecuaciones 3.58 y 3.59 en las condiciones de frontera, obtenemos

$$\begin{aligned} \frac{U(0)}{2} - \frac{l^*}{3} \frac{\partial U}{\partial z}(0) &= R \left[\frac{U(0)}{2} + \frac{l^*}{3} \frac{\partial U}{\partial z}(0) \right] \\ U(0) - \frac{(1+R)}{(1-R)} \frac{2l^*}{3} \frac{\partial U}{\partial z}(0) &= 0; \end{aligned} \quad (3.62)$$

análogamente,

$$U(L) + \frac{(1+R_L)}{(1-R_L)} \frac{2l^*}{3} \frac{\partial U}{\partial z}(L) = 0. \quad (3.63)$$

En resumen, hemos encontrado la solución general de la ecuación de difusión estacionaria:

$$U(z) = \begin{cases} A_l + B_l z & z < z_o \\ A_r + B_r z & z \leq z_o \end{cases},$$

sujeta a la condición de continuidad en z_o :

$$A_l + B_l z_o = A_r + B_r z_o,$$

y a las condiciones a la frontera en $z = 0$ y $z = L$:

$$\begin{aligned} U(0) - \frac{(1+R)}{(1-R)} \frac{2l^*}{3} \frac{\partial U}{\partial z}(0) &= 0, \\ U(L) + \frac{(1+R_L)}{(1-R_L)} \frac{2l^*}{3} \frac{\partial U}{\partial z}(L) &= 0. \end{aligned}$$

Utilizando la condición de continuidad y las condiciones de frontera, calculamos los coeficientes A_l , B_l , A_r y B_r . De la ecuación de frontera en $z = 0$,

$$B_l = \frac{A_l}{C_0 l^*},$$

3.3. LONGITUD DE CAMINO LIBRE MEDIO DE TRANSPORTE, L^* 49

donde hemos definido

$$C_0 = \frac{2(1+R)}{3(1-R)}.$$

De la condición de frontera en $z = L$,

$$A_r = -(L + C_L l^*) B_r,$$

con

$$C_L = \frac{2(1+R_L)}{3(1-R_L)}$$

Sustituyendo B_l y A_r en la condición de continuidad,

$$B_r = \frac{C_0 l^* + z_o}{(z_o - L - C_L l^*)} \frac{A_l}{C_0 l^*}.$$

Ahora sustituimos B_r en la expresión para A_r ,

$$A_r = \frac{(L + C_L l^*)(C_0 l^* + z_o)}{(L + C_L l^* - z_o)} \frac{A_l}{C_0 l^*}.$$

Sustituyendo los valores encontrados para las constantes en $U(z)$, tenemos, finalmente:

$$U(z) = \frac{A_l}{C_0 l^*} \begin{cases} C_0 l^* + z & z < z_o \\ \frac{z-L-C_L l^*}{(z_o-L-C_L l^*)} (C_0 l^* + z_o) & z \geq z_o \end{cases}. \quad (3.64)$$

Los flujos J_- y J_+ son, entonces:

$$J_-(0) = \frac{v}{2} \frac{A_l}{C_0 l^*} \left[\frac{C_0 l^*}{2} + \frac{l^*}{3} \right] = \frac{v A_l}{12 C_0} (3 C_0 + 2), \quad (3.65)$$

$$J_+(L) = -\frac{v A_l l^* (C_0 + \alpha) (3 C_L + 2)}{12 C_0 (L + C_L l^* - z_o)} \quad (3.66)$$

y

$$\begin{aligned} J_T &= |J_-(0)| + |J_+(L)| \\ &= \frac{v A_l}{12 C_0} \left[\frac{(3 C_0 + 2)(x + C_L - \alpha) + (C_0 + \alpha)(3 C_L + 2)}{(x + C_L - \alpha)} \right], \end{aligned}$$

con $x = L/l^*$.

El coeficiente de transmisión estática es:

$$\begin{aligned} T &= \frac{|J_+(L)|}{|J_+(L)| + |J_-(0)|} \\ &= \frac{(C_0 + \alpha)(3 C_L + 2)}{(3 C_0 + 2)(x + C_L - \alpha) + (C_0 + \alpha)(3 C_L + 2)}. \end{aligned} \quad (3.67)$$

Despejando l^* de la ecuación anterior, ec. 3.67, obtenemos nuestra ecuación maestra,

$$l^* = \frac{(3C_0 + 2)T}{(C_0 + \alpha)(3C_L + 2)(1 - T) - (C_L - \alpha)(3C_0 + 2)T}L, \quad (3.68)$$

la cual es función de la transmitancia T , el factor $\alpha = z_0/l^*$, el espesor de la muestra, L , y los coeficientes C_0 y C_L .

Los coeficientes C_0 y C_L podemos determinarlos aproximadamente, suponiendo que en las fronteras no existen dispersores de luz, es decir, aproximamos el problema de la transmisión y reflexión por las intercaras como un problema de refracción en la intercara de dos medios homogéneos. De esta manera, podemos utilizar las ecuaciones de Fresnel para determinar las transmitancias y reflectancias.

A continuación se describe brevemente el desarrollo que realizaron Kaplan, *et al* [33] para determinar la reflectancia y la extensión que se realizó en este trabajo para determinar la transmitancia como función del ángulo de incidencia.

Distribución angular de los flujos

El flujo reflejado para un ángulo dado en $z = 0$ es $-R(\theta)J(\theta)$, donde $J(\theta)$ es el flujo en función del ángulo de incidencia θ en la superficie desde dentro de la muestra. Para obtener $J(\theta)$, partimos del flujo de fotones dispersados por un volumen dV que atraviesan una superficie dS , ec. 3.57, e integramos respecto a r y φ ,

$$J(\theta) = \frac{v}{2} \left[U(0) + l^* \cos \theta \frac{\partial U}{\partial z}(0) \right] \cos \theta \sin \theta.$$

El flujo total reflejado en la intercara $z = 0$ es entonces,

$$\begin{aligned} J_+(0) &= - \int_0^{\pi/2} R(\theta)J(\theta)d\theta \\ &= -\frac{v}{2}U(0) \int_0^{\pi/2} R(\theta) \cos \theta \sin \theta d\theta \\ &\quad -\frac{v}{2}l^* \frac{\partial U}{\partial z}(0) \int_0^{\pi/2} R(\theta) \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \\ &= -\frac{v}{2} \left[U(0)C_1 + l^* \frac{\partial U}{\partial z}(0)C_2 \right], \end{aligned} \quad (3.69)$$

donde hemos definido

$$C_1 = \int_0^{\pi/2} R(\theta) \cos \theta \sin \theta d\theta$$

y

$$C_2 = \int_0^{\pi/2} R(\theta) \cos^2 \theta \sin \theta d\theta.$$

La ec. 3.69 nos representa el flujo hacia las z 's positivas. Suponiendo que la ec. 3.59 es válida aún para $z \approx 0$, entonces las dos expresiones, 3.69 y 3.59, deben ser iguales, de donde obtenemos,

$$U(0) - l^* \frac{\left(\frac{1}{3} + C_2\right)}{\left(\frac{1}{2} - C_1\right)} \frac{\partial U}{\partial z}(0) = 0. \quad (3.70)$$

Esta condición de frontera debe ser la misma que expresada por la ec. 3.62, por lo que

$$R = \frac{3C_2 + 2C_1}{3C_2 - 2C_1 + 2}. \quad (3.71)$$

En $z = L$, el coeficiente de reflectancia total tiene diferentes contribuciones cuando utilizamos una esfera integradora para medir la transmitancia. La primera contribución se debe a la reflexión en la pared de la celda, y debido a que la celda es simétrica, este término también está dado por la ec. 3.71. La luz que se transmite hacia la esfera integradora es reflejada difusamente en la superficie de esta última, y una parte de la luz regresa a la muestra. De esta manera, escribimos el coeficiente de reflexión en $z = L$ como

$$R_L = R_{wall}(\theta) + R_s(\theta),$$

donde $R_s(\theta)$ es la contribución al flujo j_- por la reflexión en la esfera integradora. En este término incluimos las transmitancias de la pared de la celda hacia la esfera y de regreso. Análogamente al caso de la frontera en $z = 0$, el flujo j_- en $z = L$ es

$$\begin{aligned} J_-(L) &= - \int_{\pi/2}^{\pi} (R(\theta) + R_s(\theta)) J(\theta) d\theta \\ &= -\frac{v}{2} U(L) \int_{\pi/2}^{\pi} (R(\theta) + R_s(\theta)) \cos \theta \sin \theta d\theta \\ &\quad -\frac{v}{2} l^* \frac{\partial U}{\partial z}(L) \int_{\pi}^{\pi} (R(\theta) + R_s(\theta)) \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \\ &= -\frac{v}{2} \left[U(L) C_{1L} + l^* \frac{\partial U}{\partial z}(L) C_{2L} \right], \end{aligned} \quad (3.72)$$

donde

$$C_{1L} = \int_{\pi/2}^{\pi} (R(\theta) + R_s(\theta)) \cos \theta \sin \theta d\theta, \quad (3.73)$$

y

$$C_{2L} = \int_{\pi}^{\pi} (R(\theta) + R_s(\theta)) \cos^2 \theta \sin \theta d\theta. \quad (3.74)$$

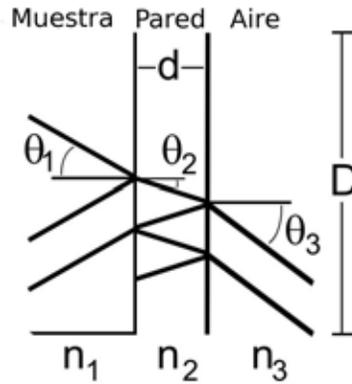


Figura 3.3: Esquema de la pared, de espesor d , de la celda que contiene a la muestra. n_1 es el índice de refracción de la muestra -aquí hay que hacer notar que consideramos el índice de refracción del sistema sin dispersores; n_2 es el índice de refracción de la pared de la celda y n_3 es el índice de refracción del exterior.

Las constantes C_1 , C_2 , C_{1L} y C_{2L} pueden conocerse si se conoce la dependencia angular del coeficiente de reflexión y de transmisión en las paredes de la celda, así como la fracción de luz que incide en la celda después de ser reflejada en la esfera integradora. El coeficiente de reflexión $R_s(\theta)$ lo podemos escribir como:

$$R_s(\theta) = T_{pr}(\theta') R_{esf} T_{ida}(\theta), \quad (3.75)$$

donde $T_{pr}(\theta')$ es el coeficiente de transmisión de la esfera a la muestra a través de la pared para un ángulo de incidencia θ' , R_{esf} es la fracción de luz reflejada por la esfera integradora sobre el puerto donde se encuentra la muestra y $T_{ida}(\theta)$ es el coeficiente de transmisión de la muestra hacia la esfera integradora para un ángulo de incidencia θ . $T_{ida}(\theta)$ se estima de la misma forma que $R(\theta)$ y se explica en la siguiente sección.

Coeficiente de reflexión y transmisión por las paredes de la celda

Consideremos un sistema compuesto por tres medios, como se muestra en la fig. 3.3. El medio 1 corresponde a la muestra y tiene un índice de refracción n_1 que corresponde al del medio sin dispersores; el segundo es la pared de la celda, con un espesor d , una altura D y un índice de refracción n_2 . El tercer medio es aire, con índice de refracción $n_3 = 1.0$. Cuando un haz proveniente de la muestra incide en la interfase muestra-pared (12), la reflectancia y transmitancia estarán dadas por,

$$R(\theta) = \frac{r_{\perp}^2(\theta) + r_{\parallel}^2(\theta)}{2} \quad (3.76)$$

y

$$T(\theta) = \frac{\sqrt{1 - m^2 \sin^2 \theta} t_{\perp}^2(\theta) + t_{\parallel}^2(\theta)}{m \cos \theta}, \quad (3.77)$$

donde $m = n_i/n_t$ es el cociente de los índices de refracción de los medios, r y t son los coeficientes de reflexión y transmisión de Fresnel para cada polarización y $\theta = \theta_{\text{incidente}}$. De igual manera para las reflexiones y transmisiones en la interfase pared-aire. Tomando en cuenta las reflexiones múltiples en las dos interfases, la reflectancia para un ángulo de incidencia θ está dada por,

$$R(\theta_1) = R_{12}(\theta_1) + T_{12}(\theta_1)R_{23}(\theta_2)T_{21}(\theta_2) \sum_{i=0}^{\infty} (R_{21}(\theta_2)R_{23}(\theta_2))^i. \quad (3.78)$$

Como la altura de la pared, D , es finita, no todas las reflexiones en la pared regresarán a la muestra. Para no contabilizar todas las reflexiones, cortamos la serie en la ec. 3.78. En cada reflexión, el haz se desplaza $h = 2d \tan \theta_2$ dentro de la pared de la celda. Arbitrariamente escogemos el número de reflexiones internas, N , restringiendo estas a la condición de que sólo se contabilizarán las reflexiones que regresen a la muestra a una distancia $D/2$ del punto de incidencia inicial:

$$N = \left[\frac{D/2}{h} \right] = \left[\frac{D}{4d \tan \theta_2} \right],$$

donde los corchetes significan que se toma el entero menor o igual al cociente dentro de ellos. De esta manera, reescribimos 3.78 como

$$R(\theta_1) = R_{12}(\theta_1) + T_{12}(\theta_1)R_{23}(\theta_2)T_{21}(\theta_2) \frac{1 - (R_{21}(\theta_2)R_{23}(\theta_2))^{N+1}}{1 - R_{21}(\theta_2)R_{23}(\theta_2)}. \quad (3.79)$$

De igual manera, la transmitancia es,

$$T(\theta_1) = T_{12}(\theta_1)T_{23}(\theta_2) \frac{1 - (R_{21}(\theta_2)R_{23}(\theta_2))^{N+1}}{1 - R_{21}(\theta_2)R_{23}(\theta_2)}. \quad (3.80)$$

3.3.2. Transmitancia y reflectancia utilizando una esfera integradora.

En la sección anterior encontramos el camino libre medio de transporte, representado por la ecuación 3.68,

$$l^* = \frac{(3C_0 + 2)T}{(C_0 + \alpha)(3C_L + 2)(1 - T) - (C_L - \alpha)(3C_0 + 2)T} L,$$

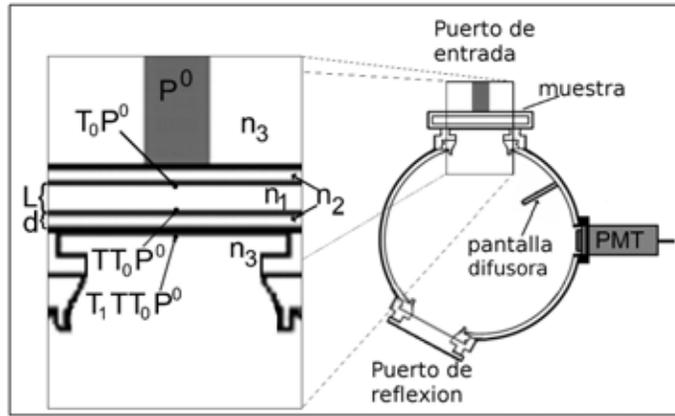


Figura 3.4: Esquema de la esfera integradora mostrando la geometría del arreglo para las geometrías de reflexión y transmisión. El acercamiento muestra las transmitancias para la trayectoria de la luz hacia el interior de la esfera.

la cual, como se mencionó antes, es función de la transmitancia T , el factor $\alpha = z_0/l^*$, el espesor de la muestra, L , y los coeficientes C_0 y C_L .

En la sección 3.3.1 se mostró una aproximación para obtener C_0 y C_L suponiendo que las reflexiones en las paredes de la celda pueden ser abordados con la teoría de Fresnel para medios homogéneos. En este apartado, resolvemos el problema de la medición del coeficiente de transmisión total de la muestra dispersora en una celda de caras paralelas utilizando una esfera integradora. La cual consiste de una cavidad, en este caso esférica (figura 3.4), con una superficie D'Lambertiana altamente reflectora y un coeficiente de absorción muy pequeño, de manera que toda la luz que incide en la esfera es reflejada difusivamente, por lo que la luz que sale por un puerto de la cavidad es proporcional al área del puerto.

El sistema consiste en una suspensión coloidal, no absorbente, confinada en una celda rectangular con ventanas transversales paralelas. Para obtener la transmitancia, la muestra se coloca en dos configuraciones diferentes; en el puerto de entrada de la luz láser y en el puerto de reflexión de la esfera integradora. La luz reflejada o transmitida por la muestra es múltiplemente reflejada por la superficie de la esfera integradora, así como por la muestra, antes de llegar al detector. La luz colectada es función de la potencia incidente y de los parámetros de reflexión y geométricos de la esfera. Pickering *et al* [81, 82], estudiaron justamente este problema, así que utilizaremos el mismo formalismo en la derivación de nuestras ecuaciones. En el caso de transmisión, cuando la muestra se coloca en el puerto de entrada, la luz incidirá directamente en la muestra, se difundirá y atravesará la muestra. Si la luz incidente tiene una potencia P , la luz difusa que entrará a

la esfera integradora será $T_{cd}P$, donde T_{cd} es la transmitancia difusa de la muestra para luz incidente colimada. La potencia de luz colimada que atraviesa la muestra es T_cP . Denotemos con m la reflectancia de la pared de la esfera integradora, entonces, la luz colimada que se refleje de la superficie de la esfera será mT_cP , por lo que la luz que llegará al detector inicialmente, será

$$\frac{\delta}{A} (T_{cd} + mT_c) P,$$

donde δ es el área de la superficie del detector y $A = 4\pi a^2$, con a el radio interno de la esfera integradora. La luz total, después del primer evento de reflexión en la esfera, incidiendo en las paredes de la esfera es

$$\alpha_A (T_{cd} + mT_c) P,$$

donde $\alpha_A = 1 - (\delta + s_t + h) / A$, con s_t el área del puerto de entrada y h la suma de las áreas de los puertos abiertos, sin contar el área del detector y del puerto de entrada en este caso. La luz que incide sobre la muestra es

$$\frac{s_t}{A} (T_{cd} + mT_c) P$$

y la luz perdida por los puertos abiertos es

$$\frac{h}{A} (T_{cd} + mT_c) P.$$

Cada parte de la esfera (detector, muestra y superficie de la esfera) reflejarán una fracción de la luz que incide en estas, de manera que la potencia de la luz reflejada después del segundo evento de reflexión, es

$$\left(r \frac{\delta}{A} + m\alpha + R_d \frac{s_t}{A} \right) (T_{cd} + mT_c) P = (T_{cd} + mT_c) FP,$$

donde r es la reflectancia del detector, R_d es la reflectancia difusa de la muestra y hemos definido

$$F \equiv \left(r \frac{\delta}{A} + m\alpha + R_d \frac{s_t}{A} \right).$$

De esta segunda reflexión, se refleja del detector

$$\left(r \frac{\delta}{A} \right) (T_{cd} + mT_c) FP,$$

de la superficie de la esfera,

$$m\alpha (T_{cd} + mT_c) FP,$$

y del puerto de entrada,

$$R_d \frac{s}{A} (T_{cd} + mT_c) FP$$

por lo que la potencia después de la tercera reflexión es

$$\left(r \frac{\delta}{A} + m\alpha + R_d \frac{s}{A} \right) (T_{cd} + mT_c) FP = (T_{cd} + mT_c) F^2 P.$$

Después de la $(N + 1)$ -ésima reflexión, la potencia de luz incidente en el detector es

$$P_d = \frac{\delta}{A} (T_{cd} + mT_c) F^N P \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \frac{\delta}{A} \frac{(T_{cd} + mT_c)}{1 - \left(r \frac{\delta}{A} + m\alpha + R_d \frac{s}{A} \right)} P.$$

Generalmente, las esferas integradoras tienen una pantalla difusora interna que impide la incidencia directa de luz en el detector desde la muestra (fig. 3.4). Este efecto implica una corrección en la potencia incidente total en el detector. En el caso de la luz colimada que se refleja en la pared de la esfera y vuelve a reflejarse en la muestra, esta no llegará al detector, entonces, tenemos que descontarla:

$$mT_c \longrightarrow mT_c \left(1 - R_d \frac{s_t}{A} \right)$$

y también hay que descontar la luz difusa que sale de la muestra pues esta no incide en el detector directamente:

$$T_{cd} \longrightarrow m\alpha_A T_{cd}.$$

La luz incidente en el detector, finalmente es

$$P_d = \frac{\delta}{A} \frac{m\alpha_A T_{cd} + mT_c (1 - R_d s_t/A)}{1 - \left(r \frac{\delta}{A} + m\alpha_A + R_d s_t/A \right)} P.$$

En nuestro caso, generalmente T_c es muy pequeña o nula, por lo que podemos ignorarla. Entonces

$$P_d^T = \frac{\delta}{A} \frac{m\alpha_A T_{cd}}{1 - \left(r \frac{\delta}{A} + m\alpha_A + R_d s_t/A \right)} P^T. \quad (3.81)$$

Similarmente, en la geometría de reflexión, en donde colocamos la muestra en otro puerto de forma que incida luz difusa (no directa) sobre ella, se obtiene

$$P_d^R = \frac{\delta}{A} \frac{m}{1 - \left(r \frac{\delta}{A} + m\alpha_A + R_d s_r/A \right)} P^R, \quad (3.82)$$

donde s_r es el área del puerto de reflexión.

3.3. LONGITUD DE CAMINO LIBRE MEDIO DE TRANSPORTE, L^* 57

En el caso en que los puertos de medición están abiertos y no colocamos ninguna muestra, de la ecuación 3.82 obtenemos,

$$P_d^0 = \frac{\delta}{A} \frac{m}{1 - (r\frac{\delta}{A} + m\alpha)} P^0.$$

Definiendo,

$$b = \frac{\delta}{A} \frac{m}{1 - (r\frac{\delta}{A} + m\alpha)}, \quad (3.83)$$

tenemos

$$P_d^0 = bP^0. \quad (3.84)$$

Notemos que, a diferencia de Pickering *et al* [81], no hemos despreciado el término $r\delta/A$.

Por otro lado, reacomodando la ecuación 3.81

$$P_d^T = \frac{\delta}{A} \frac{m}{1 - (r\frac{\delta}{A} + m\alpha_A)} \frac{1}{1 - (R_d s_t/A) \frac{1}{1 - (r\frac{\delta}{A} + m\alpha_A)}} \alpha_A T_{cd} P^{0T}$$

y definiendo,

$$c = \frac{s_t}{A} \frac{1}{1 - (r\frac{\delta}{A} + m\alpha_A)},$$

obtenemos

$$P_d^T = b \frac{1}{1 - cR_d} \alpha_A T_{cd} P^{0T}, \quad (3.85)$$

donde hemos definido P^{0T} como la luz incidente en la geometría de transmisión. Hacemos lo mismo con la ecuación 3.82,

$$P_d^R = b \frac{1}{1 - cR_d(s_r/s_t)} P^{0R}, \quad (3.86)$$

con P^{0R} , la luz incidente en la geometría de reflexión.

Resolviendo para T_{cd} en la ecuación 3.85 y substituyendo R_d de la ecuación 3.86, obtenemos,

$$T_{cd} = \frac{1}{\alpha_A} \left[1 - \frac{s_t}{s_r} \left(1 - \frac{bP^{0R}}{P_d^R} \right) \right] \frac{P_d^T}{bP^{0T}} \quad (3.87)$$

Utilizando la ecuación 3.84 para eliminar a b de la ecuación 3.87, llegamos finalmente a la expresión para la transmitancia difusa,

$$T_{cd} = \frac{1}{\alpha_A} \left[1 - \frac{s_t}{s_r} \left(1 - \frac{P_d^{0R}}{P_d^R} \right) \right] \frac{P_d^T}{P_d^{0T}}. \quad (3.88)$$

Si durante todo el experimento mantenemos la misma potencia del haz incidente, entonces, $P_d^{0R} = P_d^{0T} = P_d^0$.

La ecuación 3.88 nos permite determinar, en un solo experimento, T_{cd} al medir P_d^0 , P_d^T y P_d^R , i. e., las potencias cuando no hay muestra, en la geometría de transmisión y en la geometría de reflexión, respectivamente.

La ecuación 3.88 representa la transmitancia total a través de la muestra y las paredes de la celda, sin embargo, a nosotros nos interesa obtener únicamente la transmitancia de la luz por la muestra, de modo que tenemos que conocer los términos de las paredes de la celda para determinar la transmitancia del sistema. De la fig. 3.4 vemos que $T_{cd} = T_1 T T_0$, donde T_0 es la transmitancia a través de la pared por donde incide la luz, T es la transmitancia por la muestra y T_1 es la transmitancia por la segunda pared, antes de que la luz entre a la esfera integradora. Considerando solo incidencia normal sobre la muestra, la transmitancia por la primera pared está dada por $T_0 = \frac{16m_{12}m_{23}}{(m_{12}+1)^2(m_{23}+1)^2} \approx 0.95$, donde $m_{ij} = n_i/n_j$ y n_i son los índices de refracción del aire, (1), la pared de la celda, (2), y la muestra (3). T_1 debe estar pesado por la distribución angular del flujo que llega a la pared de la celda, sin embargo, debido a la complejidad del cálculo y al hecho de que para resolver el problema de esta transmisión es necesario conocer la densidad de fotones, $U(L)$ y su derivada $\frac{\partial U}{\partial z}(L)$, además de l^* , que es nuestro objetivo; puesto que para el cálculo deberíamos utilizar,

$$\begin{aligned} T_1 J_+ &= \int_{\pi/2}^{\pi} T(\theta) J(\theta) d\theta \\ &= \frac{v}{2} U(L) \int_{\pi/2}^{\pi} T(\theta) \cos \theta \sin \theta d\theta + \frac{v}{2} l^* \frac{\partial U}{\partial z}(L) \int_{\pi}^{\pi} T(\theta) \cos^2 \theta \sin \theta d\theta. \end{aligned}$$

En lugar de hacer esto, obtenemos T_1 considerando las reflexiones múltiples en una pared de caras paralelas de sección transversal infinita, con una transmitancia dada por $T_{\infty} = 1 - R_{\infty}$. Observese que estamos suponiendo que no hay absorción. Utilizando las ecuaciones 3.79 y 3.80, obtenemos,

$$R(\theta_1) = R_{\infty}(\theta_1) - \frac{(R_{21}(\theta_2)R_{23}(\theta_2))^{N+1}}{1 - R_{21}(\theta_2)R_{23}(\theta_2)},$$

de igual manera, la transmitancia es,

$$T(\theta_1) = T_{\infty}(\theta_1) - \frac{(R_{21}(\theta_2)R_{23}(\theta_2))^{N+1}}{1 - R_{21}(\theta_2)R_{23}(\theta_2)},$$

por lo que,

$$\frac{T(\theta_1)}{T_{\infty}(\theta_1)} - \frac{R(\theta_1)}{R_{\infty}(\theta_1)} = \left[\frac{1}{R_{\infty}(\theta_1)} - \frac{1}{T_{\infty}(\theta_1)} \right] \frac{(R_{21}(\theta_2)R_{23}(\theta_2))^{N+1}}{1 - R_{21}(\theta_2)R_{23}(\theta_2)} \approx 0. \quad (3.89)$$

Esta relación es válida para todo θ por lo que extrapolamos a los coeficientes efectivos:

$$\frac{T_1}{T_\infty} \approx \frac{R}{R_\infty}, \quad (3.90)$$

de donde, inmediatamente llegamos a

$$T_1 \approx \frac{R}{R_\infty}(1 - R_\infty), \quad (3.91)$$

3.4. Dispersión de Onda difusa de multimoteado

La técnica experimental de Dispersión de onda difusa (DWS) está limitada principalmente por dos motivos: El primero es debido a que el área de detección es de una sola área de coherencia, bajo la hipótesis de que el promedio temporal es equivalente al promedio de ensamble del sistema. Esto implica que al analizar solo una pequeña región del sistema y promediar en el tiempo, estamos obteniendo el promedio sobre todas las realizaciones del sistema en estudio. Cuando el sistema no es ergódico, la región observada de la muestra ya no es representativa de todo el sistema, y con esto, el promedio temporal ya no es equivalente al promedio sobre el ensamble. En este caso, la función de autocorrelación temporal de la intensidad (FATI) ya no puede relacionarse vía la relación de Siegert con la función de autocorrelación temporal (FAT) del campo eléctrico. La segunda limitación de DWS es de carácter experimental y se refiere al límite de resolución temporal de los correladores comerciales que impide el análisis de sistemas con relajación lenta, ya que para obtener buenos promedios temporales de la función de autocorrelación, es necesario muestrear el sistema por un tiempo mucho más largo que el tiempo de correlación más largo.

En sistemas con dinámica lenta, ambos problemas quedan resueltos, al utilizar en el experimento de DWS, un CCD como detector y analizar muchas realizaciones del sistema simultáneamente. En este experimento, cada pixel del CCD funciona como un detector independiente y cada imagen adquirida nos da la intensidad en cada pixel a un tiempo determinado, τ_i , donde i es el número de imagen adquirida. Con el CCD como detector, podemos analizar simultáneamente muchas áreas de coherencia y calcular la autocorrelación para cada una de ellas de forma independiente. La función de autocorrelación total se calcula haciendo el promedio sobre todos los pixeles, de manera que estamos haciendo directamente el promedio sobre el ensamble. La FATI, así obtenida, permite utilizar la relación de Siegert. La técnica experimental está basada en el artículo de Viasnoff, *et al* [83].

La limitante principal con esta técnica es la correlación a tiempos pequeños. El tiempo de correlación más corto, τ_2 está dado por el tiempo de adquisición entre imágenes del CCD, $\tau_2 = 1/(\#fps)$, donde $\#fps$ es el número de cuadros por segundo, más el tiempo que tarda en procesarse una imagen ($\sim 3.5 ms$). En nuestro caso, $\#fps = 120$, por lo que el tiempo de correlación más corto es de $\tau_2 \sim 11 ms$.

El cálculo de la FATI se realiza utilizando la expresión:

$$g_2(t_0, t) \equiv \frac{\langle I(t_0)I(t_0 + t) \rangle}{\langle I(t_0) \rangle^2}, \quad (3.92)$$

donde t_0 es el tiempo inicial de la función de autocorrelación y τ es el tiempo de correlación. La primera imagen capturada nos marca el tiempo t_0 . Cada pixel de la imagen de N pixeles, mide la intensidad en una escala de 0 a 255. La intensidad en el pixel k de la imagen i se multiplica por la intensidad del mismo pixel k de una imagen i' capturada un tiempo τ después,

$$I_k(t_0)I_k(t_0 + \tau).$$

La FATI a un tiempo τ se calcula promediando sobre todos los pixeles,

$$g_2(t_0, \tau) = N \frac{\sum_{k=0}^N I_k(t_0)I_k(t_0 + \tau)}{\left[\sum_{k=0}^N I_k(t_0) \right]^2}. \quad (3.93)$$

La distribución temporal para la construcción de la FATI es muy similar al propuesto por Viasnoff, *et al* [83] para calcular J funciones de autocorrelación temporal simultáneamente. La imagen capturada al tiempo inicial t_0^j de la j -ésima FATI se guarda en memoria durante todo el experimento. Las imágenes subsecuentes se toman de acuerdo a la siguiente regla,

$$n = n_i^{(j)} = \begin{cases} i + \frac{1}{2}(2m + j)(j - 1) & i \leq m \\ j + \frac{1}{2}(i + j + m - 2)(i + j - m - 1) & i > m \end{cases}, \quad (3.94)$$

donde n es número de imagen capturada, i corresponde al número de imagen del correlador j y m es el número de imágenes base. En la figura 3.5 se ilustra esquemáticamente la ecuación anterior, ec. 3.94, con un ejemplo para $m = 4$.

Para obtener un buen contraste en las funciones de correlación, es necesario maximizar la razón señal/ruido. Esta se optimiza maximizando la razón del área de coherencia a la de detección, donde el área de coherencia se define como [84],

$$A_{coh} \equiv \frac{\lambda^2 R^2}{\pi a^2}, \quad (3.95)$$

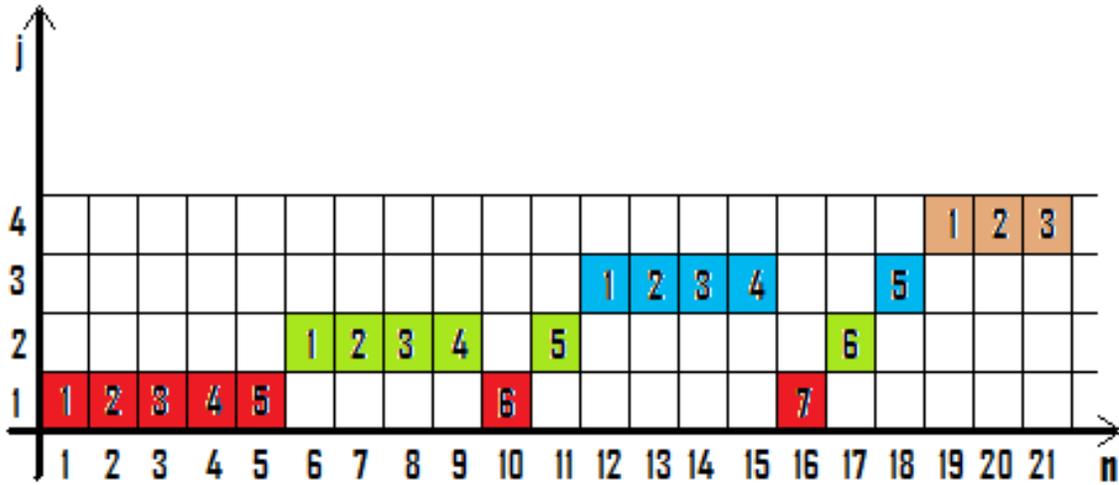


Figura 3.5: Ejemplo de secuencia de captura de imágenes para el cálculo de 4 funciones de correlación, cada una con 4 canales base (imágenes iniciales consecutivas). El número de imagen adquirida corre en el eje horizontal y el número de correlador corre en el eje vertical. El número de imagen del correlador j está escrito en el interior del cuadro.

aquí, λ es la longitud de onda de la luz, R es la distancia del volumen dispersor al detector y a es el radio del área transversal del elemento de volumen dispersor. Entre más pequeña sea el área del detector, respecto del área de coherencia, la función de autocorrelación temporal será más parecida a la que se obtendría con un detector puntual ideal.

Es posible estimar el tamaño del área de coherencia utilizando la función de correlación espacial,

$$C(\delta\mathbf{r}) \equiv \frac{\langle I(\mathbf{r})I(\mathbf{r} + \delta\mathbf{r}) \rangle}{\langle I(\mathbf{r}) \rangle^2}, \quad (3.96)$$

donde \mathbf{r} es la coordenada de un pixel y $\mathbf{r} + \delta\mathbf{r}$ es la coordenada de otro pixel a una distancia de separación $\delta\mathbf{r}$ del primero. Los corchetes en las ecs. 3.92 y 3.96, representan el promedio sobre todos los pixeles del CCD. El radio del área de coherencia en el CCD está dado por el primer mínimo de la función de correlación espacial, dada por la ec. 3.96. El tamaño del área de coherencia puede ajustarse modificando el arreglo óptico de la detección de la luz dispersada. Por ejemplo, si fijamos la distancia entre el CCD y la fuente de luz dispersada, $R = 20 \text{ cm}$, así como la longitud de onda, $\lambda = 5.145 \times 10^{-5} \text{ cm}$, el radio del área de coherencia se puede variar si modificamos el tamaño de la fuente de luz dispersada; para una fuente de luz dispersada con un radio de 0.3 cm , el radio del área de coherencia, calculado con la ec. 3.95, es 0.0034 cm , lo que representa aproximadamente un radio de 3 pixeles.

La optimización consiste en calcular la función de autocorrelación temporal, ec. 3.92,

en $t = 0$ para una muestra sólida, que disperse la luz de forma que la aproximación de difusión sea válida. Se calcula de la función de correlación para diferentes tamaños de área de coherencia, buscando el máximo de $\langle g_2(0) - 1 \rangle / \Delta g_2(0)$, donde $\Delta g_2(0)$ es la máxima desviación del valor promedio. Este cociente nos da una cuantificación de la razón señal a ruido del dispositivo experimental. Así, la mejor configuración será aquella en la que el tamaño del área de coherencia maximice el cociente $\langle g_2(0) - 1 \rangle / \Delta g_2(0)$.

En el apéndice D se describe el procedimiento utilizado para el cálculo de la función de autocorrelación temporal de la intensidad y la optimización del tamaño de moteado. En el apéndice E se detallan los códigos utilizados para el cálculo de las funciones de correlación.

Capítulo 4

Metodología Experimental

4.1. Técnicas experimentales

4.1.1. Dispersión de Onda Difusa

La técnica experimental de dispersión de onda difusa (DWS) se construyó procurando seguir las recomendaciones dadas por Weitz y Pine [32], en donde se discute detalladamente sus limitaciones y ventajas.

En la figura 4.1 se muestra el arreglo experimental de DWS. Se incluye en el diagrama la esfera integradora para la medición de la transmitancia y reflectancia de las muestras y la detección con CCD. Se optó por incidencia de onda plana debido a la relativa simplicidad en los cálculos para la obtención de la función de autocorrelación temporal (FAT) del campo eléctrico. Para aproximar el perfil del haz de láser a una onda plana, se expandió a 1.2 *cm* aproximadamente (BE en la figura 4.1) utilizando una lente con una distancia focal de 4.0 *cm*; a la distancia focal se colocó una abertura de 0.02 *cm* para filtrar el haz y después el haz se hizo pasar por otra lente con distancia focal de 24.6 *cm* de forma que los focos de ambas lentes coincidieran en la abertura. Se midió el diámetro del haz a diferentes distancias verificando que el haz fuese suficientemente colimado dentro de las distancias de trabajo utilizadas (aprox. 3 *m*). Una vez expandido el haz, se utilizó una abertura (P1) de 0.8 *cm* para utilizar solamente la región central del haz como fuente de iluminación y estar más apegados a la hipótesis de incidencia de onda plana. La polarización de la luz es vertical.

Se construyó una celda de líquido para control de temperatura (TB), la cual también funciona para reducir el contraste entre las paredes de la celda de la muestra y el exterior. La temperatura del baño de control se modula con un recirculador (Cole Parmer), el cuál hace fluir agua por la base sin que esta tenga contacto con el agua del baño. Las celdas de las muestras (S) son paralelepípedos rectangulares dispuestos dentro del

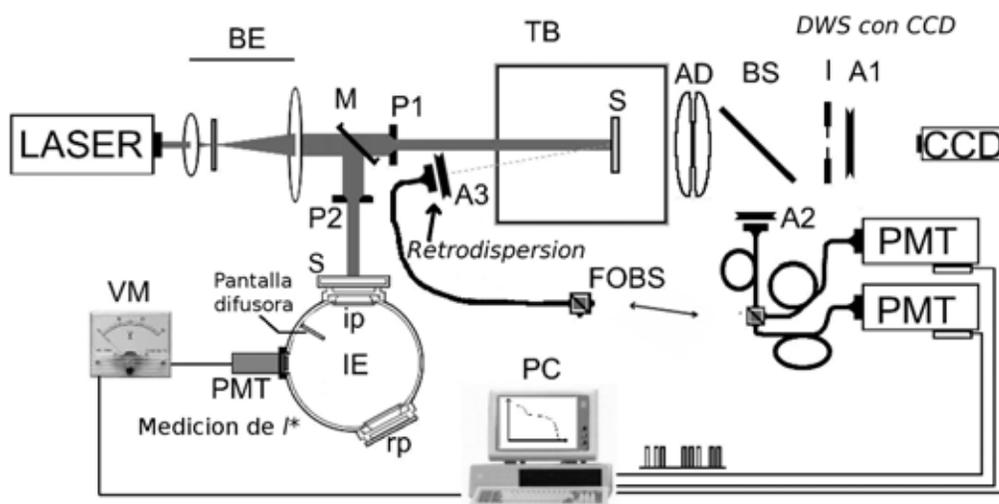


Figura 4.1: Esquema del arreglo experimental de DWS, DWS con CCD y la esfera integradora. El haz de láser es filtrado y expandido con dos lentes y una abertura de $200 \mu m$ (BE). Si se utiliza la esfera se coloca un espejo (M). Para el experimento de DWS con CCD y DWS, el haz pasa por una abertura de 5 mm de diámetro (P1) e incide sobre la muestra (S) colocada en el baño de control de temperatura (TB). La luz transmitida se hace pasar por dos lentes acromáticas que producen la imagen 1:1 de la cara anterior de la muestra en un diafragma (I), para el experimento de DWS con CCD. La luz pasa por un analizador (A1) antes de entrar en el CCD. Para DWS, la luz que emerge de la muestra es desviada con un divisor de haz (BS), pasa por un analizador (A2) y parte de la luz ingresa a la fibra óptica donde vuelve a dividirse la luz para entrar a dos detectores PMT.

baño de temperatura de forma que las caras fuesen perpendiculares a la dirección de incidencia del láser. El área transversal de las celdas es muy grande en comparación con su espesor, para evitar en lo posible los efectos de frontera lateral, ya que la ecuación de difusión se resuelve para una muestra de caras paralelas y sección transversal infinita. La trayectoria óptica, L entre las caras varía desde 1 mm hasta 5 mm (Hellma y Starna Cells) y la elección depende de la muestra que se vaya a estudiar, procurando que $l^* \ll L$ para mantener la condición de flujo difusivo de la luz, pero también que L sea lo suficientemente pequeña para poder despreciar, cuando fuere posible, pérdidas por absorción. Para las concentraciones de dispersores utilizados en este trabajo, $l^* \sim 200\ \mu\text{m}$, por lo que las celdas más apropiadas fueron las de 2.0 mm y 2.5 mm .

La detección de la luz se hizo en dos esquemas, en DWS de un solo moteado, en geometría de retrodispersión o en transmisión, y detección con CCD. En DWS de un solo moteado, la luz dispersada que sale de la muestra (S), es colectada por las lentes acromáticas (AD) (Edmund Optics) y delante es desviada por un divisor de haz (50/50) (BS). La luz dispersada y desviada por el divisor pasa por un analizador y posteriormente llega al detector a través de una fibra óptica monomodal que mantiene la polarización (OZoptics), el diámetro de la fibra es de $0.125\ \mu\text{m}$ con un ángulo de aceptación de 12° . La luz captada por la fibra es conducida a un divisor de haz 50/50 (FOBS) (OZoptics) y cada señal es enviada a un tubo fotodetector (Thorn Emi) el cual, por efecto fotoeléctrico produce una corriente proporcional a la intensidad de luz recibida. La señal es amplificada y convertida en pulsos TTL (+5 – 0V). Los pulsos son adquiridos por una tarjeta correladora (ALV) en donde se calcula la FATI, en modo de correlación cruzada, con un esquema multi-tau. Para cambiar la geometría del experimento, se coloca la fibra óptica en el mismo lado en que incide la luz a la muestra, como se muestra en la figura 4.1. En DWS con CCD las lentes acromáticas (AD) crean la imagen uno a uno de la luz que emerge de la muestra en el plano donde se ha colocado un obturador (I), el cual funcionará como la fuente para el CCD. El diámetro del moteado, a_{mot} , es inversamente proporcional al diámetro del obturador, a_{obt} ,

$$a_{mot} \sim \frac{d\lambda}{a_{obt}}, \quad (4.1)$$

donde d es la distancia del obturador al CCD y λ es la longitud de onda de la luz. Las imágenes capturadas por el CCD son digitalizadas y enviadas a una tarjeta de adquisición (BitFlow). Las imágenes son procesadas en tiempo real utilizando un programa, desarrollado en este proyecto, para calcular las funciones de autocorrelación (E).

Consideraciones experimentales

Como la Espectroscopía de Luz Difusa es una técnica de dispersión dinámica de luz para medios altamente dispersantes, comparte muchos de los métodos utilizados en DLS convencional. Particularmente en cuanto a la detección y al procesamiento de la luz detectada.

Al igual que en DLS, en DWS la resolución angular del detector debe estar limitada a una sola área de coherencia. La intensidad de esta área, es detectada con un tubo fotomultiplicador y la señal resultante es analizada con un correlador digital.

Una de las principales diferencias entre DLS y DWS es que en el último, la luz deja la muestra con intensidad, prácticamente uniforme en todas las direcciones y, por tanto, el ángulo en el que la luz es detectada no es crítico. El único elemento importante de la geometría experimental es si se trata de dispersión por transmisión o por retrodispersión.

Un requerimiento experimental en DWS es la potencia del láser utilizado. En los sistemas estudiados con DWS, la luz se propaga en todas direcciones con intensidad prácticamente uniforme. Debido a que sólo una pequeña porción de la luz dispersada es colectada, se necesita mucho más potencia en el láser para poder medir. La geometría de Transmisión es la que impone en mayor grado la necesidad de tener mayor potencia en la luz incidente. Para que la aproximación de difusión sea válida, el espesor de la muestra debe ser mucho mayor que l^* . Dado que l^* , típicamente es mucho mayor que l , prácticamente no se transmitirá luz no dispersada a través de la muestra.

Otra exigencia sobre la potencia del láser es impuesta por la absorción en la muestra. Idealmente es preferible medir la longitud de absorción independientemente, en ausencia de mucha dispersión y luego incluir ésta en el análisis. Sin embargo, como esto no es siempre posible, la longitud de absorción debe ser determinada en el análisis de los datos a partir de la forma de la función de autocorrelación.

La luz múltiplemente dispersada se depolariza debido al gran número de eventos de dispersión que cada fotón sufre en su camino dentro de la muestra. El efecto que esto produce en la función de autocorrelación temporal de la intensidad (FATI) es reducir el contraste en un factor de $1/2$ ya que los estados de polarización son completamente independientes. Para evitar que esto suceda, basta con colocar un analizador lineal a la entrada del detector.

También la geometría de la muestra tiene ciertas imposiciones. Para poder utilizar las expresiones derivadas en la teoría del transporte de la luz en la aproximación de difusión, la muestra debe ser suficientemente grande y tener una geometría apropiada para asegurar que las trayectorias de luz no sean cortadas por la forma o el tamaño finito

de la muestra. Las constricciones para la geometría de la muestra pueden entenderse con los siguientes argumentos: En la geometría de transmisión, la longitud de camino característica es L^2/l^* . Si el haz incidente es enfocado en una de las caras de la muestra, la difusión de la luz ocasiona que el haz se expanda a un área de radio L , aproximadamente, al otro lado de la muestra. Por esto, la extensión lateral de la muestra debe de ser varias veces su espesor para asegurar que las trayectorias de luz no sean cortadas. Este mismo requerimiento también determina el tamaño mínimo del haz incidente cuando se expande para iluminar toda la cara de la muestra.

En ocasiones son necesarias muestras más gruesas de lo normal, dependiendo de la sensibilidad al movimiento de las partículas que se requiera, lo cual impone más demandas en la potencia del láser. La intensidad del láser incidente se utiliza con mayor eficiencia cuando el haz se enfoca en la muestra, pero esto puede causar problemas de calentamiento local. Sin embargo, la condición de fuente puntual supuesta en la derivación de la función de autocorrelación solamente implica que el haz incidente debe enfocarse a un área que sea substancialmente menor que el espesor de la celda. De esta manera, conforme L crece, el área del foco también puede hacerse mayor.

En la geometría de retrodispersión, hay contribuciones de todas las longitudes de camino a la función de autocorrelación, dependiendo del tiempo al que esta última se mida. Tiempos cortos tienen contribuciones de longitudes de camino largas y, por tanto, se requiere de una muestra de mayor tamaño. El tamaño puede ser estimado considerando el caso de esferas Brownianas sin interacción, donde τ_o es conocida. En este sistema, una trayectoria de longitud s decae en un tiempo $\tau = \tau_o l^*/s$. Sin embargo, como $s \approx L_s^2/l^*$, donde L_s es la extensión espacial de una trayectoria difusiva de longitud s , el grosor de la muestra debe ser al menos $L_s = l^* \sqrt{\tau_o/\tau}$. Similarmente, debido a que estas trayectorias surgen a partir de luz de láser incidente a una distancia L_s de la zona en que la luz es detectada, la muestra debe ser también mayor que L_s y la luz incidente debe iluminar un área mayor que L_s .

También existen requerimientos en cuanto a la longitud de coherencia del láser. En DWS se mide la pérdida de coherencia de fase de una trayectoria debida al movimiento de las partículas dispersoras. Si la coherencia del láser es menor que la longitud de camino de la trayectoria, se introduce un mecanismo adicional que no es deseado. Esto, esencialmente, corta las trayectorias de mayor longitud que la longitud de coherencia. Este efecto puede ser evitado si se utiliza un etalón para forzar al láser a operar en un solo modo longitudinal, lo que hace que la longitud de coherencia se incremente en metros.

Otra exigencia en el experimento de DWS es debida a que la función de autocorrelación decae muy rápido, lo que impone demandas en la resolución temporal del correlador. Ahora se pueden encontrar correladores digitales con tiempos mínimos de correlación de hasta 8.0 *ns*. El tener resoluciones temporales tan altas, también produce problemas con el detector. Estos efectos pueden atenuarse considerablemente si se detecta la señal utilizando dos tubos fotomultiplicadores en modo de correlación cruzada.

4.1.2. Transmisión estática con esfera integradora

En la figura 4.1 se muestra el arreglo experimental utilizado para medir la transmisión estática utilizando una esfera integradora (Oriel, New Port). El haz del láser, después de ser expandido, es desviado con un espejo hacia la esfera. Para mantenernos en la aproximación de onda plana, el haz es reducido con una abertura de 2 *mm* de diámetro, dejando pasar hacia la muestra únicamente la región central del haz. El reducir el haz también nos ayuda a eliminar pérdidas de la luz dispersada por la muestra. Es decir, con un haz incidente de 2 *mm* de diámetro sobre la muestra, el área iluminada por la luz transmitida, a la entrada de la esfera integradora es menor que el diámetro del puerto de entrada.

La esfera integradora consiste de una superficie interna de Sulfato de Bario ($BaSO_4$) con una reflectividad muy alta (95 %) y D'Lambertiana, es decir, refleja homogéneamente la luz en todas las direcciones del mismo hemisferio por el que incide la luz. Cuenta con cuatro puertos circulares de 25.4 *mm* dispuestos como se muestra en la figura 4.2. El puerto de entrada es el designado con *a* en la figura, el de detección es el puerto *b* y el puerto de reflexión es el designado con *c*, el cual hace un ángulo de 8° con la dirección de incidencia del haz de láser. Esta última disposición se utilizó para no tener incidencia colimada sobre la muestra en la geometría de reflexión.

Para determinar la transmitancia de la muestra (incluyendo la celda) es necesario realizar tres mediciones, como se discutió en el capítulo 3, sección 3.3. Una medición sin muestra, en donde el puerto de entrada, así como el de reflexión, se encuentran completamente abiertos. En la geometría de transmisión la muestra se coloca en el puerto de entrada de la esfera y el haz incide perpendicularmente sobre la muestra (*ip* en la figura 4.1); la luz que entra a la esfera se supone completamente difusa. Una tercera medición con la muestra en el puerto de reflexión (*rp* en la figura 4.1); en este caso, el haz incide sobre la pared de la esfera integradora y solo luz difusa incide en la muestra.

El detector es un tubo fotomultiplicador Hamamatsu de ganancia variable, modelo 1546. La señal de salida del detector es registrada con un multímetro, VM, (Steren) y

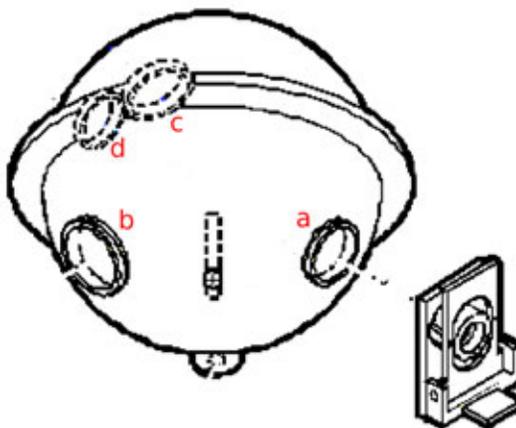


Figura 4.2: Diagrama de la esfera integradora utilizada en los experimentos. El puerto *a* es el de entrada. Aquí se coloca la muestra en transmisión. El puerto *b* es del detector. En el puerto *c* se coloca la muestra cuando se mide reflectancia. El puerto *d* se tapa completando la esfera en esa área.

enviada a una computadora para su almacenamiento y posterior tratamiento. Los datos de las mediciones de transmisión, reflexión y de fondo (sin muestra) son utilizados para el cálculo de la longitud de camino libre medio de transporte. El software desarrollado para el cálculo de l^* se hizo en MATLAB^(R) utilizando la ecuación para la transmitancia, ec. 3.68. El programa se detalla en el apéndice C.

4.1.3. Reometría

Las mediciones de reometría se llevaron a cabo en una celda de cono y plato (4° , diam. 40 mm) con temperatura controlada utilizando un reómetro Bohlin Gemini HR-nano rheometer (Malvern, UK). La amplitud de la deformación de corte fue $\gamma_0 = 0.1$. Se realizaron experimentos de barrido de amplitudes para verificar que las pruebas experimentales se mantuvieran en el régimen de respuesta lineal. Las muestras no incluyeron microesferas.

4.1.4. Pruebas de funcionamiento

Longitud de camino libre medio de transporte

Se midió la transmisión estática de suspensiones de microesferas de poliestireno en agua para verificar la técnica experimental de medición de la longitud de camino libre medio de transporte, l^* . Se utilizaron diámetros de microesferas de 250, 40, 620 y 800 nm (Duke, Sci y Bangs Labs, 10% w/w) en concentraciones en volumen desde 1.5%V

hasta 3.2%V. Se utilizaron celdas de 2.00 y 2.50 mm de espesor L . Para comparar los resultados de l^* , también se midió la FATI, de las mismas muestras, con la técnica de DWS en la geometría de transmisión; se ajustó la curva con la ec. 3.33, con l^* como parámetro libre suponiendo que la relación de Stokes-Einstein es válida con la corrección para la concentración:

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 6Dt = \frac{k_B T}{\pi \eta a} (1 - 1.83\phi + 0.88\phi^2) t, \quad (4.2)$$

donde D es el coeficiente de difusión, T la temperatura, η la viscosidad del medio, a es el radio de las partículas y ϕ es la fracción de llenado. Además, se calculó l^* a partir de la teoría de Mie para una partícula esférica en un medio homogéneo. Se tomó en cuenta la dispersión múltiple pesando la sección transversal de dispersión con la función de estructura para esferas duras, calculada con la aproximación de Percus-Yevick, como se muestra en el apéndice B.

Viscosidad de mezclas de glicerol/agua

Para determinar el grado de precisión de la técnica de DWS, se midió la función de correlación en mezclas de glicerol/agua/microesferas para determinar su viscosidad. Se hicieron tres mezclas con 10.15 %, 37.09 % y 51.59 % en peso de glicerol. Se utilizaron microesferas de poliestireno de 250 nm de diámetro a concentraciones de $\phi = 0.00279 - 0.00309$. Para obtener las viscosidades, se midió l^* , utilizando la esfera integradora, y la función de autocorrelación temporal de la intensidad utilizando DWS en transmisión. Se obtuvo el desplazamiento cuadrático medio, $\Delta r^2(t)$, invirtiendo numéricamente la FATI utilizando la expresión 3.33. Una vez obtenido $\Delta r^2(t)$, se ajustó con una ley de potencia y a la ecuación de ajuste se le aplicó la transformada de Laplace y continuación analítica para calcular los módulos viscoelásticos, G'' y G' . Ya que el comportamiento de estas mezclas es Newtoniano, el $\Delta r^2(t)$ debe ser proporcional al tiempo y, por tanto, la componente elástica del módulo complejo debe ser cero, $G' = 0$.

Determinación del parámetro α

El parámetro α nos indica, en unidades de l^* , la longitud de penetración de la luz coherente dentro de la muestra. Este parámetro aparece tanto en la ecuación de la FATI en DWS como en la ecuación para l^* como función de la transmitancia. Para determinarlo, utilizamos la DWS en la geometría de retrodispersión en una muestra de

esferas de poliestireno. La FATI se ajustó con la ec. 3.39, [36]

$$(g_2(t) - 1)_{pol} = \beta \exp \left[-2\gamma_{pol} \sqrt{\frac{6t}{\tau}} \right]. \quad (4.3)$$

El subíndice *pol* es utilizado para indicar la polarización de la luz detectada, ya que la FATI en retrodispersión es dependiente de la polarización. *VV* para polarización paralela a la polarización del haz incidente en la muestra y *VH* para polarización cruzada. $\tau = (k_o^2 D)^{-1}$ es el tiempo de relajación de la FATI, *D* es el coeficiente de difusión de las partículas trazadoras y $\gamma_{pol} = \alpha_{pol}^* + 2/3$. Dado que *D* es conocido para la muestra empleada, $\alpha \equiv \langle \alpha \rangle = (\alpha_{VV} + \alpha_{VH}) / 2$ es determinado por el ajuste.

4.2. Microreología de micelas tubulares flexibles de CTAB/NaSal en agua

Se estudiaron mezclas de *CTAB* (> 99%; Fluka Chemie gmbH, Germany) / *NaSal* (99.5%; Sigma-Aldrich, USA) en *H₂O* (Nanopure-UV, USA; 18.3MΩ) a una concentración de *CTAB* constante e igual a 0.1 *M* y cinco razones de concentración, $R = [NaSal] / [CTAB] = 0.4, 1.0, 1.5, 2.0$ y 4.0 *M*. Se midió *l** con la técnica de la esfera integradora y la FATI con DWS y DWS con CCD en la geometría de transmisión. Los tiempos de medición de las funciones de autocorrelación temporal fueron de 270 *min* en el caso de DWS y de 1000 *s* en DWS con CCD. Los experimentos se realizaron a tres temperaturas distintas en cada muestra: 20°C, 22°C y 25°C. Las muestras de micelas tubulares se depositaron en celdas rectangulares de 2.0 y 2.5 *mm* de espesor, *L*.

Preparación de las muestras. La solución micelar de *CTAB/NaSal/agua* es, en buena aproximación, un fluido Maxwelliano a frecuencias bajas e intermedias [7]. Todas las muestras micelares fueron preparadas por peso. Debido a que la viscosidad de las soluciones es alta a temperatura ambiente, lo que evita que las partículas puedan ser dispersadas adecuadamente, seguimos un procedimiento de dos pasos en la preparación. En el primer paso, se mezclaron el agua, *CTAB* y *NaSal* con las cantidades totales de *CTAB* y *NaSal*, pero con una cantidad de agua menor, considerando el agua de la suspensión de partículas de látex. Las mezclas se dejaron relajar por un periodo de 48 horas. En el segundo paso, las muestras fueron calentadas a 50°C en recipientes sellados para reducir la viscosidad. Manteniendo la temperatura, se inyectaron las microesferas de poliestireno, de 800 *nm* de diámetro, en suspensión (10 %*V*) mientras la muestra era agitada. Después de terminar el proceso de inyección de las partículas en la mezcla, se mantuvo la agitación por 20 minutos y posteriormente se sonicaron por 15 minutos más

para asegurar una dispersión homogénea. Las muestras se dejaron relajar por 14 días a 30°C . Se probó la estabilidad de los sistemas midiendo la función de autocorrelación temporal de la intensidad después del periodo de 14 días y nuevamente a los 30 días; no se observaron cambios significativos. La concentración de partículas se mantuvo en el intervalo de $\phi = 0.013 - 0.016$ para evitar interacción entre las partículas así como correlaciones hidrodinámicas.

Capítulo 5

Resultados y Discusión

Este capítulo está organizado de la siguiente manera: En primer lugar, mostraré los resultados que se obtuvieron para probar que la técnica para medir la longitud de camino libre medio con una esfera integradora es confiable. Continuaré con los resultados obtenidos con DWS en fluidos Newtonianos y posteriormente en el fluido maxwelliano formado por micelas tubulares flexibles de CTAB/NaSal en agua.

5.1. Medición de la longitud de camino libre medio con esfera integradora

Se determinó l^* para diferentes suspensiones de esferas coloidales con el método descrito en la sección 4.1.2 del capítulo 4. También se obtuvieron los valores de l^* utilizando otros métodos y comparamos los resultados para determinar la precisión del método de la esfera integradora para obtener l^* .

En la figura 5.1 (triángulos) se presentan los resultados de las mediciones de l^* para suspensiones de microesferas de poliestireno en agua a distintas concentraciones, ϕ , utilizando el método de la esfera integradora en el que se emplea la ecuación 3.68. También se variaron los tamaños de las microesferas. Como puede observarse, l^* decrece conforme la concentración ($\phi = V_{part}/V_T$) aumenta en el intervalo de concentraciones explorado. De hecho la dependencia de l^* con ϕ es inversamente proporcional, como se muestra en la figura 5.2. Este comportamiento es indicativo de que la interacción entre las partículas es despreciable, es decir, en este intervalo, $S(q) \sim 1$. La dependencia de l^* con el diámetro de las partículas no es simple, como lo mostró Scheffold [36].

Para estimar la calidad de las mediciones de l^* para suspensiones de microesferas de distintos tamaños, calculamos l^* utilizando la teoría de dispersión de Mie para partículas esféricas [85, 86] considerando la distribución espacial de las partículas esparcidas [34]

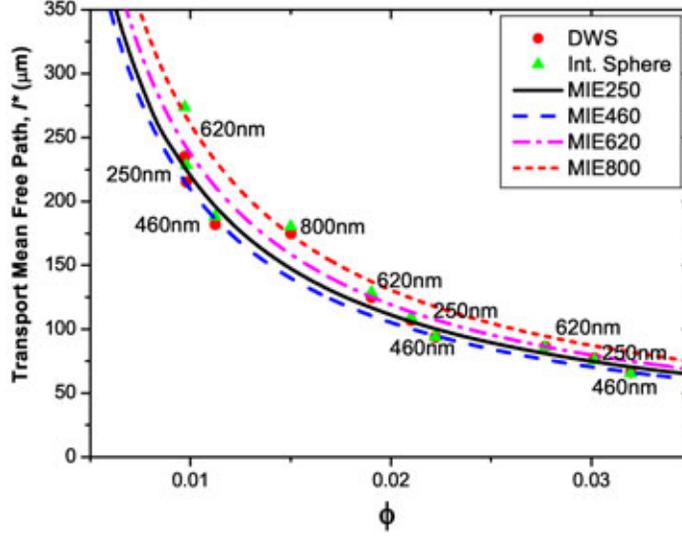


Figura 5.1: l^* para suspensiones de microesferas de poliestireno en agua vs. fracción de llenado (ϕ). Se midió l^* para partículas de distintos diámetros. Los círculos corresponden a mediciones con DWS (ver texto) y los triángulos son los resultados de las mediciones con esfera integradora. Las líneas son las curvas obtenidas con la teoría de Mie + Percus-Yevick.

empleando la función de estructura como función de peso para el cálculo de la sección transversal de dispersión total ($\sigma_s \propto 1/l^*$). Este esquema se describe en detalle en el apéndice B. También se obtuvo l^* , utilizando DWS en transmisión, para las mismas suspensiones medidas con la esfera integradora. Las partículas dispersoras presentan movimiento Browniano, por lo que $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle = 6Dt$, donde D es el coeficiente de difusión de las partículas. Se midió la FATI, $g_2(\tau) - 1$, en las suspensiones de microesferas, donde tanto el índice de refracción ($n_{mic} = 1.59$ a 514.5 nm), como su diámetro era conocido (diámetro promedio reportado por el proveedor). La FATI está relacionada con la FAT del campo, $g_1(\tau)$, a través de la relación de Siegert, y la FAT del campo, a su vez se relaciona con $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle$ a través de la ec. 3.33,

$$g_1(\tau) = \frac{\frac{L/l^*+4/3}{\alpha^*+2/3} [\sinh[\alpha^*x] + \frac{2}{3}x \cosh[\alpha^*x]]}{(1 + \frac{4}{9}x^2) \sinh[\frac{L}{l^*}x] + \frac{4}{3}x \cosh[\frac{L}{l^*}x]}.$$

Esta ecuación es válida para una muestra con espesor $L \gg l^*$ y sección transversal infinita. $x = [k_o^2 \langle \Delta r^2(\tau) \rangle]^{1/2}$ y $\alpha^* = z_o/l^*$.

$\langle \Delta r^2(\tau) \rangle$ puede evaluarse utilizando la relación de Stokes-Einstein para esferas duras corregida por concentración [87],

$$D = (k_B T / (6\pi\eta_w a)) (1 - 1.83\phi + 0.88\phi^2), \quad (5.1)$$

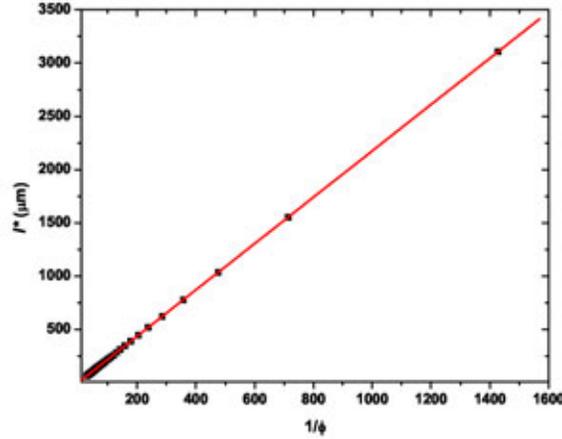


Figura 5.2: l^* calculado con la teoría de Mie + Percus-Yevick para esferas de poliestireno de 250 nm a distintas concentraciones. El ajuste muestra la dependencia de l^* con $1/\phi$.

donde η_w es la viscosidad del agua, a el radio de las partículas, T la temperatura y k_B la constante de Boltzman. Así, utilizando este $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle$ en la ecuación 3.33 y los valores conocidos de a y L , nos permitió calcular l^* como un parámetro libre de ajuste en la curva experimental de $g_2(\tau)$.

En la figura 5.1, incluimos los valores de l^* obtenidos utilizando el método de la esfera integradora (triángulos), la teoría de dispersión de Mie + Percus-Yevick (líneas) y las mediciones con DWS. El acuerdo entre las mediciones utilizando la esfera integradora y aquellos calculados con Mie-Percus-Yevick es excelente. La desviación media ($|((l_{MPY}^* - l_{esf}^*)/l_{MPY}^*)|$) es solamente del 3.8%, excepto en el caso de la suspensión de esferas de 620 nm. Esto es debido a que para esta fracción de volumen y tamaño de partícula, no se cumple la condición de $L \gg l^*$ ($L/l^* \sim 8$); en este caso particular, la desviación fue cercana a 12%. La desviación promedio entre las mediciones de l^* con la esfera integradora y con DWS fué menor al 2.5%. De estos experimentos es claro que hemos desarrollado un método adecuado para la obtención de l^* .

5.2. Resultados con DWS

5.2.1. Fluidos Newtonianos

El glicerol, debido a la dependencia de su viscosidad con la concentración en mezclas en agua, resultó un sistema adecuado para probar los algoritmos y modelos del desplazamiento cuadrático medio y la microreología con DWS.

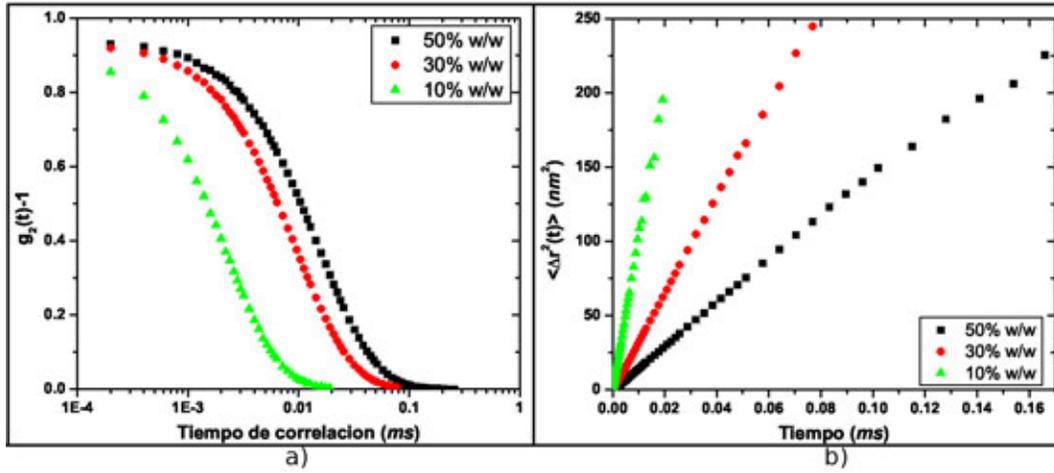


Figura 5.3: Gráficas de los datos de a) las funciones de autocorrelación temporal de la intensidad de las muestras de glicerol/agua + esferas de poliestireno ($d = 300 \text{ nm}$) para distintas concentraciones de glicerol y b) las curvas del dcm correspondientes.

En la figura 5.3a se muestran las funciones de autocorrelación obtenidas con DWS para distintas concentraciones de glicerol. La primera observación es que cuanto mayor es la concentración de glicerol, la caída de las funciones de autocorrelación, sucede a tiempos más largos. Esto nos indica, de entrada, que la dinámica de las partículas trazadoras es más lenta para concentraciones mayores de glicerol, como se puede verificar en la gráfica del desplazamiento cuadrático medio (dcm) en la figura 5.3b. De las curvas del dcm , obtenidas con la inversión de la ec. 3.33, las cuales presentan un comportamiento lineal en los tres casos presentados en la figura 5.3b, y del conocimiento sobre comportamiento browniano de las partículas en un fluido Newtoniano, podemos determinar las viscosidades de las mezclas de glicerol/agua ajustando el dcm con $\langle \Delta r^2(t) \rangle = k_B T t / (\pi \eta r_o)$, donde k_B es la constante de Boltzman, T la temperatura, η es la viscosidad de la mezcla de glicerol y agua y r_o es el radio de las partículas trazadoras. Ya que conocemos el radio de las partículas y la temperatura, el único parámetro desconocido es la viscosidad η . Sin embargo, el propósito de medir estas suspensiones fué el verificar los algoritmos y el modelo de microrreología. Para este efecto, ajustamos la curva del dcm con una ley exponencial,

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = At^b. \quad (5.2)$$

Cuya transformada de Laplace es,

$$\langle \Delta \tilde{r}^2(s) \rangle = As^{-(1+b)} \Gamma[1+b], \quad (5.3)$$

donde $\Gamma[1+b] = \int_0^\infty e^{-x} x^b dx$ es la función gamma, $Re(b) > -1$ y $Re(s) > 0$. Insertando

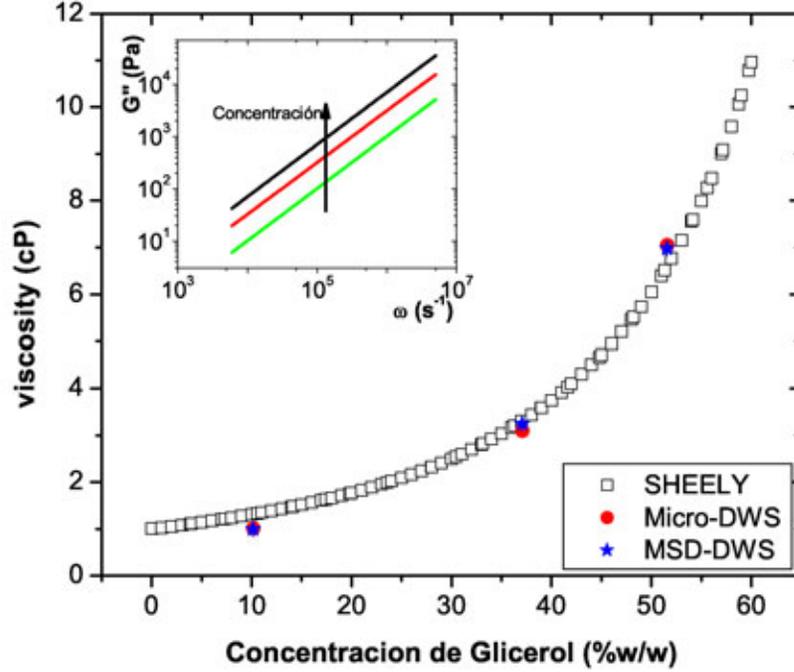


Figura 5.4: Viscosidad de la mezcla de glicerol/agua como función de la concentración de glicerol obtenida mediante DWS (círculos sólidos, rojos) comparada con los datos extraídos del trabajo de Sheely [88] y las viscosidades obtenidas a partir del desplazamiento cuadrático medio (estrellas sólidas, azules), utilizando la relación de Stokes-Einstein. En el recuadro se muestra el módulo de pérdida o viscoso en función de la frecuencia.

la ec. 5.3 en la ec. 2.33, y haciendo continuación analítica, encontramos,

$$G^*(\omega) = \frac{k_B T}{\pi a A \Gamma[1 + b]} (i\omega)^b. \quad (5.4)$$

De los ajustes al *dcm* con la ec. 5.2, encontramos los parámetros A y b , los cuales utilizamos para obtener el módulo complejo, $G^*(\omega)$, y en consecuencia los módulos elástico y viscoso, como se muestra en el recuadro de la figura 5.4. El módulo elástico resultó ser nulo, como se espera para un fluido newtoniano, o más de 6 órdenes de magnitud menor al módulo viscoso, por esta razón no se muestra en la figura. Ya que el módulo elástico es despreciable en todos los casos, el coeficiente de la frecuencia en la parte imaginaria del módulo viscoelástico complejo resulta ser la viscosidad de la mezcla glicerol/agua, $G''(\omega) = \eta\omega$, como se esperaba. En la figura 5.4 se muestran los resultados de las tres concentraciones estudiadas (10 %, 30 % y 50 % w/w) en este trabajo. Los resultados se comparan con las viscosidades medidas en las mismas condiciones, pero con otras técnicas, por Sheely [88] y también las viscosidades calculadas con la relación de Stokes-Einstein utilizando el valor del parámetro de ajuste, A , con $b = 1$. Las visco-

sidades medidas en los tres casos coinciden muy bien, lo cual nos da la confianza para utilizar la técnica de DWS en sistemas más complejos, tales como las micelas tubulares, en donde encontramos una respuesta viscoelástica.

5.2.2. Fluidos Maxwellianos

En esta sección se presentan los resultados del $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ como función del tiempo para microesferas embebidas en la solución de micelas tubulares de *CTAB/NaSal/H₂O* utilizando DWS. De las curvas, se obtuvieron algunos parámetros útiles para entender la malla de micelas tubulares, los cuales pueden compararse con los obtenidos por otras técnicas. Adicionalmente, se calcularon los módulos elástico, G' , y viscoso, G'' en función de la frecuencia a partir del $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ para diferentes razones $R = [NaSal] / [CTAB]$ y temperaturas. Los módulos viscoelásticos así obtenidos se compararon con los obtenidos con reología mecánica. Los datos micro-reológicos de DWS permitieron estimar las longitudes características de las micelas tubulares y compararlas con las obtenidas por otras técnicas.

Desplazamiento cuadrático medio en una solución de micelas tubulares

La fig. 5.5 muestra una curva típica del desplazamiento cuadrático medio (dcm) vs. tiempo (más de ocho órdenes de magnitud) para micro-esferas de poliestireno de 800 nm de diámetro dispersadas en una solución micelar de *CTAB/NaSal/agua*. Los puntos experimentales son el resultado de la inversión numérica de la ec. 3.33, con $g_2(\tau)$ medida experimentalmente con DWS en transmisión. La FATI de donde resultan los datos de $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ se muestran en el recuadro. Para obtener las curvas reológicas de las micelas tubulares mostrados más adelante, en lugar de utilizar directamente los datos del dcm para realizar la transformada de Laplace numérica, se ajustó el dcm con el modelo propuesto por Bellour *et al* [30], el cuál describe el movimiento de partículas coloidales en un fluido de micelas tubulares (Eq. 2.38); posteriormente, la transformada de Laplace se aplicó a las funciones de ajuste. En el procedimiento, los parámetros de ajuste fueron δ , D_m y α , tomando D_o como el coeficiente de difusión de las partículas en el agua. La curva del mejor ajuste al dcm se muestra en la fig. 5.5 como una línea continua; se puede observar que el ajuste es excelente, $R_{reg}^2 > 0.99$. En la figura se observan tres regímenes del movimiento de las partículas, los cuales son compartidos por todas las soluciones micelares [28, 29, 30]. A tiempos cortos el dcm presenta un regimen casi lineal con el tiempo, a tiempos intermedios permanece constante (o casi constante) por un lapso que varía en duración, dependiendo de R , y a tiempos largos, el comportamiento del dcm

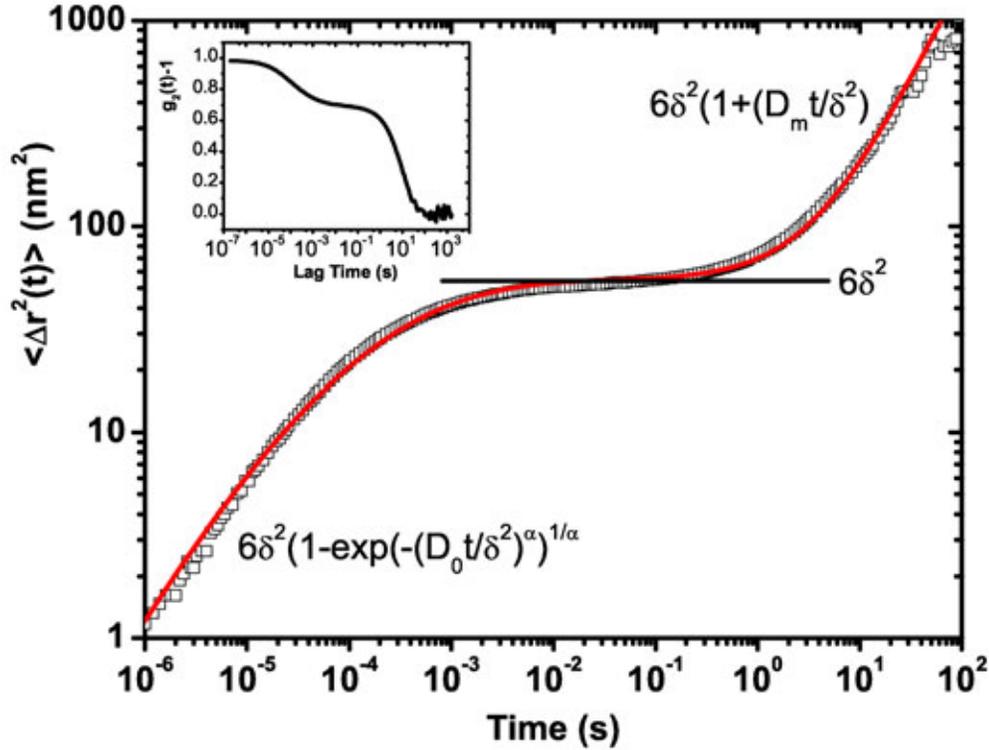


Figura 5.5: Curva típica del $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ de las microesferas embebidas en las soluciones de micelas tubulares como función del tiempo. Los símbolos cuadrados vacíos corresponden al $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ obtenido de la inversión numérica de la FATI (mostrada en el recuadro) obtenida con DWS en transmisión. La línea continua corresponde a la curva del mejor ajuste, utilizando el modelo propuesto por Bellour *et al* [30]. La expresión matemática corresponde a los factores del modelo que dominan a esas escalas.

es completamente lineal. Estos regímenes se encuentran presentes en el sistema micelar estudiado, sin importar el valor de la razón R , ni la temperatura.

El modelo dado por la ec. 2.38 fué concebido originalmente para partículas Brownianas sujetas armónicamente alrededor de una posición estacionaria. Consecuentemente, $\langle \Delta r^2(t) \rangle = 6\delta^2(1 - e^{-(\frac{D_0}{\delta^2}t)})$, donde la amplitud del movimiento de las partículas, δ , está relacionado a la meseta del módulo elástico, $G_0 = k_B T / (6\pi a \delta^2)$, lo cual se obtiene fácilmente si sustituimos el $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ de este párrafo en la ecuación 2.33. Sin embargo, la caja en que las partículas se encuentran temporalmente atrapadas, fluctúa debido al proceso de rompimiento/recombinación de las micelas. Por tanto, las partículas permanecen atrapadas en su caja durante un periodo menor al tiempo característico más largo del sistema micelar, $\tau_M = \eta_m / G_0$ [9], donde η_m es la viscosidad del sistema a tiempos largos y a tiempos más largos que τ_M las partículas pueden escapar y moverse en movimiento browniano simple, es decir, $\langle \Delta r^2(t) \rangle = 6D_m t$. Con los argumentos anteriores, el modelo

Cuadro 5.1: Parámetros de ajuste para el $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ a diferentes temperaturas y valores de R .

R	$6\delta^2$ (nm^2)	D_m (nm^2/s)	α	T ($^{\circ}C$)
0.4	71.1	0.19	0.26	20
0.4	84.4	0.51	0.26	22
1.0	51.2	8.72	0.24	22
1.0	49.9	20.11	0.26	25
1.5	54.6	2.51	0.25	20
1.5	56.0	3.68	0.25	22
1.5	47.7	10.84	0.25	25
2.0	34.1	0.58	0.23	20
2.0	35.4	0.81	0.23	22
2.0	41.7	2.33	0.24	25
4.0	46.8	8.07	0.24	22

propuesto para describir los tres regímenes fué,

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 6\delta^2 \left(1 - e^{-\left(\frac{D_m}{\delta^2}t\right)} \right) \left(1 + \frac{D_m}{\delta^2}t \right).$$

Sin embargo, esta expresión no describe correctamente la dinámica en la región de la meseta ya que las partículas presentan una dinámica con un espectro muy ancho de tiempos de relajación [30]. Para resolver esta discrepancia, Bellour *et al* [30] incluyeron un parámetro α como se muestra en la ecuación 2.38. $\alpha = 1$ corresponde a una relajación mono-exponencial, cuanto más pequeño es α , más amplio es el espectro de tiempos de relajación.

En la tabla 5.1 se muestran los valores de los parámetros obtenidos para los ajustes a $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ de microesferas dispersas en las diferentes soluciones micelares variando R y la temperatura. El primer punto a notar es que los valores de α para nuestros sistemas son muy parecidos a los encontrados para los sistemas de micelas tubulares de $CTAC_7SO_3$ [30]. Esto indica que la dinámica de las partículas en la región de la meseta, muestra un espectro de tiempos de relajación muy similar en ambos casos. Los valores de δ^2 de todas las soluciones micelares son cercanos, en promedio, a $8.7 nm^2$. En la tabla 5.1, se presentan los valores de $6\delta^2$ ya que son más útiles para su interpretación. Los valores de $6\delta^2$ para las soluciones de micelas con $R = 0.4$ son mayores que el promedio ($\langle 6\delta^2 \rangle \sim 52.1 nm^2$). Por el contrario, para $R = 2.0$, los valores de $6\delta^2$ son ligeramente menores que el promedio. Para comparar nuestros resultados de movilidad de las partículas con los obtenidos en los sistemas de micelas tubulares de $CTAC_7SO_3/H_2O$ a diferentes concentraciones, se ajustaron e interpolaron los valores de $6\delta^2$ dados en la referencia

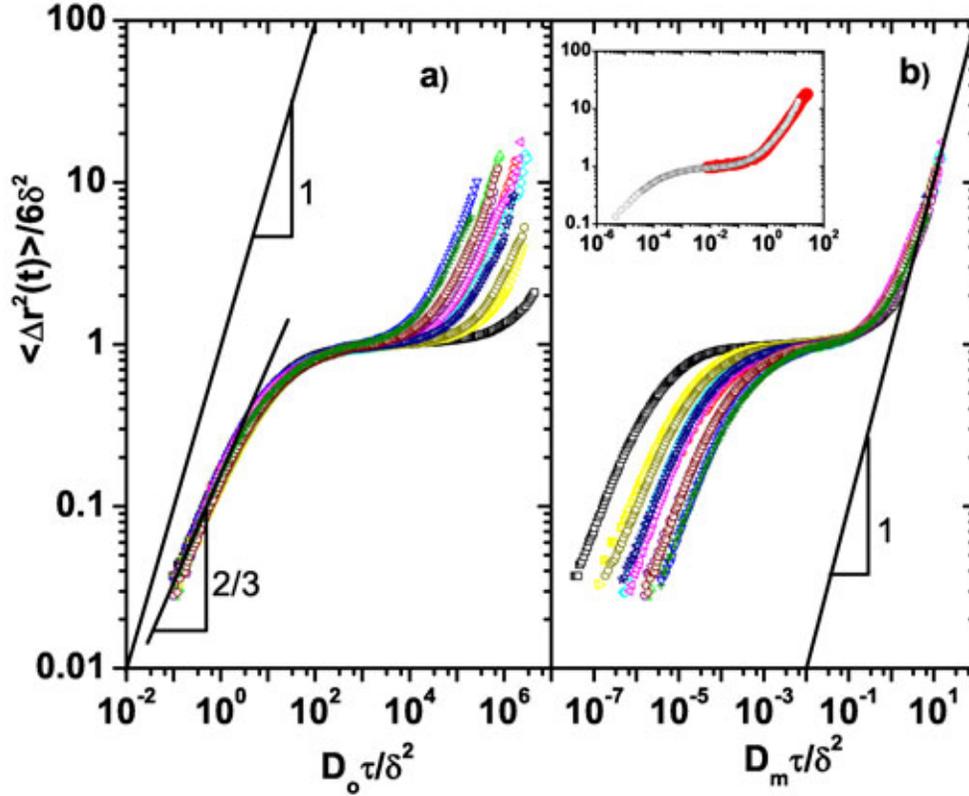


Figura 5.6: Curvas universales para distintas escalas temporales. a) $\langle \Delta r^2(t) \rangle / 6\delta^2$ vs $D_0 t / \delta^2$, régimen subdifusivo con pendiente 2/3. b) $\langle \Delta r^2(t) \rangle / 6\delta^2$ vs $D_m t / \delta^2$, régimen difusivo con pendiente 1. En el recuadro se muestra el desplazamiento cuadrático medio obtenido a partir de las curvas de correlación medidas con DWS (círculos huecos) y con DWS con CCD (círculos sólidos grandes). El traslape de ambas mediciones de más de tres ordenes de magnitud

[30]. Para una concentración de tensoactivo similar a la utilizada en nuestras soluciones, ($\sim 3.6\%$), se obtuvo un valor de $6\delta^2 \sim 51 \text{ nm}^2$ para el sistema $CTAC_7SO_3/H_2O$. Este valor coincide bien con el valor de $\langle \delta^2 \rangle$ obtenido en este trabajo.

El coeficiente de difusión para tiempos largos, $D_m = k_B T / 6\pi a \eta_m$, es dominado por la viscosidad de la solución de micelas tubulares. Como es sabido, la viscosidad función de R presenta dos máximos ($\sim R = 0.6$ and $R = 1.24$) y un mínimo ($\sim R = 1.02$) [89, 55, 90]; el comportamiento de D_m sigue este comportamiento, pero en forma inversa. Conforme la temperatura se incrementa, el D_m también se incrementa ya que la viscosidad, η_m , decrece siguiendo un comportamiento de Arrhenius [91].

En la figura 5.6a, se presentan los $\langle \Delta r^2(t) \rangle$'s reescalados por el parámetro de movilidad de las partículas coloidales, $6\delta^2$, vs el tiempo, reescalado por el tiempo de relajación más largo de los modos de Rouse en el modelo de Zimm, $\tau_R = \delta^2 / D_0$,

es decir, $\langle \Delta r^2(t) \rangle / 6\delta^2$ vs $D_0 t / \delta^2$. Aquí se muestra que no importa cuál sea la razón $R = [NaSal] / [CTAB]$, o la temperatura, se obtiene un comportamiento universal para $t \ll \tau_R$, en el que las partículas se mueven en un régimen subdifusivo, con $\langle \Delta r^2(t) \rangle \sim t^{2/3}$ por más de una década, en acuerdo con el modelo de Zimm [92, 93]. En la figura 5.6b, se hace un reescalamiento similar para tiempos largos. $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ es reescalado por $6\delta^2$ al igual que para el régimen de tiempos cortos, sin embargo, el tiempo es reescalado por el tiempo característico más largo del sistema micelar, $\tau_M = \delta^2 / D_m$. De la misma forma que para tiempos cortos, sin importar la razón R o la temperatura, se obtiene una curva universal; pero en este caso, la pendiente de esta curva universal es uno, de acuerdo con la ec. 2.38 para tiempos largos. En el recuadro de la figura 5.6b se muestra el desplazamiento cuadrático para una muestra, obtenido a partir de una medición con DWS, que se muestra en símbolos circulares huecos, y de una medición con DWS de multimoteado. La concordancia de los datos es excelente, lo cual nos muestra que el sistema sigue siendo ergódico. La comparación entre desplazamientos cuadráticos se realizó en las muestras más viscosas para verificar la ergodicidad de los sistemas.

En las figuras 5.7 y 5.8 se presentan las componentes, elástica, G' , y viscosa, G'' , del módulo complejo, G^* . En la figura 5.7 se muestra G' y G'' para $R = 1.5$ a diferentes temperaturas: $20^\circ C$, $22^\circ C$ y $25^\circ C$ y la figura 5.8 muestra las mismas variables cuando la razón se varía, $R = 0.4, 1.0$ y 2.0 , y la temperatura se mantiene constante a $22^\circ C$. Como se puede observar, los resultados obtenidos con microreología utilizando DWS y los obtenidos con reometría mecánica, concuerdan muy bien a frecuencias bajas e intermedias ($\omega < 10^2 \text{ rad/s}$). Cuando se utilizan las partículas trazadoras, los efectos inerciales son despreciables en el intervalo de frecuencias de $\omega = 0$ hasta $\omega \sim 10^5 \text{ rad/s}^{-1}$. Por lo que la microreología con DWS alcanza un ancho de banda mucho mayor que el que se obtiene por reometría mecánica permitiendo observar dos cruces de los módulos viscoelásticos, como se puede observar en las figuras 5.7 y 5.8. Es bien conocido que las soluciones de $CTAB/NaSal$ en H_2O forman micelas tubulares, donde la relajación de esfuerzos ocurre por los mecanismos de reptación y rompimiento/recombinación. En el límite en que el proceso de rompimiento/recombinación es mucho más rápido que el de reptación, como se vió en el capítulo 2, la relajación de esfuerzos conlleva a un solo tiempo de relajación y, consecuentemente, a un comportamiento Maxwelliano a frecuencias bajas e intermedias. La meseta del módulo elástico, G_o , y el tiempo de relajación, τ_R pueden ser determinados de las curvas de G' y G'' (ver fig. 2.5 del cap. 2). A escalas de tiempo menores al tiempo de rompimiento/recombinación de las micelas, el proceso maxwelliano de relajación de los esfuerzos está esencialmente congelado y las micelas

pueden considerarse como cadenas semiflexibles. De esta manera, en el régimen de altas frecuencias, los esfuerzos se relajan vía procesos intramicelares: primero dominados por los modos de Rouse-Zimm y luego por la relajación interna de los segmentos de Kunt individuales. En este intervalo de frecuencias, G^* presenta un comportamiento de ley de potencias $G^* \sim \omega^\nu$, con ν cambiando de $\sim 5/9$ en el régimen de Rouse-Zimm a $\sim 3/4$ donde dominan los modos internos de doblamiento de Kuhn. El cambio ocurre alrededor de una frecuencia crítica, ω_0 , que corresponde al tiempo de relajación más corto en el espectro de Rouse-Zimm. Un hecho importante que debe puntualizarse es sobre el mínimo local de $G''(\omega)$, el cual, usualmente, se define mejor en microreología que en reometría convencional. En una gráfica Cole-Cole (G'' vs G' , fig. 5.9), la frecuencia correspondiente a este mínimo se determina con mejor precisión en datos obtenidos con microreología basada en DWS (también ver recuadro en la figura 5.7). Esto es importante al determinar las longitudes características de las soluciones de micelas tubulares, como se muestra a continuación.

Las comparaciones de los datos obtenidos por varios autores, con reometría mecánica, en sistemas de micelas tubulares no es una tarea fácil. En estos sistemas, los protocolos de medición juegan un papel central. En particular, es bien sabido que los parámetros de la celda, la preparación de las muestras y aún diferentes lotes de reactivos han sido descritos como factores que pueden introducir diferencias grandes en la reometría de micelas tubulares. En particular, es importante hacer notar que las mediciones de G_0 con reometría mecánica, para distintas muestras nominalmente idénticas, tienen barras de error ~ 20 %; para los tiempos de relajación de Maxwell, las barras de error son del ~ 5 %. Como veremos, la técnica de microreología con DWS parece compartir algunos de estos problemas (preparación de las muestras de micelas tubulares, dispersión de las partículas trazadoras). Esto tiene que ser tomado en cuenta cuando se comparan mediciones de reometría y microreología con DWS.

En la tabla 5.2 se presentan los valores de la meseta del módulo elástico y el tiempo de relajación obtenidos con microreología y con reometría mecánica, a partir de la frecuencia de cruce de los módulos $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$. Aunque los valores se comparan bien, el acuerdo no es excelente. Para los tiempos de relajación de Maxwell, las dos técnicas arrojan valores del mismo orden de magnitud, con una dispersión similar a los tiempos de relajación obtenidos por diferentes autores utilizando solo reología mecánica. En todos los casos, entre más alta es la temperatura, menor es el tiempo de relajación. Este es un aspecto consistente, observado en los tiempos de relajación cuando se utiliza reometría mecánica variando la temperatura. En microreología, generalmente se sobre-estima G_0 ,

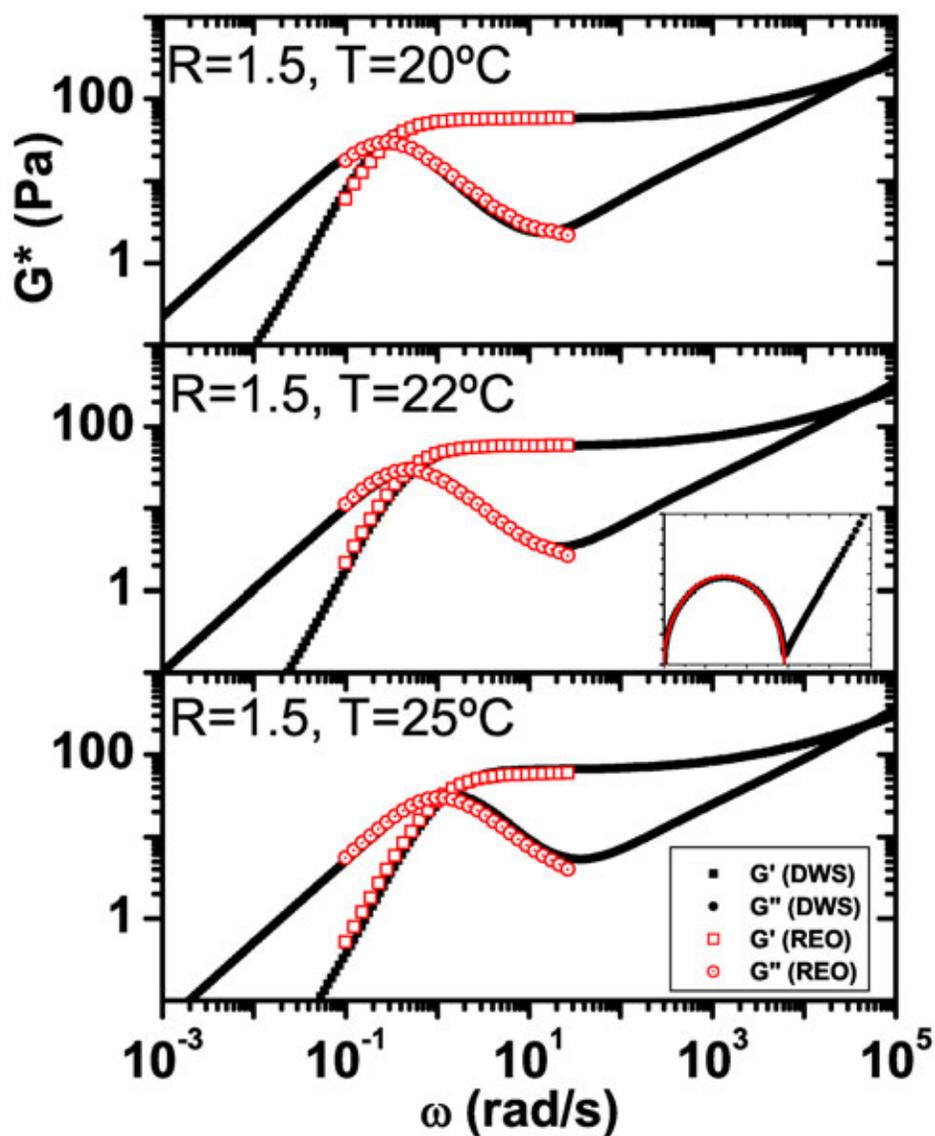


Figura 5.7: Componentes elástica, G' , y viscosa, G'' , del módulo complejo para los sistemas de $CTAB/NaSal/H_2O$ a diferentes temperaturas y razón R fija, $R = 1.5$. Recuadro: Gráfica Cole-Cole de la microreología basada en DWS (línea: Mejor ajuste con el modelo de Maxwell).

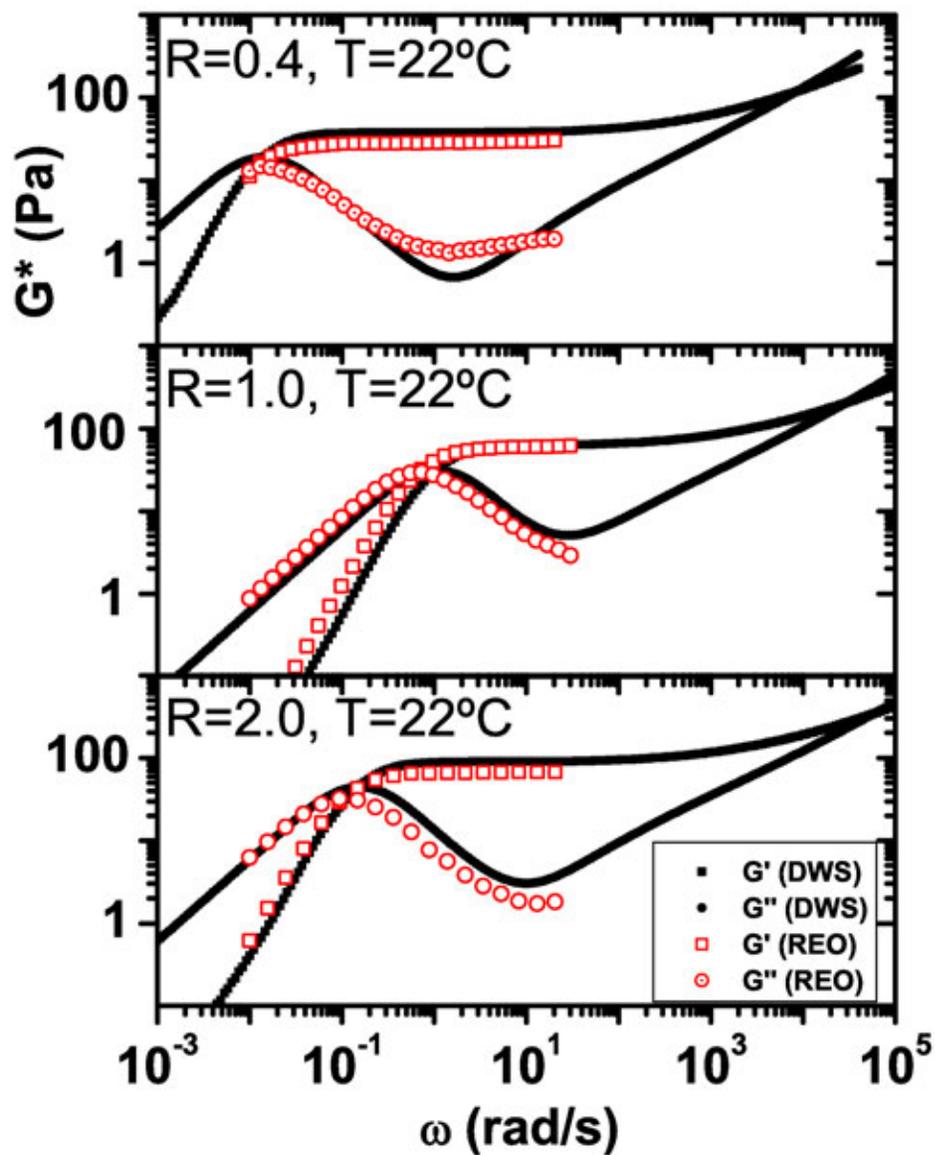


Figura 5.8: Componentes elástica, G' , y viscosa, G'' , del módulo complejo para los sistemas de $CTAB/NaSal/H_2O$ a distintas razones R y temperatura fija, $T = 22.0^\circ\text{C}$.

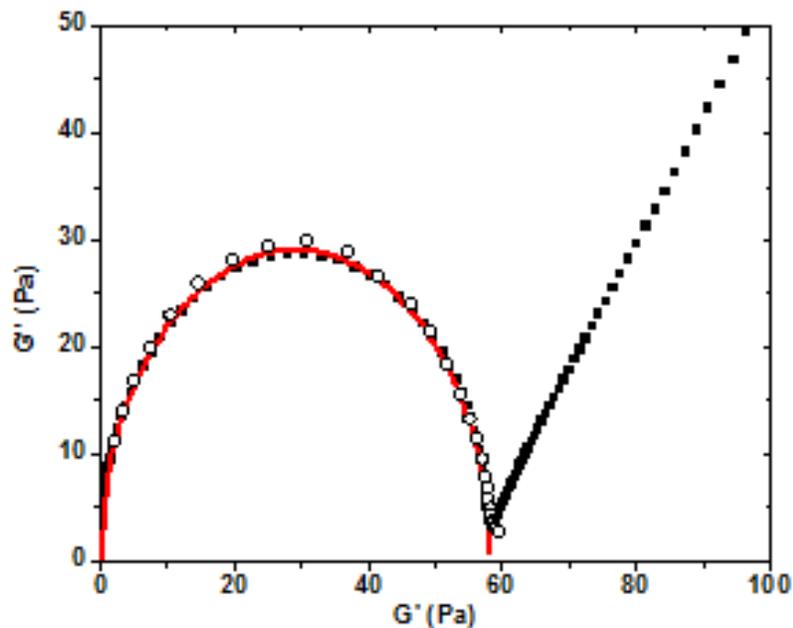


Figura 5.9: Curva Cole-Cole para la muestra de MTF con $R = 1.5$ a $T = 22^\circ C$. Los símbolos sólidos son los datos obtenidos con microreología usando DWS. Los símbolos huecos corresponden a los datos de reología mecánica. La curva continua en rojo corresponde a la curva generada por el modelo de Maxwell.

pero sigue el mismo comportamiento al variar R . De las mediciones realizadas, las muestras que mejor se compararon en las mediciones con DWS y con reometría mecánica, fueron las de $R = 1.0$ y $R = 1.5$. A valores mayores de R , las diferencias crecen. Una causa posible de este comportamiento es que la enorme cantidad de iones (Sal^-) libres en la solución pueden modificar la movilidad de las partículas brownianas o incluso la topología de las micelas tubulares [94].

Con los resultados obtenidos de microreología, es posible estimar las longitudes características más importantes en las soluciones de micelas tubulares de $CTAB/NaSal$. Es importante mencionar que la teoría desarrollada para micelas tubulares está lejos de

Cuadro 5.2: Meseta del módulo elástico y tiempo de relajación de Maxwell a $T = 22^\circ C$.

R	Meseta del módulo, G_o (Pa)		Tiempo de relajación de Maxwell, τ_M (s)	
	Microreología	Reometría	Microreología	Reometría
0.4	38.7	28.9	70.2	82.6
1.0	63.5	60.2	0.9	1.4
1.5	58.3	58.5	1.8	2.0
2.0	90.5	67.2	6.5	9.2
4.0	68.0	45.7	1.0	0.5

ser completa; sin embargo, puede ser interesante evaluar, utilizando relaciones aproximadas, las longitudes características en el sistema bajo estudio, con R y la temperatura variando. En la tabla 5.3 se presentan los valores estimados de las longitudes características. El tamaño de malla, $\xi = (k_B T / G_0)^{1/3}$ [92, 63], está en el intervalo de 35 – 45 nm para las soluciones de micelas tubulares estudiadas en este trabajo. Utilizando los datos de reometría mecánica, obtenidos en este trabajo, $\xi = 39 – 53 nm$. El tamaño de malla derivado a partir de las mediciones de microreología concuerda bien con los valores reportados en la literatura, donde se pueden encontrar valores de $\xi = 40 nm$ para $R = 2$ [95] y $\xi = 45 nm$ para $R = 2$ y $R = 1.5$, a $25.0^\circ C$ [6]. Como se puede observar, ξ es ligeramente menor que los valores reportados, dado que G_0 está sobre-estimado en microreología con DWS. La longitud de persistencia, l_p , de las micelas tubulares puede ser deducida directamente de $\omega_0 \approx k_B T / (8\eta_m l_p^3)$ [31], la cual es la frecuencia en que el exponente ν , en $G^*(\omega) \sim \omega^\nu$, cambia de 5/9 a 3/4 como se mencionó anteriormente. Los valores obtenidos de l_p , de 29 a 45 nm son del mismo orden que los encontrados por diferentes autores para el mismo sistema. Por ejemplo, $l_p = 23.5 nm$ obtenido por Nettessheim y Wagner [95] y $l_p = 36 – 38 nm$ encontrado por Berret en el régimen diluido [7]. En general, l_p no es sensible a R [7] ni la concentración de *CTAB* [95]. La longitud de contorno, L_C , se puede obtener de la ecuación $G''_{\min} / G_0 \approx l_e / L_C$ tal como lo propusieron Granek and Cates [46]. Es importante notar que G''_{\min} / G_0 es mucho menor a 0.1 para la mayoría de los casos por lo que esta razón produce relativamente buenos valores de l_e / L_C [46]. l_e es la longitud promedio del segmento de micela entre dos cruces de micelas (ver fig. 2.2, Capítulo 2), que es calculado utilizando la expresión [46]

$$l_e \approx \xi^{5/3} / l_p^{2/3}, \quad (5.5)$$

donde G''_{\min} es el mínimo local en la curva G'' vs ω . De las mediciones con DWS, $l_e = 39 – 75 nm$. En particular, para el caso de $R = 2.0$, $l_e = 39 – 44 nm$, el cual es menor que $l_e = 55 nm$ reportado en la ref. [95] utilizando reometría mecánica. Probablemente, la razón por la que se obtuvieron valores menores para l_e es debido a que ξ también fue subestimado. La longitud de contorno, L_C , varía de, aproximadamente, 400 nm hasta los 4800 nm , dependiendo de los valores de R y T . Entre mayor es la temperatura, menor es L_C . Esta longitud nos da el orden de magnitud del tamaño de las micelas en este sistema. Para $R = 2.0$, utilizando reología mecánica, $L_c = 1600 nm$. En cambio, utilizando DWS, se calcularon valores en el intervalo 869 – 1517 nm , dependiendo de la temperatura.

Consideramos que la razón por la que las técnicas experimentales de reología mecánica y la microreología con DWS coinciden bien es debido a que las escalas de longitud

Cuadro 5.3: Longitudes características para el sistema *CTAB/NaSal/H₂O* a diferentes valores de R y temperatura, T utilizando microreología con DWS.

R	T ($^{\circ}C$)	ξ (nm)	G''_{min} (Pa)	ω_0 (s^{-1})	l_p (nm)	l_e (nm)	L_C (nm)
0.4	20	45	0.48	10176.7	36	51	4865
0.4	22	47	0.66	5383.8	45	49	2782
1.0	22	40	5.09	129583.3	34	75	933
1.0	25	40	6.97	19078.5	30	48	455
1.5	20	41	2.36	19618.8	29	51	1282
1.5	22	41	3.39	19555.6	29	52	884
1.5	25	39	5.33	19912.6	29	47	612
2.0	20	35	2.46	19865.3	29	39	1517
2.0	22	35	3.04	19805.1	29	40	1216
2.0	25	37	3.96	19521.0	29	44	869
4.0	22	39	5.57	13931.8	33	46	408

relevantes en las soluciones micelares estudiadas, tales como el tamaño de malla, la longitud de entrecruzamiento, etc. son menores que el radio de las partículas de prueba (trazadoras). El movimiento térmico de una sola partícula refleja, a grosso modo, las propiedades viscoelásticas de su entorno en la escala del radio de la partícula, ya que esta es la escala de longitud en que el campo de deformación alrededor de la partícula decae. La forma en cómo se propaga esta perturbación dentro del sistema, depende de las longitudes características del material en relación con la partícula de prueba.

Capítulo 6

Conclusiones

Se implementó la técnica experimental de DWS convencional y de multimoteado con detección por CCD (CCD-MDWS). El modelo utilizado para la interpretación de la función de autocorrelación se basa en la dispersión múltiple bajo la aproximación de difusión. No se considera la absorción del medio ni interacciones entre las partículas dispersoras. Con el establecimiento de esta técnica fué posible estudiar los sistemas viscoelásticos de micelas tubulares flexibles en el régimen semidiluido. Estos sistemas llegan a tener viscosidades tan altas (de hasta $10^4 Pa \cdot s$) que los tiempos de relajación alcanzan hasta los 100 s, tiempos muy largos para ser estudiados, por ejemplo con dispersión de luz dinámica de un solo evento de dispersión. Además, con la implementación de CCD-MDWS, fué posible asegurarnos que el sistema cumpliera la condición de ergodicidad aún a las viscosidades más altas lo que permitió utilizar los resultados de DWS en todo el intervalo de tiempos explorado. Aunque en este trabajo de investigación no se utilizó la técnica de CCD-MDWS de una forma amplia e independiente, se muestra el potencial de ésta para su uso en sistemas en los que los tiempos de relajación son muy largos y la hipótesis de ergodicidad deja de ser válida, ya que la función de autocorrelación temporal de la intensidad resultante se obtiene de promediar sobre un gran número de configuraciones del sistema. Así, esto abre la posibilidad de estudiar sistemas tales como vidrios, espumas, cambios en la movilidad de partículas trazadoras (en consecuencia, cambios en la estructura de un sistema) como durante el proceso de gelación, etc. En conjunto, las técnicas de DWS y CCD-MDWS permiten explorar tiempos de correlación de más de 12 órdenes de magnitud en sistemas altamente dispersores de luz.

Tanto DWS como CCD-MDWS necesitan que la longitud de camino libre medio de transporte, l^* sea determinada independientemente para poder obtener el desplazamiento cuadrático de las partículas dispersoras y, en consecuencia la micro-reología del sistema. Se desarrolló una técnica experimental para medir l^* de forma absoluta en un medio

sin absorción, es decir, sin la necesidad de conocer el valor de l^* para alguna muestra de referencia. La técnica consiste en medir la transmitancia y reflectancia del sistema utilizando una esfera integradora. Con esta técnica se midieron las l^* de los sistemas micelares estudiados y se utilizaron los valores para insertarlos en las mediciones de las funciones de autocorrelación temporal medidas con DWS y DWS de multimoteado. Las micropartículas utilizadas en los experimentos de DWS fueron escogidas de tal forma que la distribución de tamaños era muy cerrada alrededor del tamaño promedio. Por este motivo fue posible utilizar el tamaño promedio como representativo de todas las partículas. Esto restringe la aplicación de la técnica a sistemas en los que el tamaño de los trazadores pueda ser representado con un solo valor constante, lo que dejaría fuera un gran número de sistemas heterogéneos formados por distintos tipos y tamaños de partículas.

De las funciones de autocorrelación temporal de la intensidad se obtuvo el movimiento de las partículas insertadas en las soluciones de MTF de bromuro de cetiltrimetilamonio, salicilato de sodio y agua. Siguiendo el modelo de Bellour [30], se mostró que el desplazamiento cuadrático medio de las partículas, a tiempos cortos, es gobernado por la viscosidad del solvente, en este caso, agua, y a tiempos largos, por los mecanismos de relajación de esfuerzos. Las partículas pueden ser visualizadas como atrapadas temporalmente en una malla compuesta por las micelas entrelazadas, produciendo una barrera física e impidiendo su desplazamiento a distancias mayores que una distancia característica, $6\delta^2$, manifestado por una meseta en la curva del desplazamiento cuadrático medio. Sin embargo, dado que las micelas reptan y se rompen/recombinan, las partículas trazadoras son capaces de escapar de su caja temporal y desplazarse distancias mayores a tiempos largos. A partir de las curvas del desplazamiento cuadrático medio vs. tiempo, se obtuvieron las curvas de los módulos viscoelásticos a diferentes temperaturas y razones de $[NaSal] / [CTAB]$. Se realizó una evaluación crítica de la técnica de DWS como herramienta para la obtención de las longitudes características y los módulos viscoelásticos en un sistema de MTF muy bien conocido. En base al modelo de reacción-reptación de Cates [9, 10], se lograron obtener el tamaño de malla, ξ , la longitud de persistencia, l_p , la longitud de entrelazado, l_e y la longitud de contorno, L_C . Estos parámetros no habían sido obtenidos utilizando una sola técnica experimental anteriormente. En general, los resultados de la microreología con DWS concuerdan relativamente bien con los resultados de reometría mecánica, mostrando el mismo tipo de dispersión, y con los valores de las longitudes características determinadas por SANS y reometría mecánica de altas frecuencias. DWS prueba ser una herramienta potente en el estudio de las propiedades

en equilibrio de fluidos viscoelásticos. El acceso a un intervalo de frecuencias de hasta 10 órdenes de magnitud, utilizando DWS de multimoteado, mayor que en reometría mecánica estándar es una de las ventajas más notorias de DWS.

Como una perspectiva hacia el futuro, el contar con una técnica de dispersión dinámica que nos permite acceder a la dinámica de los fluidos complejos en intervalos de tiempo tan largos ($0.04 \mu s - 10^{10} \mu s$ con MDWS) nos da la pauta para estudiar fluidos con espectros de tiempos de relajación muy amplios. En México, a nuestro saber, es el único dispositivo funcionando.

Uno de los problemas que se ha comenzado a estudiar con DWS es el proceso de gelación de poliacrilamida. Los resultados preliminares nos muestran que es posible seguir el cambio en la movilidad de las partículas coloidales insertadas durante el proceso de polimerización y entrecruzamiento. Con este estudio se espera poder estudiar la pérdida de ergodicidad del sistema durante el proceso de gelación, así como obtener la evolución de los módulos viscoelásticos del material.

Apéndices

Apéndice A

Artículos

Los artículos que se derivaron del trabajo de investigación realizado en esta tesis son los siguientes:

J. Galvan-Miyoshi, J. Delgado and R. Castillo. Diffusing wave spectroscopy in Maxwellian fluids. *Eur. Phys J. E.* **26**(4):369-377, **2008**

J. Galvan-Miyoshi and R. Castillo. Absolute values of transport mean free path of light in non-absorbing media using transmission and reflectance measurements. *Rev. Mex. Fis.* **54**(3):257-264, **2008**

Apéndice B

Cálculo de l^* utilizando Mie y Percus-Yevick.

El camino libre medio de transporte, l^* , está relacionado con el camino libre medio por [32]:

$$l^* \equiv \frac{l}{\langle 1 - \cos \theta \rangle} = \frac{1}{\rho \langle 1 - \cos \theta \rangle \sigma_{sca}},$$

donde θ es el ángulo de dispersión, $\langle \rangle$ representa el promedio sobre todos los ángulos, $\rho = \phi/(4\pi a^3/3)$ es la densidad de número y

$$\sigma_{sca} = \frac{2\pi}{k_o^4} \int_0^{2k_o} P(q)S(q)q dq$$

es la sección transversal de dispersión para esparcimiento múltiple en el campo lejano. Aquí, $P(q) = k_o^2(d\sigma_{sca}/d\Omega)$ [85, 86] es la función de dispersión de Mie para una sola esfera, y $S(q)$ es la función de estructura estática. $q = 2k_o \sin(\theta/2)$ es la magnitud del vector de dispersión. Usando q , podemos escribir l^* [34] como

$$l^* = \frac{k_o^6}{\pi \rho \int_0^{2k_o} P(q)S(q)q^3 dq}, \quad (\text{B.1})$$

donde hemos utilizado,

$$2k_o^2 \langle 1 - \cos \theta \rangle = \langle q^2 \rangle = \frac{\int_0^{2k_o} P(q)S(q)q^3 dq}{\int_0^{2k_o} P(q)S(q)q dq}.$$

Si conocemos a $P(q)$ y $S(q)$, l^* puede ser calculada usando la ec. B.1. Calculamos $P(q)$ con a teoría de esparcimiento de Mie para una partícula esférica no absorbente en agua utilizando:

$$P(\theta) = k_o^2 \sigma_{diff}(\theta) = \pi [|S_1(\theta)|^2 + |S_2(\theta)|^2],$$

con

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

$$S_2(\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(2n+1)}{n(n+1)} [a_n \tau_n(\cos \theta) + b_n \pi_n(\cos \theta)]. \quad (\text{B.3})$$

Aquí, $\tau_n(\cos \theta) = \frac{d}{d\theta} P_n^1(\cos \theta)$ y $\pi_n(\cos \theta) = \frac{P_n^1(\cos \theta)}{\sin \theta}$, donde $P_n^1(\cos \theta)$ son los polinomios de Legendre, y a_n y b_n son coeficientes determinados por las condiciones a la frontera.

$S(q)$ es calculado analíticamente para un sistema de esferas duras usando la cerradura de Percus-Yevick [96], de donde obtenemos:

$$\begin{aligned} \frac{1}{S(q)} = & 1 + \frac{p_1}{q^3} \sin(2q) - 2q \cos(2q) \\ & - \frac{p_2}{q^3} \left(\left(\frac{1}{q^2} - 2 \right) q \cos(2q) + 2 \sin(2q) - \frac{1}{q} \right) \\ & + \frac{\phi p_1}{2q^3} \left[\frac{3}{q^3} + 4 \left(1 - \frac{3}{2q^2} \right) \sin(2q) \right] \\ & - \frac{\phi p_1}{2q^3} \left[2 \left(1 - \frac{3}{q^2} + \frac{3}{2q^4} \right) q \cos(2q) \right], \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

donde $p_1 = \frac{3\phi(1+2\phi)^2}{(1-\phi)^4}$ y $p_2 = \frac{(3\phi)^2(2+\phi)^2}{2(1-\phi)^4}$.

Apéndice C

Algoritmo para el cálculo de l^*

Se enlista el código utilizado en el programa para calcular la longitud de camino libre medio de transporte.

La ventana de la interfaz en Matlab^(R) se muestra en la fig. C.1.

C.1. Subrutina `lestrella.m`

```
function [long_transp Llt] = lestrella(Pdrefvacio, Pdrefm, Pdtravacio, ...  
Pdtram, datos, datesf)
```

```
if nargin ~= 6  
    XX == NaN;  
else  
    %Obtiene los datos de la muestra.  
    fracc_llenado = double(datos(1));  
    ref_med = double(datos(2));  
    ref_trazad = double(datos(3));  
    ref_pared = double(datos(4));  
    ref_exter = double(datos(5));  
    alto_cel = double(datos(6));  
    espesor_pared = double(datos(7));  
    ancho_cel = double(datos(8));  
    alfa = double(datos(9));  
  
    %Obtiene los datos de la esfera
```

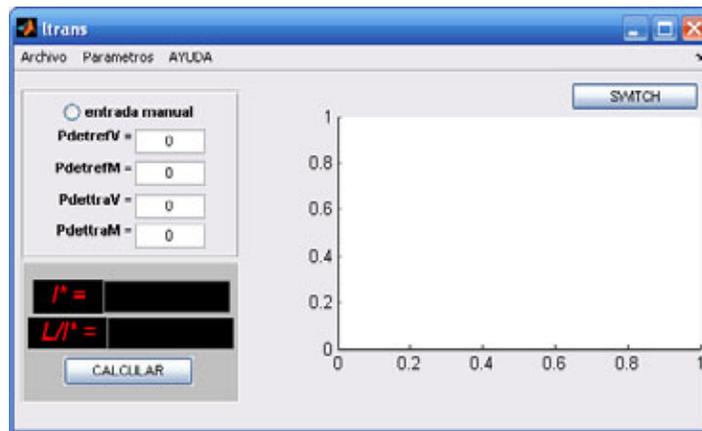


Figura C.1: ventana de la interfaz del programa lstar en la plataforma de Matlab^R para el cálculo de la longitud de camino libre medio de transporte.

```

Refesf = double(datesf(1));           %m
Desfera = double(datesf(2));
Dentrada = double(datesf(3));
Ddetector = double(datesf(4));
Dreflexion = double(datesf(5));
Dpdet = double(datesf(6));
Refdet = double(datesf(7));           %r
Trough = double(datesf(8));

%Calculo de las areas:
picir = 3.1415926536;
Aesf = double(4*picir*(Desfera/2)^2); %A
Aent = double(picir*(Dentrada/2)^2); %s o ho
Adet = double(picir*(Ddetector/2)^2); %delta
Aref = double(picir*(Dreflexion/2)^2); %ho o s
Apdet = double(picir*(Dpdet/2)^2);    %h1
FAesf = double(1 - ((Aent/Aesf) + (Apdet/Aesf) + (Aref/Aesf))); %alfa

nef = ref_med;
%double(ref_med .* (1 + (fracc_llenado .* (ref_trazad .^2 - ref_med .^2)...
    %./((ref_trazad .^2 + 2 .* ref_med .^2))) .^(1/2));
m12 = double(nef ./ ref_pared);
m13 = double(nef ./ ref_exter);

```

```

m23 = double(ref_pared ./ ref_exter);
m32 = double(1./m23);
m21 = double(1./m12);
limang = double(asin(1./m13));

%Coeficiente de reflexion de la muestra, Rd:1.331360431.*
Rmuestra = double((Aesf./Aref).* ...
    (1-(Pdrefvacio.*Adet.*Refesf./(Trough.*Pdrefm.*Aesf))-...
    Refesf.*FAesf - Refdet.*Adet/Aesf));
%(1-Refdet).*
%Calculo del coeficiente de reflexion difusa.

c1 = double(real(integral(@Caa,0,limang,1e-6,trace(0),m12,m23,...
alto_cel,espesor_pared) + integral(@Cab,limang,pi/2-pi/360,...
1e-6,trace(0),m12,m23,alto_cel,espesor_pared)));

c2 = double(real(integral(@Cba,0,limang,1e-6,trace(0),m12,m23,...
alto_cel,espesor_pared) + integral(@Cbb,limang,pi/2-pi/360,...
1e-6,trace(0),m12,m23,alto_cel,espesor_pared)));

%Coeficiente de reflexion difusa.
R0 = double((3 .* c2 +2 .* c1) ./ (3 .* c2 - 2 .* c1 +2));

%Factor de reflexion difusa en z = 0.
C = double((2/3).*((1+R0)./(1-R0)));

%Coeficientes para reflexiones internas infinitas.
c1inf = double(real(integral(@Caainf,0,limang,1e-6,trace(0),m12,m23,...
alto_cel,espesor_pared) + integral(@Cabinf,limang,pi/2-pi/360,...
1e-6,trace(0),m12,m23,alto_cel,espesor_pared)));

c2inf = double(real(integral(@Cbainf,0,limang,1e-6,trace(0),m12,m23,...
alto_cel,espesor_pared) + integral(@Cbbinf,limang,pi/2-pi/360,...
1e-6,trace(0),m12,m23,alto_cel,espesor_pared)));

%Coeficiente de reflexion difusa con reflexiones internas infinitas.

```

```

Rinf = double((3 .* c2inf +2 .* c1inf) ./ (3 .* c2inf - 2 .* c1inf +2));

%Coeficiente de Transmision difusa
Td = double((R0./Rinf).*(1-Rinf));

%Factores por reflexion de la esfera.
ca1 = double(real(integral(@CaaL,pi-limang,pi,1e-6,trace(0),m12,m23,...
alto_cel,espesor_pared) + integral(@CabL,pi/2+pi/360,pi-limang,...
1e-6,trace(0),m12,m23,alto_cel,espesor_pared)));

ca2 = double(real(integral(@CbaL,pi-limang,pi,1e-6,trace(0),m12,m23,...
alto_cel,espesor_pared) + integral(@CbbL,pi/2+pi/360,pi-limang,...
1e-6,trace(0),m12,m23,alto_cel,espesor_pared)));

%Reflexion en L por la pared de la celda.
RL = double((3.*ca2 - 2.*ca1) ./ (3.*ca2 + 2.*ca1 + 2))

Tpared1 = real(integral(@CTaa,pi-limang,pi,1e-6,trace(0),m12,m23,...
alto_cel,espesor_pared));
Tpared2 = real(integral(@CTba,pi-limang,pi,1e-6,trace(0),m12,m23,...
alto_cel,espesor_pared));
%Tpared1 = Td;
%Tpared2 = Td;

%Factor de transmision de luz proveniente de la esfera a travs de la
%pared de la celda.
Tparedreg = double(real(integral(@TRa,0,pi/2,pi/360,1e-6,trace(0),m32,m21,...
alto_cel,espesor_pared)./(pi/2)));

%Coeficciente de reflexion de la esfera por el puerto de entrada (1 in)
Resf = double((Aent./Aesf).*(Refesf.*FAesf)./(1-(Refesf.*FAesf +...
Rmuestra.*Aent./Aesf)));

%Factores de reflexion provenientes de la pared y la esfera.
D1 = ca1 + Resf.*Tparedreg.*Tpared1;

```

```

D2 = ca2 + Resf.*Tparedreg.*Tpared2;

%Coeficiente de reflexion difusa con reflexion por la esfera.
Ra = double((3 .* D2 - 2 .* D1) ./ (3 .* D2 + 2 .* D1 +2));

%Factor de reflexion difusa con reflexion por esfera.
Ca = double((2/3).*((1+Ra)./(1-Ra)));

%Coeficiente de transmision del haz colimado por la primera pared de la muestra
T1 = 0.95;

%Calculo de la longitud de camino libre medio de transporte, l*.
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%Coeficiente de transmision real por la muestra.(1-Refdet).*
TL=double((Trough.*Aesf.*Pdtram./(Adet.*Pdtravacio)).*...
    (1 - (Refesf.*FAesf + Rmuestra.*Aent/Aesf + Refdet.*Adet/Aesf)) ./ ...
    (Refesf.*FAesf.*Td.*T1))
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
if ancho_cel==2000
    Tcoldif=0.70924.*(1./FAesf).*(Pdtram./Pdtravacio).*(1-(Aent./Aref).*...
        (1-(Pdrefvacio./Pdrefm)))./(Td.*T1)
elseif ancho_cel==2500
    Tcoldif=0.847.*(1./FAesf).*(Pdtram./Pdtravacio).*(1-(Aent./Aref).*...
        (1-(Pdrefvacio./Pdrefm)))./(Td.*T1)
else
    Tcoldif=1.0000.*(1./FAesf).*(Pdtram./Pdtravacio).*(1-(Aent./Aref).*...
        (1-(Pdrefvacio./Pdrefm)))./(Td.*T1)
    ct
end

%Promedio de ctes. para celda de 2.5 mm: 0.847
%Promedio de ctes. para celda de 2.0 mm: 0.70924
%Para muestra 460nm_2porciento_2mm:0.74
%Para muestra 460nm_1porciento_2.5mm:0.834
%Para muestra 250nm_1porciento_2.5mm:0.805
%Para muestra 250nm_3porciento_2.5mm:0.884

```

```

%Constante de ajuste para celda de 2mm, pared 0.15cm: 0.74.
%Constante de ajuste para celda de 2.5mm, pared 0.3cm: 0.884.
%Constante de ajuste para celda de 4mm, pared 0.15cm: 0.8.
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
%.*(1-(0.068.*10.*espesor_pared)).*(1-0.000048.*ancho_cel)
%.*(1-(0.075.*10.*espesor_pared)).*(1-0.000048.*ancho_cel)
%Cuando los puertos de entrada y reflexion son iguales:
%TL=(Pdtram.*Pdrefvacio./(Pdtravacio.*Pdrefm))./.
% (FAesf.*Td.*T1.*(1-(0.0326.*10.*espesor_pared)))
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%.*(0.00125.*ancho_cel)

XX = (3.*C+2).*Tcoldif ./...
      ((3.*Ca+2).*(C+alfa).*(1-Tcoldif) - (3.*C+2).*(Ca-alfa).*Tcoldif);
end

if nargout == 2
    long_transp = ancho_cel .* XX;
    Llt = 1./XX;
else
    long_transp = ancho_cel .* XX;
end

```

Apéndice D

Algoritmos para cálculo de funciones de correlación en DWS con CCD

En la práctica, las funciones de correlación 3.92 y 3.96 las escribimos en forma discreta como:

$$g_2(t_0, t) \equiv \frac{\langle I_k(t_0)I_k(t_0 + t) \rangle_k}{\langle I_i(t_0) \rangle_k^2}, \quad (\text{D.1})$$

donde los subíndices k en las intensidades son para indicar el número del pixel y en los corchetes indican promedio sobre todos los pixeles.

D.1. Función de correlación espacial

Para la función de correlación espacial,

$$C(\delta\mathbf{r}) \equiv \frac{\langle I_i I_j \rangle_i}{\langle I_i \rangle_i^2}. \quad (\text{D.2})$$

En este caso, el pixel j se encuentra a una distancia $\delta\mathbf{r}$ del pixel i en el CCD. Para un pixel fijo, i , la correlación, $C_i(\delta\mathbf{r})$, se calcula haciendo el promedio sobre todos los productos $I_i I_j$,

$$C_i(\delta\mathbf{r}) = \langle I_i I_j \rangle_j = I_i \frac{\sum_{N_{\delta r}} I_j}{N_{\delta r}}, \quad (\text{D.3})$$

tal que,

$$\delta r = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2}, \quad (\text{D.4})$$

donde $N_{\delta r}$ es el número de pixeles que distan δr del pixel i , y (x_i, y_i) y (x_j, y_j) son las coordenadas de los pixeles i y j respectivamente. Debido a que las coordenadas de los pixeles son discretas, los pixeles j , definidos por la ec. D.4, se determinaron con el siguiente criterio:

Realizamos el barrido para x_j en el intervalo $[x_i - \delta r, x_i + \delta r]$ y utilizando la condición dada por la ec. D.4, determinamos y_j usando la condición,

$$y_j \leq y_i \pm \sqrt{(\delta r)^2 - (x_i - x_j)^2} + 1/2$$

y

$$y_j \geq y_i \pm \sqrt{(\delta r)^2 - (x_i - x_j)^2} - 1/2, \quad (\text{D.5})$$

donde debe de utilizarse el mismo signo de la raíz cuadrada, simultáneamente, al evaluar las dos condiciones de la ec. D.5.

Con este criterio, encontramos cuáles y cuántos son los pixeles con los que debe multiplicarse I_i para calcular $C_i(\delta \mathbf{r})$

La función de correlación $C(\delta r)$, es entonces,

$$C(\delta \mathbf{r}) = \frac{\sum_{i=0}^N I_i \sum_{N_{\delta r}} I_j}{\langle I_i \rangle^2 N N_{\delta r}}. \quad (\text{D.6})$$

Por motivos de simplicidad, la región de interés del CCD, para efectos del cálculo de $C(\delta r)$, la redujimos 50 pixeles de cada lado, y sólo se calculó hasta $C(20)$. Los resultados experimentales mostraron que la correlación decae muy rápido y para $\delta r = 20$ las oscilaciones ya no son notables.

La función de autocorrelación temporal se obtiene de multiplicar la intensidad en el mismo pixel a distintos tiempos y promediar sobre todos los pixeles.

D.2. Funciones de correlación temporal

El algoritmo calcula j_T funciones de correlación con tiempos iniciales consecutivos, es decir, si $g_2(t_1, t)$ es la FATI iniciada al tiempo, t_1 , en que fue adquirida la primera imagen, $g_2(t_2, t)$, es la FATI con tiempo inicial t_2 , donde t_2 es el tiempo transcurrido entre la primera imagen y $m + 2$ imágenes intermedias, y así sucesivamente. Para poder acceder a tiempos largos de correlación, sin saturar la memoria, utilizamos un método similar al método multi- τ , basado en la regla que utiliza Pine, *et al* [83]. Se adquieren $m + 1$ imágenes consecutivas que serán utilizadas para los $m + 1$ primeros canales de la primera FATI. Para la segunda función de correlación, la imagen $m + 2$ es la imagen inicial, las imágenes $m + 2$ hasta $2m + 1$ se utilizan para los m primeros canales de la segunda FATI. La imagen $2m + 2$ se utiliza para $g_2(t_1, t)$ y la imagen $2m + 3$ se utiliza para $g_2(t_2, t)$. La imagen $2m + 4$ es la imagen inicial de $g_2(t_3, t)$, y así sucesivamente. Para realizar la adquisición en este esquema, imponemos la condición de que para correladores

(funciones de autocorrelación) consecutivos, digamos, j y $j - 1$, y canal, i , constante, la separación entre adquisición de imágenes sea $m + j$, así como la separación entre imágenes del mismo correlador, para $i > m$ debe ser i . El número de la imagen adquirida, utilizada en el canal i , del correlador j , para un algoritmo con m canales base es,

$$n = n_i^{(j)} = \begin{cases} i + \frac{1}{2}(2m + j)(j - 1) & i \leq m \\ j + \frac{1}{2}(i + j + m - 2)(i + j - m - 1) & i > m \end{cases} \quad (\text{D.7})$$

Para cada adquisición de imagen del CCD se registra el tiempo, que utilizamos para establecer la coordenada temporal en la gráfica de la función de autocorrelación temporal de la intensidad.

La función de autocorrelación la escribimos como,

$$g_2^{(j)}(i) = \frac{\left\langle I_k(n_1^{(j)}) I_k(n_i^{(j)}) \right\rangle_k}{\left\langle I_k(n_1^{(j)}) \right\rangle_k^2} \quad (\text{D.8})$$

donde, $I_k(n_1^{(j)})$ es la intensidad del pixel k de la imagen inicial de la función de correlación j e $I_k(n_i^{(j)})$ es la intensidad en el pixel k de la imagen $n_i^{(j)}$. Los promedios se hacen sobre todos los pixeles.

Apéndice E

Algoritmo de correlador de Multimoteado

El algoritmo de la función de correlación temporal de la intensidad se compiló en Visual C++ utilizando las librerías proporcionadas por el proveedor de la tarjeta de adquisición, BitFlow.

E.1. Descripción del programa correlador

E.1.1. Función de autocorrelación temporal de la intensidad

La función de autocorrelación es calculada a partir de imágenes adquiridas por una cámara de video rápido, 120 cuadros por segundo. La correlación se realiza sobre cada pixel de la imagen y posteriormente se hace el promedio sobre todos los pixeles de la imagen. De esta manera, estamos calculando el promedio sobre un gran número de realizaciones del sistema, es decir, calculamos el promedio sobre el ensamble directamente. Con esta forma de calcular la función de autocorrelación temporal de la intensidad, es posible estudiar sistemas en los que la condición de ergodicidad no se cumple. Específicamente esta técnica se sitúa muy bien para el estudio de fluidos de relajación muy lenta como geles o vidrios.

A continuación se describe el programa de software construido. Como base del programa se utilizó uno de los programas muestra del proveedor de la tarjeta de adquisición de video. Este programa muestra captura video en un buffer cíclico, es decir, el usuario establece el tamaño del buffer de memoria y el programa almacena la imágenes de video en el buffer. Una vez que el buffer se llena, el programa reemplaza las imágenes en el buffer con nuevas imágenes, hasta que el usuario detenga el proceso. Con este esquema

básico, fue posible procesar las imágenes en tiempo real sin utilizar gran cantidad de espacio en la memoria.

El procesamiento de imágenes consiste en los siguientes pasos:

- Se adquiere una imagen en la memoria y se lee el valor (0-255) de todos los pixeles y se le resta la intensidad de fondo. Se suman todos los valores de todos los pixeles y se divide entre el número de pixeles de la imagen, esto nos da la intensidad promedio de la imagen. La primera imagen de la correlación se guarda en memoria.
- Cada valor de cada pixel de la última imagen adquirida es multiplicado por el valor del pixel en la misma posición de la primera imagen de la correlación y este producto se suma sobre todos los pixeles de la imagen y se divide entre el número total de pixeles.
- Se hace el cociente del promedio del producto de la intensidad del pixel (i, j) de la imagen k por el pixel (i, j) , de la imagen 1, entre el promedio de la intensidad de la imagen k , por el promedio de la intensidad de la imagen 1. Este es el valor de la función de autocorrelación temporal de la intensidad al tiempo $t = (\text{tiempo de la última imagen adquirida} - \text{tiempo de la primera imagen.})$

El ciclo se realiza sobre el número de imágenes adquiridas en un intervalo de tiempo especificado por el usuario.

La función de autocorrelación temporal de la intensidad normalizada está acotada en el intervalo $[1, 2]$, sin embargo, si el dispositivo experimental no está optimizado, es posible que la función de autocorrelación tenga un máximo de sólo unas centésimas arriba de uno. Para lograr que el contraste, es decir, que la amplitud máxima de la función, sea lo más grande posible, el diseño experimental consiste en utilizar un par de lentes acromáticos para hacer la imagen de la cara anterior de la celda que contiene a la muestra en el plano en que se coloca un iris. El CCD se coloca a una distancia d_{ir} , del iris.

E.1.2. Optimización del área de coherencia

Con este diseño, podemos modular el tamaño de las motas del patrón de esparcimiento (moteado) o lo que es lo mismo, el área de coherencia. En la figura E.1 se muestra una imagen típica del patrón de esparcimiento por una muestra. Este patrón muestra una serie de puntos brillantes, cada uno de ellos es un área de coherencia. El área de coherencia está dada por el radio de la abertura del iris, a , la longitud de onda de la luz

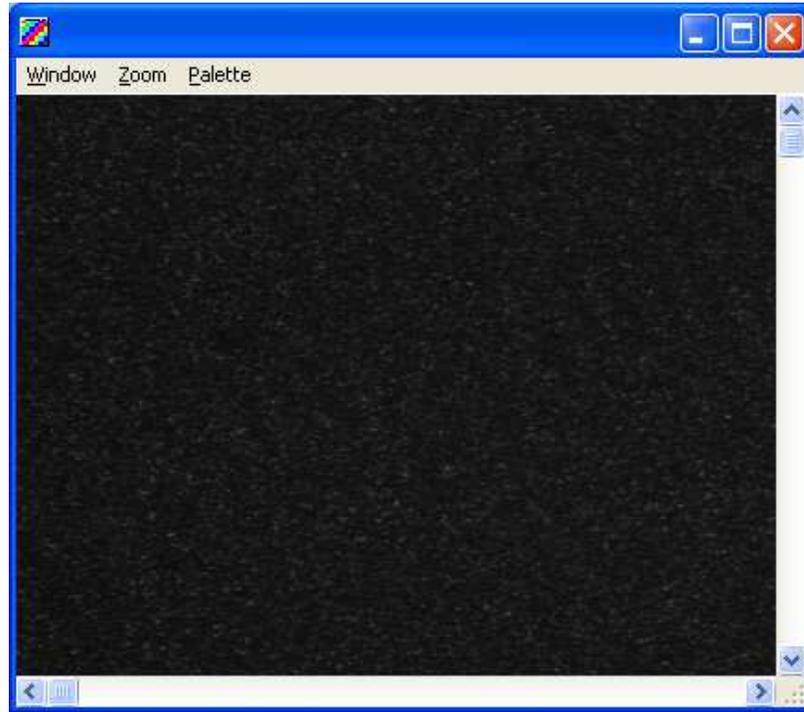


Figura E.1: Imagen capturada por el CCD de un patrón de esparcimiento típico.

utilizada, λ , y la distancia a la que se encuentra el CCD respecto a la posición del iris, d_{ir} ,

$$A_{coh} \equiv \frac{\lambda^2 d_{ir}^2}{\pi a^2}$$

En su artículo, Viasnoff *et al* [83] utilizan un algoritmo para determinar el radio del área de coherencia e implementan un criterio para optimizar el contraste. En el caso del software desarrollado en este trabajo, la implementación fue realizada sin cambios. El esquema consiste en calcular la función de correlación espacial,

$$C(\delta\mathbf{r}) \equiv \frac{\langle I(\mathbf{r})I(\mathbf{r} + \delta\mathbf{r}) \rangle}{\langle I(\mathbf{r}) \rangle^2},$$

para una imagen y obtener el promedio sobre un número grande de imágenes, que en nuestro caso es 1000.

El criterio para la optimización del contraste consiste en obtener la función de auto-correlación temporal de la intensidad,

$$g_2(0) \equiv \frac{\langle I(0)I(0) \rangle}{\langle I(0) \rangle^2},$$

tomar el promedio de esta en 1000 imágenes y dividir entre la desviación promedio, $\langle g_2(0) \rangle / \langle \Delta g_2(0) \rangle$, para cada tamaño de área de coherencia.

Una vez optimizada la geometría del arreglo experimental, se hace la medición y se calcula la función de autocorrelación temporal de la intensidad en tiempo real.

A continuación se muestra el código en C++ para el cálculo de la función de autocorrelación temporal de la intensidad en el experimento de DWS con CCD o de multimoteado.

E.2. CCDDWSView.h

En este archivo se declaran las diferentes clases, variables y funciones utilizadas en la implementación CCDDWSView.cpp.

```
// CCDDWSView.h : interface of the CCCDDWSView class
//
////////////////////////////////////

#ifdef AFX_CCDDWSVIEW_H_D92B4607_6F6D_49F8_8AA0_1DC20B6B9AC3__INCLUDED_
#define AFX_CCDDWSVIEW_H_D92B4607_6F6D_49F8_8AA0_1DC20B6B9AC3__INCLUDED_

#ifdef _MSC_VER > 1000
#pragma once
#endif // _MSC_VER > 1000

#include "CCDDWSDoc.h"

class CCCDDWSView : public CScrollView
{
protected: // create from serialization only

DECLARE_DYNCREATE(CCCDDWSView)

// Attributes
public:
CCCDDWSView();
CCCDDWSDoc* GetDocument();

static UINT ProcessingThread(LPVOID lpdwParam);
static UINT PreloopThread(LPVOID lpdwParam);
static UINT BackgroundThread(LPVOID lpdwParam);
static UINT SpecklesizeThread(LPVOID lpdwParam);
static UINT Speckle1Thread(LPVOID lpdwParam);
static UINT PreviewThread(LPVOID lpdwParam);

int Framenumber(int channel,int correl, int Nbase);
unsigned long **canales(int NBase,int numfunc,long Ttotal,double fps);
int pixel_in_circle(long pixel,long center,long pixaway,
    unsigned int xsize);
int **count_pixcircle(int maxpixaway, unsigned int xsize,
    unsigned int ysize,unsigned long imagesize);
int *count_pixels_in_circle(long center,int pixaway, unsigned int xsize,
```

```

    unsigned int ysize,unsigned long imagesize);

void CiSetup();
void UpdateDisplay();
void SetCurrent(BFU32 CurrentFrame);

private:
BFU32 m_frames; // number of frames to calc fps
float m_fps; // frames per second
BFU32 m_imagesize;
BFU32 m_bitdepth;
CWinThread *ProcessThrdPtr; // pointer to the processing thread

public:
BOOL    m_pixelmark; // TRUE <=> processing Mark good pixels.
BOOL m_Processing; // TRUE <=> processing histogram
BFU32 m_hist[4096]; // histogram array
BFU32 m_disphist[4096]; // histogram to be displayed
BFU32 m_numbins; // number of bins in histogram
BFU32 m_made; // the frame count
BFU32 m_skipPixel; // the number of pixels to skip to
// decrease sample rate
BFTimeStruct m_TimeStamp; // time stamp of the images acquired
BFU32 m_bufNumber; // the buffer numbers acquired into
BFU32 m_NumLines; // the number of lines that were acquired.
BFU32 m_missedframe; // the frame number of the missed frame
BFU32 m_numframesmissed; // the number of missed frames.
BFBOOL m_IgnoreFlag; // TRUE <=> Using CirErIgnore mode
PBFVOID m_bitmap; // Pointer to the bitmap display

public:
//Variables for Function Calculation.
int m_ncanales; // Number of channels on each correlation
// function.
unsigned long **m_ChanArray;// Array that contains the frame number for
// each channel each correlation function
int *Background; // Buffer containing the Background Intensity
// on each pixel.
double m_framespsec; // Frames per second.
double **Fcorrel; // Holds the correlation information for all
// channels.
// Fcorrel[1..2*opt_numfunc][m_ncanales]
int opt_NBase; // Base channels number.
int opt_numfunc; // Number of correltaion functions.
long opt_Ttotal; // Total time of correlation experiment.
double *Spatcorr;
double *Spatcorr1; // Correlacion espacial,
double *NormInt;
double *CeroCorr; // g2(0).
double CeroCorrAve;
double CeroCorrDesv;
unsigned int paway; //Number of channels in spatial correlation.
BFU32 m_FramesCaptured, m_FramesMissed;

```

```

//For SpeckleSize routine.
BFU32 NumerodeBuffers;
BIBA BufferSpeckle;
PBFU32 *Bufpointers;
//TEMPORALES
double m_j;
double m_a;
double m_b;
double m_c;
double m_d;
// BFU8  m_buf;
// BFU32 m_imsize;

protected:
int hDspSrf; // handle to display surface
BFU32 m_cur_frame; // The current frame being displayed. FROM BIFLOW
BFS32 m_mode; // The mode for play back of sequence. FROM BIFLOW

BFU32 m_play_speed; // Speed of play back of sequence in frames/sec

// Operations
public:

// Overrides
// ClassWizard generated virtual function overrides
//{{AFX_VIRTUAL(CCCDDWSView)
public:
virtual void OnDraw(CDC* pDC); // overridden to draw this view
virtual BOOL PreCreateWindow(CREATESTRUCT& cs);
protected:
virtual void OnInitialUpdate(); // called first time after construct
virtual BOOL OnPreparePrinting(CPrintInfo* pInfo);
virtual void OnBeginPrinting(CDC* pDC, CPrintInfo* pInfo);
virtual void OnEndPrinting(CDC* pDC, CPrintInfo* pInfo);
//}}AFX_VIRTUAL

// Implementation
public:
virtual ~CCCDDWSView();
#ifdef _DEBUG
virtual void AssertValid() const;
virtual void Dump(CDumpContext& dc) const;
#endif

protected:

// Generated message map functions
protected:
//{{AFX_MSG(CCCDDWSView)
afx_msg void OnProcessingStart();
afx_msg void OnUpdateProcessingStart(CCmdUI* pCmdUI);
afx_msg void OnProcessingStop();
afx_msg void OnUpdateProcessingStop(CCmdUI* pCmdUI);

```

```

afx_msg void OnTimer(UINT nIDEvent);
afx_msg void OnSamplerateSelect();
afx_msg void OnUpdateSamplerateSelect(CCmdUI* pCmdUI);
afx_msg void OnDestroy();
afx_msg void OnOverwritemethodIgnore();
afx_msg void OnUpdateOverwritemethodIgnore(CCmdUI* pCmdUI);
afx_msg void OnOverwritemethodStop();
afx_msg void OnUpdateOverwritemethodStop(CCmdUI* pCmdUI);
afx_msg void OnProcessingBackground();
afx_msg void OnGuardar();
afx_msg void OnPreviewImage();
afx_msg void OnProcessingSpecklesize();
afx_msg void OnGuardarSpeckle();
//}}AFX_MSG
DECLARE_MESSAGE_MAP()
};

#ifdef _DEBUG // debug version in CCDDWSView.cpp
inline CCCDDWSDoc* CCCDDWSView::GetDocument()
    { return (CCCDDWSDoc*)m_pDocument; }
#endif

////////////////////////////////////
int new_ma(BFTickRec **p,long lr,long hr);
FILE *check_filename(char *fname, char *mode);
void index_to_xy00(int i,int *x,int *y,long xsize);
int xy_to_index00(int x,int y, int xsize);
////////////////////////////////////

//{{AFX_INSERT_LOCATION}}
// Microsoft Visual C++ will insert additional declarations immediately before
// the previous line.

#endif
    // !defined(AFX_CCDDWSVIEW_H_D92B4607_6F6D_49F8_8AA0_1DC20B6B9AC3__INCLUDED_)

```

E.3. CCDDWSView.cpp

En este script se implementan las clases para el cálculo de las rutinas de determinación de tamaño de área de coherencia y las funciones de correlación temporal de la intensidad.

```

// CCDDWSView.cpp : implementation of the CCCDDWSView class
//

#include "stdafx.h"
#include "CCDDWS.h"

```

```

#include "CCDDWSView.h"
#include "SampleRateDlg.h"
#include "opcion.h"
#include <stdio.h>
#include "guardar.h"
#include <math.h>
#include <conio.h>

#include <vector>
using namespace std ;

#ifdef _DEBUG
#define new DEBUG_NEW
#undef THIS_FILE
static char THIS_FILE[] = __FILE__;
#endif

////////////////////////////////////
// CCCDDWSView

IMPLEMENT_DYNCREATE(CCCDDWSView, CScrollView)

BEGIN_MESSAGE_MAP(CCCDDWSView, CScrollView)
//{{AFX_MSG_MAP(CCCDDWSView)
ON_COMMAND(ID_PROCESSING_START, OnProcessingStart)
ON_UPDATE_COMMAND_UI(ID_PROCESSING_START, OnUpdateProcessingStart)
ON_COMMAND(ID_PROCESSING_STOP, OnProcessingStop)
ON_UPDATE_COMMAND_UI(ID_PROCESSING_STOP, OnUpdateProcessingStop)
ON_WM_TIMER()
ON_COMMAND(ID_SAMPLERATE_SELECT, OnSamplerateSelect)
ON_UPDATE_COMMAND_UI(ID_SAMPLERATE_SELECT, OnUpdateSamplerateSelect)
ON_WM_DESTROY()
ON_COMMAND(ID_OVERWRITEMETHOD_IGNORE, OnOverwritemethodIgnore)
ON_UPDATE_COMMAND_UI(ID_OVERWRITEMETHOD_IGNORE, OnUpdateOverwritemethodIgnore)
ON_COMMAND(ID_OVERWRITEMETHOD_STOP, OnOverwritemethodStop)
ON_UPDATE_COMMAND_UI(ID_OVERWRITEMETHOD_STOP, OnUpdateOverwritemethodStop)
ON_COMMAND(ID_PROCESSING_BACKGROUND, OnProcessingBackground)
ON_COMMAND(ID_GUARDAR, OnGuardar)
ON_COMMAND(ID_PREVIEW_IMAGE, OnPreviewImage)
ON_COMMAND(ID_PROCESSING_SPECKLESIZE, OnProcessingSpecklesize)
ON_COMMAND(ID_GUARDAR_SPECKLE, OnGuardarSpeckle)
//}}AFX_MSG_MAP
// Standard printing commands
ON_COMMAND(ID_FILE_PRINT, CScrollView::OnFilePrint)
ON_COMMAND(ID_FILE_PRINT_DIRECT, CScrollView::OnFilePrint)
ON_COMMAND(ID_FILE_PRINT_PREVIEW, CScrollView::OnFilePrintPreview)
END_MESSAGE_MAP()

////////////////////////////////////
// CCCDDWSView construction/destruction

CCCDDWSView::CCCDDWSView()

```

```

{
m_Processing = FALSE;
m_frames = 0;
m_made = 0;
m_fps = 0;
m_bitdepth = 0;
m_skipPixel = 1;
ProcessThrdPtr = NULL;
m_bufNumber = 0;
m_numframesmissed = 0;
m_missedframe = 0;
m_IgnoreFlag = TRUE;
m_NumLines = 0;
m_play_speed = 60;
// TODO: add construction code here
m_NumLines = 0;
m_framespsec = 0;
opt_Ttotal = 0;
paway = 20;
CeroCorrAve = 0.0;
CeroCorrDesv = 0.0;

m_FramesCaptured = 0;
m_FramesMissed = 0;
//TEMPORALES
m_j = 0;
m_a = 0;
m_b = 0;
m_c = 0;
m_d = 0.0;

}

CCCDDWSView::~CCCDDWSView()
{
// Close the display surface if it is open.
if(DispSurfIsOpen(hDspSrf))
DispSurfClose(hDspSrf);
}

BOOL CCCDDWSView::PreCreateWindow(CREATESTRUCT& cs)
{
CCCDDWSApp *pApp = (CCCDDWSApp*) AfxGetApp();

BiBrdInquire(pApp->m_hBoard, BiCamInqBitsPerPix, &m_bitdepth);
BiBrdInquire(pApp->m_hBoard, BiCamInqFrameSize0, &m_imagesize);

m_numbins = 1 << m_bitdepth;

return CScrollView::PreCreateWindow(cs);
}

////////////////////////////////////

```

```

// CCCDDWSView drawing

void CCCDDWSView::OnDraw(CDC* pDC)
{
    CCCDDWSDoc* pDoc = GetDocument();
    CCCDDWSApp *pApp = (CCCDDWSApp*) AfxGetApp();
    ASSERT_VALID(pDoc);
    // TODO: add draw code for native data here
    CRect r;
    GetClientRect(&r);

    float factor = ((float)m_imagesize/(float)m_numbins) / (float)(r.Height()/8.0);

    pDC->FillSolidRect(0, r.top, m_numbins, r.Height(), RGB(255,255,255));

    r.bottom -= 10;

    // draw histogram
    BFU32 i;
    pDC->MoveTo(0, r.bottom - (int)((float)m_disphist[0]/factor));

    for (i=0;i<m_numbins;i++)
    pDC->LineTo(i, r.bottom - (int)((float)m_disphist[i]/factor));

    CString str;
    str.Format("made %d, Processed fps %5.2f          ",
              m_made, m_fps);
    pDC->TextOut(10, 10, str);

    str.Format("year %d, year day %d, month %d,
              day %d, hour %d, min %d, sec %d, msec %d          ",
              m_TimeStamp.year, m_TimeStamp.yday,
              m_TimeStamp.mon, m_TimeStamp.day, m_TimeStamp.hour, m_TimeStamp.min,
              m_TimeStamp.sec, m_TimeStamp.msec);
    pDC->TextOut(10, 30, str);

    str.Format("Acquired into buffer %d          ", m_bufNumber);
    pDC->TextOut(10, 50, str);

    str.Format("Number lines acquired %08d", m_NumLines);
    pDC->TextOut(10, 70, str);

    //TEMPORALES
    str.Format("valor: j = %f,   a = %0.3f,
              b = %0.3f,   c = %0.4f,   d = %0.4f          ",
              m_j,m_a,m_b,m_c,m_d);
    pDC->TextOut(10, 90, str);

    // str.Format("g2(0) = %f          ", CeroCorrAve);
    // pDC->TextOut(10, 110, str);

    // str.Format("C(2) = %f          ", Spatcorr[2]);

```

```

// pDC->TextOut(10, 130, str);

str.Format("Frames captured = %d           Frames Missed = %d   ",
m_FramesCaptured, m_FramesMissed);
pDC->TextOut(10, 150, str);

// Display missed frames only if we are using CirErStop mode
if(!m_IgnoreFlag)
{
str.Format("Missed %d frames, starting with %d           ",
m_numframesmissed, m_missedframe);
pDC->TextOut(10, 70, str);
}
}

void CCCDDWSView::OnInitialUpdate()
{

CScrollView::OnInitialUpdate();
BFU32 bitdepth;
BFU32 xsize;
BFU32 ysize;

CSize sizeTotal;
// calculate the total size of this view
sizeTotal.cx = m_numbins;
sizeTotal.cy = 100;
SetScrollSizes(MM_TEXT, sizeTotal);

CCCDDWSApp *pApp = (CCCDDWSApp*) AfxGetApp();
BFTimeStructInit(pApp->m_hBoard, &m_TimeStamp);

try
{
BiBrdInquire(pApp->m_hBoard, BiCamInqBitsPerPix, &bitdepth);
BiBrdInquire(pApp->m_hBoard, BiCamInqXSize, &xsize);
BiBrdInquire(pApp->m_hBoard, BiCamInqYSize0, &ysize);
}
catch(BFException ex)
{
ex.showErrorMsg();
return;
}

CView::OnInitialUpdate();

m_cur_frame = 0;
m_mode = 0; // freeze

/*
* Open display surface

```

```

*/

// display mode
CDC* pDC = GetDC();

// create surface
if(bitdepth == 24 || bitdepth == 32)
{
if (!DispSurfCreate((PBFS32)&hDspSrf,
                    xsize,ysize,bitdepth,AfxGetApp()->m_pMainWnd->GetSafeHwnd()))
{
AfxMessageBox("Could not open display surface.",
              MB_OK|MB_ICONINFORMATION);

return;
}
}
else if(bitdepth != 32 && bitdepth >= 30 && bitdepth <= 48)
{
if (!DispSurfCreate((PBFS32)&hDspSrf,xsize,ysize,24,
                    AfxGetApp()->m_pMainWnd->GetSafeHwnd()))
{
AfxMessageBox("Could not open display surface.",
              MB_OK|MB_ICONINFORMATION);

return;
}
}
else
{
if (!DispSurfCreate((PBFS32)&hDspSrf,xsize,ysize,8,
                    AfxGetApp()->m_pMainWnd->GetSafeHwnd()))
{
AfxMessageBox("Could not open display surface.",
              MB_OK|MB_ICONINFORMATION);

return;
}
}

// don't let the user close the display surface
if(!DispSurfDisableClose(hDspSrf, TRUE))
{
AfxMessageBox("Error disabling closing of the display surface.",
              MB_OK|MB_ICONINFORMATION);
}

// get pointer to bitmap data memory
if (!DispSurfGetBitmap(hDspSrf,&m_bitmap))
{
AfxMessageBox("No display surface available ",
              MB_OK|MB_ICONEXCLAMATION);

return;
}

// offset Display surface

```

```

DispSurfOffset(hDspSrf,100,100);

// Start play thread
if (!SetTimer(1, (BFU32) (1000.0 / (float) m_play_speed), NULL))
AfxMessageBox("Cannot get timer.",MB_OK|MB_ICONEXCLAMATION);
}

////////////////////////////////////
// CCCDDWSView printing

BOOL CCCDDWSView::OnPreparePrinting(CPrintInfo* pInfo)
{
// default preparation
return DoPreparePrinting(pInfo);
}

void CCCDDWSView::OnBeginPrinting(CDC* /*pDC*/, CPrintInfo* /*pInfo*/)
{
// TODO: add extra initialization before printing
}

void CCCDDWSView::OnEndPrinting(CDC* /*pDC*/, CPrintInfo* /*pInfo*/)
{
// TODO: add cleanup after printing
}

////////////////////////////////////
// CCCDDWSView diagnostics

#ifdef _DEBUG
void CCCDDWSView::AssertValid() const
{
CScrollView::AssertValid();
}

void CCCDDWSView::Dump(CDumpContext& dc) const
{
CScrollView::Dump(dc);
}

CCCDDWSDoc* CCCDDWSView::GetDocument() // non-debug version is inline
{
ASSERT(m_pDocument->IsKindOf(RUNTIME_CLASS(CCCDDWSDoc)));
return (CCCDDWSDoc*)m_pDocument;
}
#endif // _DEBUG

////////////////////////////////////
// CCCDDWSView message handlers
void CCCDDWSView::CiSetup()
//Setup board for aquisition.
{
CCCDDWSApp *pApp = (CCCDDWSApp*) AfxGetApp();

```

```

Bd hBoard = pApp->m_hBoard;
BFU32 imagesize, xsize;

// Get camera info
BiBrdInquire(hBoard, BiCamInqXSize, &xsize);
BiBrdInquire(hBoard, BiCamInqFrameSize0, &imagesize);

if(CiAqSetup(hBoard, m_bitmap, imagesize, xsize,
    CiDMABitmap,
    CiLutBank0,
    CiLut8Bit,
    CiQTabBank0,
    TRUE,
    CiQTabModeOneBank,
    AqEngJ))
{
AfxMessageBox("Failed CiAqSetup\n");
return;
}

void CCCDDWSView::UpdateDisplay()
{
CCCDDWSDoc* pDoc = GetDocument();
CCCDDWSApp *pApp = (CCCDDWSApp*) AfxGetApp();
BFU32 DispOptions;
BFU32 bitdepth;

// Get camera info
BiBrdInquire(pApp->m_hBoard, BiCamInqBitsPerPix, &bitdepth);

if(pApp->GetCameraType() == FLOWCAM_CAD6)
DispOptions = BFDISP_FORMAT_CAD6;
else
DispOptions = BFDISP_FORMAT_NORMAL;

if (DispSurfIsOpen(hDspSrf))
{
// update display surface
DispSurfFormatBlit(hDspSrf, pDoc->GetBufferFrame(m_cur_frame),
bitdepth,
DispOptions);

// update our current frame display
Invalidate(FALSE);
}
else
OnProcessingStop();
}

void CCCDDWSView::SetCurrent(BFU32 CurrentFrame)

```

```

{
if (DispSurfIsOpen(hDspSrf))
{
m_cur_frame = CurrentFrame;
UpdateDisplay();
}
}
////////////////////////////////////
// START PROCESSING
void CCCDDWSView::OnProcessingStart()
{
BIRC Error = BI_OK;
CCCDDWSApp *pApp = (CCCDDWSApp*) AfxGetApp();
COPCION opt;
/////
// BFU32 DlgHandle;
// WaitDialogOpen("Taking Background, please wait...",&DlgHandle);
// BeginWaitCursor();
//* OnProcessingBackground();
// EndWaitCursor();
// WaitDialogClose(DlgHandle);

/////
m_frames = 0;

if (opt.DoModal() == IDCANCEL)
return;

opt_NBase = opt.m_NBase;
opt_numfunc = opt.m_numfunc;
opt_Ttotal = opt.m_Ttotal;

//subroutine to get the number of channels and set the array
//of frame numbers for each channel.
m_ChanArray = canales(opt_NBase,opt_numfunc,opt_Ttotal,m_framespsec);
// m_c = m_ncanales;

Sleep(500);

if (!SetTimer(1, 1000, NULL))
AfxMessageBox("Timer could not be set up.",MB_OK|MB_ICONEXCLAMATION);

// Start processing thread
ProcessThrdPtr = AfxBeginThread(ProcessingThread, (LPVOID)this,
THREAD_PRIORITY_HIGHEST);

// start continuous acquisition
Error = BiCirControl(pApp->m_hBoard, &pApp->m_BufStruc, BISTART, BiWait);
if(Error)
BiErrorShow(pApp->m_hBoard, Error);
}

```

```

void CCCDDWSView::OnUpdateProcessingStart(CCmdUI* pCmdUI)
{
if (m_Processing == TRUE)
pCmdUI->Enable(FALSE);
else
pCmdUI->Enable(TRUE);
}

////////////////////////////////////
// START BACKGROUND
void CCCDDWSView::OnProcessingBackground()
{
BIRC Error = BI_OK;
CCCDDWSApp *pApp = (CCCDDWSApp*) AfxGetApp();
COPCION opt;

m_frames = 0;

if (!SetTimer(1, 1000, NULL))
AfxMessageBox("Timer could not be set up.",MB_OK|MB_ICONEXCLAMATION);

// Start Background thread
ProcessThrdPtr = AfxBeginThread(BackgroundThread, (LPVOID)this,
THREAD_PRIORITY_HIGHEST);

// start continuous acquisition
Error = BiCirControl(pApp->m_hBoard, &pApp->m_BufStruc, BISTART, BiWait);
if(Error)
BiErrorShow(pApp->m_hBoard, Error);

}

////////////////////////////////////
//SPECKLE SIZE
void CCCDDWSView::OnProcessingSpecklesize()
{
BIRC Error = BI_OK;
CCCDDWSApp *pApp = (CCCDDWSApp*) AfxGetApp();
COPCION opt;

m_frames = 0;

if (!SetTimer(1, 1000, NULL))
AfxMessageBox("Timer could not be set up.",MB_OK|MB_ICONEXCLAMATION);

// Start Speckle1Thread thread
ProcessThrdPtr = AfxBeginThread(Speckle1Thread, (LPVOID)this,
THREAD_PRIORITY_HIGHEST);

// start continuous acquisition
Error = BiCirControl(pApp->m_hBoard, &pApp->m_BufStruc, BISTART, BiWait);
if(Error)

```

```

BiErrorShow(pApp->m_hBoard, Error);

}
////////////////////////////////////
//PREVIEW

void CCCDDWSView::OnPreviewImage()
{
BIRC Error = BI_OK;
CCCDDWSApp *pApp = (CCCDDWSApp*) AfxGetApp();

m_frames = 0;

if (!SetTimer(1, 1000, NULL))
AfxMessageBox("Timer could not be set up.",MB_OK|MB_ICONEXCLAMATION);

// Start Background thread
ProcessThrdPtr = AfxBeginThread(PreviewThread, (LPVOID)this,
THREAD_PRIORITY_HIGHEST);

// start continuous acquisition
Error = BiCirControl(pApp->m_hBoard, &pApp->m_BufStruc, BISTART, BiWait);
if(Error)
BiErrorShow(pApp->m_hBoard, Error);

}

////////////////////////////////////
// STOP PROCESSING
void CCCDDWSView::OnProcessingStop()
{
BIRC Error = BI_OK;
CCCDDWSApp *pApp = (CCCDDWSApp*) AfxGetApp();

KillTimer(1);

// Stop Acquisition. This is used when the user issues a stop.
Error = BiCirControl(pApp->m_hBoard, &pApp->m_BufStruc, BISTOP, BiAsync);
if(Error != BI_OK && Error < BI_WARNINGS)
BiErrorShow(pApp->m_hBoard, Error); // Just show errors not warnings
}

void CCCDDWSView::OnUpdateProcessingStop(CCmdUI* pCmdUI)
{
if(m_Processing == FALSE)
pCmdUI->Enable(FALSE);
else
pCmdUI->Enable(TRUE);

}

////////////////////////////////////
// SAMPLE RATE

```

```

void CCCDDWSView::OnSamplerateSelect()
{
    SampleRateDlg dlg;

    switch(m_skipPixel)
    {
    case 1:
        dlg.m_SkipPixel = 0;
        break;
    case 2:
        dlg.m_SkipPixel = 1;
        break;
    case 4:
        dlg.m_SkipPixel = 2;
        break;
    case 8:
        dlg.m_SkipPixel = 3;
        break;
    default:
        dlg.m_SkipPixel = 0;
        break;
    }

    if(dlg.DoModal() == IDOK)
    {
        // Change the pixel sample rate
        m_skipPixel = (BFU32)pow(2, dlg.m_SkipPixel);
    }
}

void CCCDDWSView::OnUpdateSamplerateSelect(CCmdUI* pCmdUI)
{
    // only change the pixel sample rate when we are not processing.
    if(m_Processing == TRUE)
        pCmdUI->Enable(FALSE);
    else
        pCmdUI->Enable(TRUE);
}

////////////////////////////////////
// OVERWRITE METHODS
void CCCDDWSView::OnOverwritemethodIgnore()
{
    BIRC Error = BI_OK;
    CCCDDWSApp *pApp = (CCCDDWSApp*) AfxGetApp();

    // clean up then setup with the new overwrite method
    Error = BiCircCleanUp(pApp->m_hBoard, &pApp->m_BufStruc);
    if(Error)
    {
        BiErrorShow(pApp->m_hBoard, Error);
    }
}

```

```
return;
}

Error = BiCircAqSetup(pApp->m_hBoard, &pApp->m_BufStruc,
                    CirErIgnore, BiAqEngJ);

if(Error)
{
BiErrorShow(pApp->m_hBoard, Error);
return;
}

m_IgnoreFlag = TRUE;
}

void CCCDDWSView::OnUpdateOverwritemethodIgnore(CCmdUI* pCmdUI)
{
if(m_Processing == TRUE)
{
pCmdUI->Enable(FALSE);
return;
}

if(m_IgnoreFlag)
pCmdUI->SetCheck(TRUE);
else
pCmdUI->SetCheck(FALSE);

}

void CCCDDWSView::OnOverwritemethodStop()
{
BIRC Error = BI_OK;
CCCDDWSApp *pApp = (CCCDDWSApp*) AfxGetApp();

// clean up then setup with the new overwrite method
Error = BiCircCleanUp(pApp->m_hBoard, &pApp->m_BufStruc);
if(Error)
{
BiErrorShow(pApp->m_hBoard, Error);
return;
}

Error = BiCircAqSetup(pApp->m_hBoard, &pApp->m_BufStruc,
                    CirErStop, BiAqEngJ);

if(Error)
{
BiErrorShow(pApp->m_hBoard, Error);
return;
}

m_numframesmissed = 0;
m_missedframe = 0;
m_IgnoreFlag = FALSE;
```

```

}

void CCCDDWSView::OnUpdateOverwritemethodStop(CCmdUI* pCmdUI)
{
if(m_Processing == TRUE)
{
pCmdUI->Enable(FALSE);
return;
}

if(!m_IgnoreFlag)
pCmdUI->SetCheck(TRUE);
else
pCmdUI->SetCheck(FALSE);

}

////////////////////////////////////
// PROCESSING THREAD
UINT CCCDDWSView::ProcessingThread(LPVOID lpdwParam)
{
CCCDDWSApp *pApp = (CCCDDWSApp*) AfxGetApp();
CCCDDWSView *pView = (CCCDDWSView*) lpdwParam;
Bd hBoard = pApp->m_hBoard;
PBIBA BufStruc = &pApp->m_BufStruc;
BFU8 *buffer;
BIRC Error = BI_OK;
BiCirHandle CirHandle;
BFU32 KeepLooping;
BFU32 bitdepth, imagesize;
BFU32 timeout;
BFU32 luttype;
BFU16 mask;
BFU32 prevFrameCount=0;

BFU32 NTframes = (int)pView->m_framespsec * pView->opt_Ttotal;

unsigned char **FirstChan;

double *TFirst;
BFTime HiresT;

int correl, chan;
unsigned int i;
int Numcorrel = pView->opt_numfunc;
int *Background = pView->Background;

float It, Itot, IO,samples;
double Icorrel;
double tiempo;
double *tiempos1chan;

```

```

pView->m_Processing = TRUE;

int Numchan = pView->m_ncanales;
unsigned long **FrameChan = pView->m_ChanArray;

// Get camera info
BiBrdInquire(hBoard, BiCamInqBitsPerPix, &bitdepth);
BiBrdInquire(hBoard, BiCamInqFrameSize0, &imagesize);
BiBrdInquire(hBoard, BiCamInqAqTimeout, &timeout);
BiBrdInquire(hBoard, BiBrdInqLUT, &luttype);

// pView->m_imsz = imagesize;

// Alloc First channel Buffer into memory.
new_ma(&FirstChan,1,Numcorrel,0,imagesize-1);
new_ma(&TFirst,1,Numcorrel);

// Clear the Intensity buffer
// BiBufferClear(hBoard, &FirstIm);
// Get the pointer for the buffer.
// BiBufferArrayGet(hBoard, &FirstIm, &FirstChan);

// Alloc buffer for times:
new_ma(&tiempos1chan,1,Numcorrel);

// Alloc Memory for Intensity correlation function for
// all channels and times.
new_ma(&pView->Fcorrel,1,2*Numcorrel,1,Numchan);
for(correl=1;correl<=2*Numcorrel;correl++){
for(chan=1;chan<=Numchan;chan++) pView->Fcorrel[correl][chan] = 0;
}

if(luttype == BFBrdVallUTNone)
{
if(bitdepth == 10)
mask = 0x03FF;
else if(bitdepth == 12)
mask = 0x0FFF;
}

// Initilize the frame count
pView->m_made = 0;
KeepLooping = 1;

while(KeepLooping<=NTframes)
{
// pView->m_j = NTframes;
// Wait for frame
Error = BiCirWaitDoneFrame(hBoard, BufStruc, timeout, &CirHandle);
if(Error != BI_OK)
{

```

```

// If this is an error, display it then stop acquisition
if(Error < BI_WARNINGS)
{
//pView->OnProcessingStop();
BiErrorShow(hBoard, Error);
break;
}

// We are here because of a stop or buffers were not available,
// therefore quit worker thread.
KeepLooping = NTframes+1;
}
else
{
/* if(KeepLooping<=360){
pView->m_made = 0;
// cause repaint
// pView->Invalidate(FALSE);
goto linea;
}
*/
//BFHiResTimeStamp(BufStruc->InitTime,&HiresT);
tiempo = 3600*1000*HiresT.hour+60*1000*HiresT.min+
        1000*HiresT.sec + HiresT.usec * 0.001;
//

// count from that has been acquired
pView->m_made = CirHandle.FrameCount;//-360;

// Get the time stamp
pView->m_TimeStamp = CirHandle.TimeStamp;

// check for missed frames
if(prevFrameCount + 1 != pView->m_made)
{
// we missed at least one frame due to an overflow or
// HW exception

// calculate how many frames where missed
pView->m_numframesmissed = pView->m_made - prevFrameCount;

// calculate the starting frame number that was missed
pView->m_missedframe = pView->m_made -
                    pView->m_numframesmissed;
}

// save off for next time around
prevFrameCount = pView->m_made;

buffer = (BFU8*)pApp->pBufferPtrs[CirHandle.BufferNumber];
//TEST DE PRUEBA PARA VER LOS ELEMENTOS DE BUFFER:
// for(i = 0; i<imagesize;i++)
// pView->m_buf = buffer[i];

```

```

//FIN DEL TEST DE PRUEBA.
//restamos el fondo a la imagen adquirida
It = 0;
for(i=0;i<imagesize;i++){
buffer[i]-=Background[i];
It += buffer[i];
samples = i+1;
}
// pView->m_a = It;

// Primero tenemos que encontrar a qu canal y
// qu funcin de correlacin pertenece la imagen actual.
for(correl=1;correl<=Numcorrel;correl++){
for(chan=1;chan<=Numchan;chan++){

if(pView->m_made==FrameChan[correl][chan]){

if(chan==1){
// Guardamos la imagen en buffer FirstChan[Correl]
memcpy(FirstChan[correl],buffer,imagesize);
TFirst[correl] = tiempo;
}

Itot = IO = 0;
for(i=0;i<(imagesize-19);i+=20){
Itot+=FirstChan[correl][i]*buffer[i]
+FirstChan[correl][i+1]*buffer[i+1]
+FirstChan[correl][i+2]*buffer[i+2]
+FirstChan[correl][i+3]*buffer[i+3]
+FirstChan[correl][i+4]*buffer[i+4]
+FirstChan[correl][i+5]*buffer[i+5]
+FirstChan[correl][i+6]*buffer[i+6]
+FirstChan[correl][i+7]*buffer[i+7]
+FirstChan[correl][i+8]*buffer[i+8]
+FirstChan[correl][i+9]*buffer[i+9]
+FirstChan[correl][i+10]*buffer[i+10]
+FirstChan[correl][i+11]*buffer[i+11]
+FirstChan[correl][i+12]*buffer[i+12]
+FirstChan[correl][i+13]*buffer[i+13]
+FirstChan[correl][i+14]*buffer[i+14]
+FirstChan[correl][i+15]*buffer[i+15]
+FirstChan[correl][i+16]*buffer[i+16]
+FirstChan[correl][i+17]*buffer[i+17]
+FirstChan[correl][i+18]*buffer[i+18]
+FirstChan[correl][i+19]*buffer[i+19];
IO += FirstChan[correl][i]
+FirstChan[correl][i+1]
+FirstChan[correl][i+2]
+FirstChan[correl][i+3]
+FirstChan[correl][i+4]
+FirstChan[correl][i+5]
+FirstChan[correl][i+6]
+FirstChan[correl][i+7]

```

```

+FirstChan[correl][i+8]
+FirstChan[correl][i+9]
+FirstChan[correl][i+10]
+FirstChan[correl][i+11]
+FirstChan[correl][i+12]
+FirstChan[correl][i+13]
+FirstChan[correl][i+14]
+FirstChan[correl][i+15]
+FirstChan[correl][i+16]
+FirstChan[correl][i+17]
+FirstChan[correl][i+18]
+FirstChan[correl][i+19];
}
Icorrel = 0.0;
Icorrel=(Itot*samples)/(I0*It);

// Guardamos la informacion en la matriz que servir para
// graficar las funciones de autocorrelacin
// de la intensidad.
int correlt = 2*correl-1;
int correll = 2*correl;

pView->Fcorrel[correlt][chan] = tiempo - TFirst[correl];
pView->Fcorrel[correll][chan] = Icorrel;
/**/
pView->m_j = TFirst[correl];
pView->m_a = tiempo;
pView->m_b = pView->Fcorrel[correlt][chan];
pView->m_c = pView->Fcorrel[correll][chan];
pView->m_d = buffer[13760];
}
}
}
//linea:
// Set the buffer to AVAILABLE after processing
Error = BiCirStatusSet(hBoard, BufStruc, CirHandle, BIAVAILABLE);
if(Error)
{
BiErrorShow(hBoard, Error);
pView->OnProcessingStop();
return 0;
}

}

// cause repaint
pView->Invalidate(FALSE);

KeepLooping++;

if(KeepLooping == NTframes+1)
pView->OnProcessingStop();
}

```

```

// Check the error stack for any errors during acquisition/processing.
// This can also be done by a separate error thread. See Circ on
// the error threads implementation.
BIRC ErNum = 1;
BFBOOL ShowError = TRUE;
BIRC rv;
while(ErNum != BI_OK)
{
// get error from the error stack.
ErNum = BiCirErrorCheck(hBoard, BufStruc);

// Display errors while the user clicks the ok button.
// If the cancel button is clicked, quit showing error
// messages, but continue looping thru errors with
// BiSeqErrorCheck to empty the error stack.
if(ErNum != BI_OK && ShowError)
{
rv = BiErrorShow(hBoard, ErNum);
if(rv == BI_CANCEL)
ShowError = FALSE;
}
}

delete_ma(FirstChan,1,0);
delete_ma(tiempos1chan,1);

pView->m_Processing = FALSE;

OutputDebugString("Exiting processing thread\n");

return 0;
}

////////////////////////////////////
// BACKGROUND THREAD
UINT CCCDDWSView::BackgroundThread(LPVOID lpdwParam)
{
CCCDDWSApp *pApp = (CCCDDWSApp*) AfxGetApp();
CCCDDWSView *pView = (CCCDDWSView*) lpdwParam;
COPCION opt;

Bd hBoard = pApp->m_hBoard;
PBIBA BufStruc = &pApp->m_BufStruc;
BIRC Error = BI_OK;
BiCirHandle CirHandle;
BFU32 KeepLooping;
BFU32 bitdepth, imagesize;
BFU32 timeout;
BFU32 luttype;

```

```

BFU16 mask;
BFU32 SkipPixel = pView->m_skipPixel;
BFU32 prevFrameCount=0;
BFU32 Numberiter = 1000;
BFU32 Niterfps = (BFU32)Numberiter/2;
BFU32 fpsprom =Numberiter-Niterfps-1;

pView->m_Processing = TRUE;

// Get camera info
BiBrdInquire(hBoard, BiCamInqBitsPerPix, &bitdepth);
BiBrdInquire(hBoard, BiCamInqFrameSize0, &imagesize);
BiBrdInquire(hBoard, BiCamInqAqTimeout, &timeout);
BiBrdInquire(hBoard, BiBrdInqLUT, &luttype);

// Alloc Buffer into memory.
new_ma(&(pView->Background),0,imagesize-1);

// Clear the Intensity buffer
for(unsigned int ind=0;ind<imagesize;ind++)
pView->Background[ind] = 0;

if(luttype == BFBrdValLUTNone)
{
if(bitdepth == 10)
mask = 0x03FF;
else if(bitdepth == 12)
mask = 0x0FFF;
}

//Preloop para determinar la intensidad por pixel de background.
pView->m_made=0;
KeepLooping = 1;
pView->m_framespsec = 0;
while(KeepLooping<=Numberiter)
{
// Wait for frame
Error = BiCirWaitDoneFrame(hBoard, BufStruc, timeout, &CirHandle);
if(Error != BI_OK)
{
// If this is an error, display it then stop acquisition
if(Error < BI_WARNINGS)
{
BiErrorShow(hBoard, Error);
}
}

// We are here because of a stop or buffers were not available,
// therefore quit worker thread.
break;
}
else

```

```

{
// count from that has been acquired
pView->m_made = CirHandle.FrameCount;

// check for missed frames
if(prevFrameCount + 1 != pView->m_made)
{
// we missed at least one frame due to an overflow or
// HW exception

// calculate how many frames where missed
pView->m_numframesmissed = pView->m_made - prevFrameCount;

// calculate the starting frame number that was missed
pView->m_missedframe = pView->m_made -
pView->m_numframesmissed;
}

// save off for next time around
prevFrameCount = pView->m_made;

// Get the time stamp
pView->m_TimeStamp = CirHandle.TimeStamp;

// Get the buffer number that the image was acquired into
pView->m_bufNumber = CirHandle.BufferNumber;

// Get the number of lines acquired
pView->m_NumLines = CirHandle.NumLinesAcquired;

BFU8 *buffer = (BFU8*)pApp->pBufferPtrs[CirHandle.BufferNumber];

if(bitdepth == 8)
{
for(unsigned int j=0;j<imagesize;j++)
{
pView->Background[j] += buffer[j];
}

if(pView->m_made>500 && pView->m_made<=600)
pView->m_framespsec += pView->m_fps;
// pView->m_j=pView->m_framespsec;
}

// Set the buffer to AVAILABLE after processing
Error = BiCirStatusSet(hBoard, BufStruc, CirHandle, BIAVAILABLE);
if(Error)
{
BiErrorShow(hBoard, Error);
pView->OnProcessingStop();
}

```

```

return 0;
}
}

// cause repaint
pView->Invalidate(FALSE);
pView->SetCurrent(pView->m_bufNumber);

KeepLooping++;
}

if(KeepLooping == 1001)
pView->OnProcessingStop();

// Check the error stack for any errors during acquisition/processing.
// This can also be done by a separate error thread. See Circ on
// the error threads implementation.
BIRC ErNum = 1;
BFBOOL ShowError = TRUE;
BIRC rv;
while(ErNum != BI_OK)
{
// get error from the error stack.
ErNum = BiCirErrorCheck(hBoard, BufStruc);

// Display errors while the user clicks the ok button.
// If the cancel button is clicked, quit showing error
// messages, but continue looping thru errors with
// BiSeqErrorCheck to empty the error stack.
if(ErNum != BI_OK && ShowError)
{
rv = BiErrorShow(hBoard, ErNum);
if(rv == BI_CANCEL)
ShowError = FALSE;
}
}

for(unsigned int i=0;i<imagesize;i++){
pView->Background[i] /= pView->m_made;
}

pView->m_framespsec /= 100;
// pView->m_j=pView->m_framespsec;
// cause repaint
pView->Invalidate(FALSE);

pView->m_Processing = FALSE;

OutputDebugString("Exiting processing thread\n");

```

```

return 0;
}

////////////////////////////////////
// SPECKLESIZE THREAD
UINT CCCDDWSView::SpecklesizeThread(LPVOID lpdwParam)
{
    CCCDDWSApp *pApp = (CCCDDWSApp*) AfxGetApp();
    CCCDDWSView *pView = (CCCDDWSView*) lpdwParam;
    COPCION opt;

    Bd hBoard = pApp->m_hBoard;
    PBIBA BufStruc = &pApp->m_BufStruc;
    BIRC Error = BI_OK;
    BiCirHandle CirHandle;
    BFU32 KeepLooping;
    BFU32 bitdepth, imagesize;
    BFU32 timeout;
    BFU32 luttype;
    BFU16 mask;
    BFU32 SkipPixel = pView->m_skipPixel;
    BFU32 prevFrameCount=0;
    BFU32 Numberiter = 1000;
    BFU32 Niterfps = (BFU32)Numberiter/2;
    BFU32 fpsprom =Numberiter-Niterfps-1;

    double Iip,Ip, I;
    int *Background = pView->Background;
    int *CircList;
    double tempdesv;

    int xmuestra = 200,
    ymuestra = 200;
    long a0;
    long b0;

    int indicexy, x0, y0;
    int pixaway, centro;
    double norm;

    pView->m_Processing = TRUE;

    // Get camera info
    BiBrdInquire(hBoard, BiCamInqBitsPerPix, &bitdepth);
    BiBrdInquire(hBoard, BiCamInqFrameSize0, &imagesize);
    BiBrdInquire(pApp->m_hBoard, BiCamInqXSize, &xsize);
    BiBrdInquire(pApp->m_hBoard, BiCamInqYSize0, &ysize);
    BiBrdInquire(hBoard, BiCamInqAqTimeout, &timeout);
    BiBrdInquire(hBoard, BiBrdInqLUT, &luttype);

    a0 = (xsize - xmuestra)/2;

```

```

b0 = (ysize - ymuestra)/2;

//Asignacin de memoria para los datos de la correlacin espacial.
new_ma(&(pView->Spatcorr1),0,paway);
new_ma(&(pView->NormInt),0,Numberiter-1);

//Asignacin de memoria para los datos de la correlacin temporal
//g2(0).
new_ma(&(pView->CeroCorr),0,Numberiter-1);

pView->CeroCorrAve = 0;

if(luttype == BFBrdValLUTNone)
{
if(bitdepth == 10)
mask = 0x03FF;
else if(bitdepth == 12)
mask = 0x0FFF;
}

//Preloop para determinar la intensidad por pixel de background.
pView->m_made=0;
KeepLooping = 1;
pView->m_framespsec = 0;
while(KeepLooping<=Numberiter)
{
// Wait for frame
Error = BiCirWaitDoneFrame(hBoard, BufStruc, timeout, &CirHandle);
if(Error != BI_OK)
{
// If this is an error, display it then stop acquisition
if(Error < BI_WARNINGS)
{
BiErrorShow(hBoard, Error);
}
}

// We are here because of a stop or buffers were not available,
// therefore quit worker thread.
break;
}
else
{
// count from that has been acquired
pView->m_made = CirHandle.FrameCount;

// check for missed frames
if(prevFrameCount + 1 != pView->m_made)
{
// we missed at least one frame due to
// an overflow or HW exception

// calculate how many frames where missed

```

```

pView->m_numframesmissed = pView->m_made - prevFrameCount;

// calculate the starting frame number that was missed
pView->m_missedframe =
    pView->m_made - pView->m_numframesmissed;
}

// save off for next time around
prevFrameCount = pView->m_made;

// Get the time stamp
pView->m_TimeStamp = CirHandle.TimeStamp;

// Get the buffer number that the image was acquired into
pView->m_bufNumber = CirHandle.BufferNumber;

// Get the number of lines acquired
pView->m_NumLines = CirHandle.NumLinesAcquired;

BFU8 *buffer = (BFU8*)pApp->pBufferPtrs[CirHandle.BufferNumber];

if(bitdepth == 8)
{
    buffer = (BFU8 *)Bufpointers[KeepLooping];

    I = 0;
    for(j=0;j<imagesize;j++)
    {
        buffer[j] -= (BFU8)Background[j];
        I += buffer[j];

        pView->CeroCorr[KeepLooping] += buffer[j]*buffer[j];
    }

    pView->NormInt[KeepLooping] = I;
    pView->CeroCorr[KeepLooping] *= imagesize;
    pView->CeroCorr[KeepLooping] /= (I*I);

    for(pixaway=0;pixaway<=paway;pixaway++){
        pView->Spatcorr[pixaway] = norm = 0.0;
        I = 0.0;
        for(y0=b0;y0<b0+ymuestra;y0++){
            for(x0=a0;x0<a0+xmuestra;x0++){
                centro = xy_to_index00(x0,y0,xsize);
                indicexy = centro + pixaway;
                I += (double)buffer[centro] * buffer[indicexy];
                norm += (double)buffer[centro];
            }
        }
        I /= (xmuestra*ymuestra);
        norm /= (xmuestra*ymuestra);
    }
}

```

```

pView->Spatcorr[pixaway] += I/(norm*norm);
}
}

// Set the buffer to AVAILABLE after processing
Error = BiCirStatusSet(hBoard, BufStruc, CirHandle,
                                BIAVAILABLE);

if(Error)
{
BiErrorShow(hBoard, Error);
pView->OnProcessingStop();
return 0;
}
}

// cause repaint
pView->Invalidate(FALSE);
pView->SetCurrent(pView->m_bufNumber);

KeepLooping++;
}

if(KeepLooping == 1001)
pView->OnProcessingStop();

// Check the error stack for any errors during acquisition/processing.
// This can also be done by a separate error thread. See Circ on
// the error threads implementation.
BIRC ErNum = 1;
BFBOOL ShowError = TRUE;
BIRC rv;
while(ErNum != BI_OK)
{
// get error from the error stack.
ErNum = BiCirErrorCheck(hBoard, BufStruc);

// Display errors while the user clicks the ok button.
// If the cancel button is clicked, quit showing error
// messages, but continue looping thru errors with
// BiSeqErrorCheck to empty the error stack.
if(ErNum != BI_OK && ShowError)
{
rv = BiErrorShow(hBoard, ErNum);
if(rv == BI_CANCEL)
ShowError = FALSE;
}
}

pView->CeroCorrAve = 0.0;
for(j=0; j<Numberiter; j++)

```

```

pView->CeroCorrAve += pView->CeroCorr[j];

pView->CeroCorrAve /= Numberiter

tempdesv = 0.0;
for(j=0;j<Numberiter;j++)
{
tempdesv += (pView->CeroCorrAve - pView->CeroCorr[j])*
(pView->CeroCorrAve - pView->CeroCorr[j]);
}

pView->CeroCorrDesv = sqrt(tempdesv / Numberiter);
pView->CeroCorrAve -= 1.0;

pView->paway = paway;

// cause repaint
pView->Invalidate(FALSE);

pView->m_Processing = FALSE;

OutputDebugString("Exiting processing thread\n");

return 0;
}

////////////////////////////////////
// SPECKLESIZE THREAD 1
UINT CCCDDWSView::Speckle1Thread(LPVOID lpdwParam)
{
CCCDDWSApp *pApp = (CCCDDWSApp*) AfxGetApp();
CCCDDWSView *pView = (CCCDDWSView*) lpdwParam;

BFU32 Numerodebuffers = pView->NumerodeBuffers;
PBIBA BufferSpeckle = &pView->BufferSpeckle;
PBFU32 *Bufpointers = pView->Bufpointers;
BFU8 *buffer;
BIRC Error = BI_OK;
BFU32 imagesize, xsize, ysize;
BFU32 i,j,k,
paway = 20,
correlaciones;

int KeepLooping;
double Iip,Ip, I;
int *Background = pView->Background;
int *CircList;
double tempdesv;

int xmuestra = 200,

```

```

ymuestra = 200;
long a0;
long b0;

int indicexy, x0, y0;
int pixaway, centro;
double norm;

//TEMPORAL
pView->m_a = Numerodebuffers;
// cause repaint
pView->Invalidate(FALSE);
//FIN TEMPORAL

pView->m_Processing = TRUE;

// Get camera info
BiBrdInquire(pApp->m_hBoard, BiCamInqXSize, &xsize);
BiBrdInquire(pApp->m_hBoard, BiCamInqYSize0, &ysize);
BiBrdInquire(pApp->m_hBoard, BiCamInqFrameSize0, &imagesize);

a0 = (xsize - xmuestra)/2;
b0 = (ysize - ymuestra)/2;

//Asignacin de memoria para los datos de la correlacin espacial.
new_ma(&(pView->Spatcorr1),0,paway);
new_ma(&(pView->NormInt),0,Numerodebuffers-1);

//Asignacin de memoria para los datos de la correlacin temporal
//g2(0).
new_ma(&(pView->CeroCorr),0,Numerodebuffers-1);

pView->CeroCorrAve = 0;

//Preloop para determinar el mejor contraste.
KeepLooping = 0;
while(KeepLooping<Numerodebuffers)
{
buffer = (BFU8 *)Bufpointers[KeepLooping];
pView->m_j = KeepLooping;

I = 0;
for(j=0;j<imagesize;j++)
{
buffer[j] -= (BFU8)Background[j];
I += buffer[j];

pView->CeroCorr[KeepLooping] += buffer[j]*buffer[j];
}
pView->m_a = pView->CeroCorr[KeepLooping];
pView->NormInt[KeepLooping] = I;
pView->m_b = pView->NormInt[KeepLooping];

```

```

pView->CeroCorr[KeepLooping] *= imagesize;
pView->CeroCorr[KeepLooping] /= (I*I);

for(pixaway=0;pixaway<=paway;pixaway++){
pView->Spatcorr[pixaway] = norm = 0.0;
I = 0.0;
for(y0=b0;y0<b0+ymuestra;y0++){
for(x0=a0;x0<a0+xmuestra;x0++){
centro = xy_to_index00(x0,y0,xsize);
indicexy = centro + pixaway;
I += (double)buffer[centro] * buffer[indicexy];
norm += (double)buffer[centro];
}
}
I /= (xmuestra*ymuestra);
norm /= (xmuestra*ymuestra);
pView->Spatcorr[pixaway] = I/(norm*norm);
}
//TEMPORAL
// goto line_exit;
//FIN TEMPORAL

// cause repaint
pView->Invalidate(FALSE);

KeepLooping++;
}

pView->CeroCorrAve = 0.0;
for(j=0;j<Numerodebuffers;j++)
pView->CeroCorrAve += pView->CeroCorr[j];

pView->CeroCorrAve /= Numerodebuffers;

tempdesv = 0.0;
for(j=0;j<Numerodebuffers;j++)
{
tempdesv += (pView->CeroCorrAve - pView->CeroCorr[j])*
(pView->CeroCorrAve - pView->CeroCorr[j]);
}

pView->CeroCorrDesv = sqrt(tempdesv / Numerodebuffers);
pView->CeroCorrAve -= 1.0;

pView->paway = paway;

// cause repaint
pView->Invalidate(FALSE);
//line_exit:
// Clean things up

```

```

Error = BiSeqCleanUp(pApp->m_hBoard, &(pView->BufferSpeckle));
if(Error != BI_OK)
BiErrorShow(pApp->m_hBoard,Error);

//Clear memory for buffer.
BiBufferFree(pApp->m_hBoard, &(pView->BufferSpeckle));

//Reload Circular Setup.
Error = BiCircAqSetup(pApp->m_hBoard, &(pApp->m_BufStruc),
                    CirErIgnore, BiAqEngJ);

if(Error)
{
BiErrorShow(pApp->m_hBoard,Error);
pApp->m_BrdIsSetup = FALSE;
return 0;
}
else
{
pApp->m_BrdIsSetup = TRUE;
}

pView->m_Processing = FALSE;

OutputDebugString("Exiting processing thread\n");

return 0;
}

////////////////////////////////////
//PREVIEW THREAD

UINT CCCDDWSView::PreviewThread(LPVOID lpdwParam)
{
CCCDDWSApp *pApp = (CCCDDWSApp*) AfxGetApp();
CCCDDWSView *pView = (CCCDDWSView*) lpdwParam;

Bd hBoard = pApp->m_hBoard;
PBIBA BufStruc = &pApp->m_BufStruc;
BIRC Error = BI_OK;
BiCirHandle CirHandle;
BOOL KeepLooping;
BFU32 bitdepth, imagesize;
BFU32 timeout;
BFU32 luttype;
BFU16 mask;
BFU32 prevFrameCount=0;

pView->m_Processing = TRUE;

// Get camera info

```

```

BiBrdInquire(hBoard, BiCamInqBitsPerPix, &bitdepth);
BiBrdInquire(hBoard, BiCamInqFrameSize0, &imagesize);
BiBrdInquire(hBoard, BiCamInqAqTimeout, &timeout);
BiBrdInquire(hBoard, BiBrdInqLUT, &luttype);

if(luttype == BFBrdVallUTNone)
{
if(bitdepth == 10)
mask = 0x03FF;
else if(bitdepth == 12)
mask = 0x0FFF;
}

//Preloop para determinar la intensidad por pixel de background.
pView->m_made = 0;
KeepLooping = TRUE;
while(KeepLooping)
{
// Wait for frame
Error = BiCirWaitDoneFrame(hBoard, BufStruc, timeout, &CirHandle);
if(Error != BI_OK)
{
// If this is an error, display it then stop acquisition
if(Error < BI_WARNINGS)
{
BiErrorShow(hBoard, Error);
}
}

// We are here because of a stop or buffers were not available,
// therefore quit worker thread.
KeepLooping = FALSE;
break;
}
else
{
// count from that has been acquired
pView->m_made = CirHandle.FrameCount;

// check for missed frames
if(prevFrameCount + 1 != pView->m_made)
{
// we missed at least one frame due to an
// overflow or HW exception

// calculate how many frames where missed
pView->m_numframesmissed = pView->m_made - prevFrameCount;

// calculate the starting frame number that was missed
pView->m_missedframe =
pView->m_made - pView->m_numframesmissed;
}
}

// save off for next time around

```

```

prevFrameCount = pView->m_made;

// Get the time stamp
pView->m_TimeStamp = CirHandle.TimeStamp;

// Get the buffer number that the image was acquired into
pView->m_bufNumber = CirHandle.BufferNumber;

// Get the number of lines acquired
pView->m_NumLines = CirHandle.NumLinesAcquired;

// Set the buffer to AVAILABLE after processing
Error = BiCirStatusSet(hBoard, BufStruc, CirHandle, BIAVAILABLE);
if(Error)
{
BiErrorShow(hBoard, Error);
pView->OnProcessingStop();
return 0;
}
}

// cause repaint
pView->Invalidate(FALSE);
pView->SetCurrent(pView->m_bufNumber);
}

// Check the error stack for any errors during acquisition/processing.
// This can also be done by a separate error thread. See Circ on
// the error threads implementation.
BIRC ErNum = 1;
BFBOOL ShowError = TRUE;
BIRC rv;
while(ErNum != BI_OK)
{
// get error from the error stack.
ErNum = BiCirErrorCheck(hBoard, BufStruc);

// Display errors while the user clicks the ok button.
// If the cancel button is clicked, quit showing error
// messages, but continue looping thru errors with
// BiSeqErrorCheck to empty the error stack.
if(ErNum != BI_OK && ShowError)
{
rv = BiErrorShow(hBoard, ErNum);
if(rv == BI_CANCEL)
ShowError = FALSE;
}
}

pView->m_Processing = FALSE;

OutputDebugString("Exiting processing thread\n");

```

```
return 0;
}

void CCCDDWSView::OnTimer(UINT nIDEvent)
{
m_fps = (float)(m_made - m_frames);

m_frames = m_made;

CScrollView::OnTimer(nIDEvent);
}

void CCCDDWSView::OnDestroy()
{
DWORD exitCode;

if(m_Processing)
OnProcessingStop();

// wait for thread to end only if the thread was started.
if(ProcessThrdPtr != NULL)
{
// wait for thread to end
while(::GetExitCodeThread(ProcessThrdPtr->m_hThread, &exitCode) &&
exitCode == STILL_ACTIVE)
{
Sleep(10);
}
}

CScrollView::OnDestroy();
}

unsigned long **CCCDDWSView::canales
(int NBase,int numfunc,long Ttotal,double fps)
// Crea la matriz con el nmero de adquisicin para cada canal de cada funcin
// de correlacin.
{
COPCION opt;

unsigned long **A;
int ncanales;
int Totimages = (int)(Ttotal * fps);
int nimagen=0, canal = 0;

while(nimagen<=Totimages){
canal++;
nimagen = Framenumber(canal,numfunc,NBase);
```

```

}

ncanales = canal-1;

new_ma(&A,1,numfunc,1,ncanales);

for(int correl=1;correl<=numfunc;correl++){
for(int chan=1;chan<=ncanales;chan++){
A[correl][chan] = Framenumber(chan,correl,NBase);
}
}
m_ncanales = ncanales;
return A;
}

int CCCDDWSView::Framenumber(int channel,int correl, int Nbase)
//Esta funcin encuentra el numero de adquisicin que corresponde al
//canal i-simo de la correlacin j-sima para una base de N correlaciones
//lineales.
//Devuelve n[channel][correl]= nmero de adquisicin.
{

// cout <<"canal = " <<channel <<"\n";
// cout <<"correlacion = " <<correl <<"\n";
int n;

int primer_canal;
int suma = 0;
for(int i=1;i<=correl;i++)
suma += i;
primer_canal = suma + (correl - 1)*(Nbase - 1);
// cout <<"primer canal = " <<primer_canal <<"\n";

if(channel<1) {
// AfxMessageBox("El canal debe ser un nmero natural");
return 0;
}
else if(channel<=Nbase)
{
n = primer_canal + channel - 1;
}
else if(channel==Nbase+1)
n = primer_canal + Nbase + correl - 1;
else
{
int suma2 = 0;
for(int j = Nbase+2; j<=channel;j++)
suma2 += j;
n = primer_canal + suma2 + (channel - Nbase - 1)*
(correl - 2) + Nbase + correl - 1;
}
}

```

```

return n;
}

void CCCDDWSView::OnGuardar()
{
Cguardar guardar;
int correl, chan;
if(guardar.DoModal()==IDOK){
CString nombreruta = guardar.m_ruta +
                        guardar.m_nombre_archivo;
int length = nombreruta.GetLength();
LPTSTR p = nombreruta.GetBuffer( length );
char *arch = (char *)p;
FILE *archiv = check_filename(arch,"a");
if(archiv==0){
AfxMessageBox("Could not SAVE data\n");
return;
}
fprintf(archiv, "TIEMPO CORRELACION\n\n");
for(correl=1;correl<=opt_numfunc;correl++){
for(chan=1;chan<=m_ncanales;chan++){
if(Fcorrel[2*correl][chan]<1){
double function = (-1)*(Fcorrel[2*correl][chan]-1);
fprintf(archiv, " %0.3f %0.6f\n",
Fcorrel[2*correl-1][chan],0);//function);
}
else
fprintf(archiv, " %0.3f %0.6f\n",
Fcorrel[2*correl-1][chan],
(Fcorrel[2*correl][chan]-1));
fprintf(archiv, "\n");
}

fclose(archiv);
}// TODO: Add your command handler code here

}

int CCCDDWSView::pixel_in_circle(long pixel,long center,
                                long pixaway,unsigned int xsize)
{
double x0,y0,x,y,r,r2;
int a,b,a0,b0;
index_to_xy00(center,&a0,&b0,xsize);
index_to_xy00(pixel,&a,&b, xsize);

x0 = (double)a0;
y0 = (double)b0;
x = (double)a;
y = (double)b;

r2 = (x-x0)*(x-x0) + (y-y0)*(y-y0);

```

```

r=sqrt(r2);

if(r>((double)pixaway - 0.5) && r<((double)pixaway + 0.5))
return 1;
else
return 0;
}

int **CCCDDWSView::count_pixcircle(int maxpixaway, unsigned int xsize,
    unsigned int ysize,unsigned long imagesize)
{
int **A;
long x,y;
unsigned int center;
int a0,b0,
pixel;
int pix_n,
numpixels,
pixaway;

new_ma(&A,0,maxpixaway,0,imagesize-1);

pixaway = 0;
while(pixaway <= maxpixaway){
for(center=0;center<=imagesize-1;center++){
index_to_xy00(center,&a0,&b0,xsize);
numpixels = 0;
for(x=(a0-pixaway);x<=(a0+pixaway);x++){
for(y=(b0-pixaway);y<=(b0+pixaway);y++){
if(x>=0 && x<xsize && y>=0 && y<ysize)
{
pixel = xy_to_index00(x,y,xsize);
if(pixel_in_circle(pixel,center,pixaway,xsize))
numpixels++;
}
}
}
A[pixaway][center] = numpixels;
}
pixaway++;
}
return A;
}

int **CCCDDWSView::count_pixels_in_circle(long center,
    int pixaway, unsigned int xsize,
    unsigned int ysize,unsigned long imagesize)
{
int *A;
typedef vector<int> NAMEVECTOR;
NAMEVECTOR vector;
NAMEVECTOR::iterator theIterator;

```

```

long x,y;
int a0,b0,
pixel;
int i,
numpixels = 0;

index_to_xy00(center,&a0,&b0,xsize);

for(x=(a0-pixaway);x<=(a0+pixaway);x++){
for(y=(b0-pixaway);y<=(b0+pixaway);y++){
if(x>=0 && x<xsize && y>=0 && y<ysize)
{
pixel = xy_to_index00(x,y,xsize);
if(pixel_in_circle(pixel,center,pixaway,xsize))
{
vector.push_back(pixel);
numpixels++;
}
}
}
}

new_ma(&A,0,numpixels);
A[0] = numpixels;

i = 1;
for (theIterator = vector.begin(); theIterator != vector.end();
theIterator++)
{
A[i] = *theIterator;
i++;
}

return A;
}

void CCCDDWSView::OnGuardarSpeckle()
{
Cguardar guardar;
unsigned int pdist;
if(guardar.DoModal()==IDOK){
if(guardar.m_nombre_archivo == _T(""))
{
AfxMessageBox("You must type a valid name\n",
MB_OK|MB_ICONINFORMATION);
return;
}
}

CString nombreruta = guardar.m_ruta + guardar.m_nombre_archivo;
int length = nombreruta.GetLength();
LPTSTR p = nombreruta.GetBuffer( length );
char *arch = (char *)p;
FILE *archiv = check_filename(arch,"a");

```

```

if(archiv==0){
AfxMessageBox("Could not SAVE data\n");
return;
}
fprintf(archiv, "INTERCEPT\n\n");
fprintf(archiv, "g2(0) %0.6f\n",CeroCorrAve);
fprintf(archiv, "Dg2(0) %0.6f\n\n", CeroCorrDesv);
fprintf(archiv, "Correlacion Espacial\n\n");
fprintf(archiv, "    p C(p)\n\n");
for(pdist = 0;pdist<=paway;pdist++){
fprintf(archiv, " %d %0.6f\n",pdist,Spatcorr[pdist]);
}
fprintf(archiv, "\n\n\n");
fclose(archiv);
}

FILE *check_filename(char *fname, char *mode)
// opens fname as specified by mode.
//If fname can't be open, prompts for a new
// filename. Returns a pointer to the stream associated to fname.
{
FILE *file_open;

if ( (file_open=fopen(fname,mode))==NULL ) {
AfxMessageBox("Error in opening file\n");
return 0;
}
return file_open;
}

int new_ma(BFTickRec **p,long lr,long hr)
//allocates a char array with row index lr..hr.
{
*p = new BFTickRec[hr-lr+1];
if (!*p) {return 1;}
else {*p -= lr; return 0;}
}

void index_to_xy00(int i,int *x,int *y,long xsize)
//converts a pixel index (assuming that image data are stored as
//image[0..xsize*ysize-1]) into a pair of pixel coordinates (x,y)
//(assuming that top left corner pixel coordinates are (1,1))
{
//
*x = i%xsize;
// *x = (i+1)%xsize;
*y = i/xsize;
return;
}

int xy_to_index00(int x,int y, int xsize)

```

```
//converts a pair of pixel coordinates (x,y)
//(assuming that top left corner pixel coordinates are (0,0))
//into a pixel index (assuming that image data are stored as
//image[0..xsize*yssize-1])
{
int i = xsize*y + x;
return i;
}
```


Bibliografía

- [1] J. L. Zakin, Y. Zhang, and W. Ge. Drag reduction by surfactant giant micelles. In R. Zana and E. W. Kaler, editors, *Giant Micelles: Properties and applications*, volume 140 of *Surfactant Science Series*, chapter 16, pages 473–492. CRC Press, 2007.
- [2] W. J. Kim and S. Yang. Preparation of mesoporous materials from the flow-induced microstructure in aqueous surfactant solutions. *Chem. Mater.*, 12(10):3227–3235, 2000.
- [3] L. Nicolas-Morgantini. Giant micelles and shampoos. In R. Zana and E. W. Kaler, editors, *Giant Micelles: Properties and applications*, volume 140 of *Surfactant Science Series*, chapter 17, pages 493–514. CRC Press, 2007.
- [4] S. Ezrahi, E. Tuval, A. Asrin, and N. Garti. Daily applications of systems with wormlike micelles. In R. Zana and E. W. Kaler, editors, *Giant Micelles: Properties and applications*, volume 140 of *Surfactant Science Series*, chapter 18, pages 515–544. CRC Press, 2007.
- [5] T. Shikata, H. Hirata, and T. Kotaka. Micelle formation of detergent molecules in aqueous media: viscoelastic properties of aqueous cetyltrimethylammonium bromide solutions. *Langmuir*, 3(6):1081–1086, 1987.
- [6] T. Shikata, S. J. Dahman, and D. S. Pearson. Rheo-optical behavior of wormlike micelles. *Langmuir*, 10(10):3470–3476, 1994.
- [7] J. F. Berret. Rheology of wormlike micelles: equilibrium properties and shear banding transitions. In R. G. Weiss and P. Terech, editors, *Molecular Gels. Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks*, page 663. Springer, The Netherlands (Kluwer Academic Pub), 2006.
- [8] L. M. Walker. Rheology and structure of worm-like micelles. *Curr. Opinion Coll. Interface Sci.*, 6(5-6):451–456, 2001.

- [9] M. E. Cates. Reptation of living polymers: dynamics of entangled polymers in the presence of reversible chain-scission reactions. *Macromolecules*, 20(9):2289–2296, 1987.
- [10] M. E. Cates and S. J. Candau. Statics and dynamics of worm-like surfactant micelles. *J. Phys.: Cond. Matter*, 2(33):6869–6892, 1990.
- [11] F. C. MacKintosh and C. F. Schmidt. Microrheology. *Curr. Opin. Colloid. Interface Sci.*, 4(4):300–307, 1999.
- [12] T. Gisler and D. A. Weitz. Tracer microrheology in complex fluids. *Curr. Opin. Colloid. Interface Sci.*, 3:586, 1998.
- [13] A. Mukhopadhyay and S. Granick. Micro and nanorheology. *Curr. Opin. Colloid. Interface Sci.*, 6(5-6):423–429, 2001.
- [14] D. T. Chen, E. R. Weeks, J. C. Crocker, M. F. Islam, R. Verna, J. Gruber, A. J. Levine, T. C. Lubensky, and A. G. Yodh. Rheological microscopy: local mechanical properties from microrheology. *Phys. Rev. Lett.*, 90(10):108301, 2003.
- [15] G. Maret and P. E. Wolf. Multiple light scattering from disordered media. the effect of brownian motion of scatterers. *Z. Phys. B*, 65:409–413, 1987.
- [16] D. J. Pine, D. A. Weitz, P. M. Chaikin, and E. Herbolzheimer. Diffusing wave spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 60(12):1134–1137, 1988.
- [17] N. Menon and D. J. Durian. Diffusing-wave spectroscopy of dynamics in a three-dimensional granular flow. *Science*, 275(5308):1920–1922, 1997.
- [18] A. J. Breugem, F. Bouchama, and G. J. M. Koper. Diffusing wave spectroscopy: a novel rheological method for drying paint films. *Surf. Coat. Int. B: Coat. Trans.*, 88(2):135–138, 2005.
- [19] I. V. Meglinski. Diffusing wave spectroscopy and its application for monitoring of skin blood microcirculation. In V. V. Tuchin, editor, *Saratov Fall Meeting 2002: Optical Technologies in Biophysics and Medicine IV*, volume 5068, pages 163–169. Proceedings of SPIE, 2003.
- [20] F. Jaillon, J. Li, G. Dietsche, T. Elbert, and T. Gisler. Activity of the human visual cortex measured non-invasively by diffusing-wave spectroscopy. *Opt. Express*, 15(11):6643–6650, 2007.

- [21] J. Li, G. Dietsche, D. Iftime, S. E. Skipetrov, G. Maret, T. Elbert, B. Rockstroh, and T. Gisler. Noninvasive detection of functional brain activity with near-infrared diffusing-wave spectroscopy. *J. Biomed Opt.*, 10(4):44002, 2005.
- [22] R. Hohler, S. Cohen-Addad, and H. Hoballah. Periodic nonlinear bubble motion in aqueous foam under oscillating shear strain. *Phys. Rev. Lett.*, 79(6):1154–1157, 1997.
- [23] S. Cohen-Addad and R. Hohler. Bubble dynamics relaxation in aqueous foam probed by multispeckle diffusing-wave spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 86(20):4700–4703, 2001.
- [24] S. Romer, F. Scheffold, and P. Schurtenberger. Sol-gel transitions of concentrated colloidal suspensions. *Phys. Rev. Lett.*, 85(23):4980–4983, 2000.
- [25] T. Gisler and D. A. Weitz. Scaling of the microrheology of semidilute f-actin solutions. *Phys. Rev. Lett.*, 82(7):1606–1609, 1999.
- [26] A. Palmer, T. G. Mason, J. Xu, S. C. Kuo, and D. Wirtz. Diffusing wave spectroscopy microrheology of actin filament networks. *Biophys. J.*, 76(2):1063–1071, 1999.
- [27] T. G. Mason, T. Gisler, K. Kroy, E. Frey, and D. A. Weitz. Rheology of f-actin solutions determined from thermally driven tracer motion. *J. Rheol.*, 44(4):917–928, 2000.
- [28] J. H. van Zanten and K. P. Rufenner. Brownian motion in a single relaxation time maxwell fluid. *Phys. Rev. E*, 62(4):5389–5396, 2000.
- [29] F. Cardinaux, L. Cipelletti, F. Scheffold, and P. Schurtenberger. Microrheology of giant-micelle solutions. *Europhys. Lett.*, 57(5):738–744, 2002.
- [30] M. Bellour, M. Skouri, J-P. Munch, and P. Hebraud. Brownian motion of particles embedded in a solution of giant micelles. *Eur. Phys. J. E*, 8:431–436, 2002.
- [31] N. Willenbacher, C. Oelschlaeger, M. Schopferer, P. Fischer, F. Cardinaux, and F. Scheffold. Broad bandwidth optical and mechanical rheometry of wormlike micelle solutions. *Phys. Rev. Lett.*, 99:068302, 2007.

- [32] D. A. Weitz and D. J. Pine. Diffusing wave spectroscopy. In W. Brown, editor, *Dynamic Light Scattering: The Method and Some Applications*, chapter 16, pages 652–720. Ed. Oxford University Press: New York, 1993.
- [33] P. D. Kaplan, M. H. Kao, A. G. Yodh, and D. J. Pine. Geometric constraints for the design of diffusing-wave spectroscopy experiments. *App. Op.*, 32(21):3828, 1993.
- [34] L. F. Rojas-Ochoa, S. Romer, F. Scheffold, and P. Schurtenberger. Diffusing wave spectroscopy and small-angle neutron scattering from concentrated colloidal suspensions. *Phys. Rev. E*, 65:051403, 2002.
- [35] L.F. Rojas-Ochoa, D. Lacoste, R. Lenke, P. Schurtenberger, and F. Scheffold. Depolarization of backscattered linearly polarized light. *J. Opt. Soc. Am. A*, 21(9):1799–1804, 2004.
- [36] F. Scheffold. Particle sizing with diffusing wave spectroscopy. *J. Dispersion Sci. and Technol.*, 23(5):591–599, 2002.
- [37] A. Lagendijk, R. Vreeker, and P. de Vries. Influence of internal reflection on diffusive transport in strongly scattering media. *Phys. Let. A*, 136(1-2):81–88, 1989.
- [38] E. Akkermans and G. Montambaux. Mesoscopic physics of photons. *J. Opt. Soc. Am. B*, 21(1):101–112, 2004.
- [39] L. Wang and S. L. Jacques. Use of a laser beam with an oblique angle of incidence to measure the reduced scattering coefficient of a turbid medium. *App. Op.*, 34(13):2362–2366, 1995.
- [40] R. Nagarajan. Molecular thermodynamics of giant micelles. In R. Zana and E. W. Kaler, editors, *Giant Micelles: Properties and applications*, volume 140 of *Surfactant Science Series*, chapter 1, pages 1–40. CRC Press, 2007.
- [41] S. May and A. Ben-Shaul. Molecular theory of the sphere-to-rod transition and the second cmc in aqueous micellar solutions. *J. Phys. Chem. B*, 105(3):630–640, 2001.
- [42] D. Danino, A. Bernheim-Groswasser, and Y. Talmon. Digital cryogenic transmission electron microscopy: an advanced tool for direct imaging of complex fluids. *Colloids Surf. A: Physicochem Eng. Asp.*, 183-185:113–122, 2001.
- [43] S. Ezrahi, E. Tuval, and A. Aserin. Properties, main applications and perspectives of worm micelles. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 128(130):77–102, 2006.

- [44] R. D. Koehler, S. R. Raghavan, and E. W. Kaler. Microstructure and dynamics of wormlike micellar solutions formed by mixing cationic and anionic surfactants. *J. Phys. Chem. B*, 104:11035, 2004.
- [45] F. B. Bombelli, D. Berti, U. Keiderling, and P. Baglioni. Giant polymerlike micelles formed by nucleoside-functionalized lipids. *J. Phys. Chem. B*, 106:11613–11621, 2002.
- [46] R. Granek and M. E. Cates. Stress relaxation in living polymers: results from a poisson renewal model. *J. Chem. Phys.*, 96(6):4758, 1992.
- [47] A. Brûlet, F. Boué, and J. P. Cotton. About the experimental determination of the persistence length of wormlike chains of polystyrene. *J. Phys. II France*, 6(6):885–891, 1996.
- [48] J. S. Pedersen and P. Schurtenberger. Scattering functions of semiflexible polymers with and without excluded volume effects. *Macromolecules*, 29(23):7602–7612, 1996.
- [49] H. Hoffmann and W. Ulbricht. Viscoelastic surfactant solutions. In K. Esumi and M. Ueno, editors, *Structure-Performance relationships in surfactants*, Surfactant Science Series, pages 285–323. New York: Marcel Dekker, Inc., 1997.
- [50] C. Macosko. *Rheology: Principles, Measurements, and Applications*. Wiley-VCH, New York, 1994.
- [51] T. Shikata, H. Hirata, E. Takatori, and T. Kotaka. Nonlinear viscoelastic behavior of aqueous detergent solutions. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 28(2):171–182, 1988.
- [52] T. Shikata and T. Kotaka. Entanglement network of thread-like micelles of a cationic detergent. *J. Non-Crystalline Sol.*, 131-133(2):831–835, 1991.
- [53] M. E. Cates. Stress relaxation and chemical kinetics in pairwise associating polymers. *Macromolecules*, 21(1):256–259, 1988.
- [54] S. Hofmann, A. Rauscher, and H. Hoffmann. Shear induced micellar structures. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 95:153–164, 1991.
- [55] H. Rehage and H. J. Hoffmann. Rheological properties of viscoelastic surfactant systems. *Phys. Chem.*, 92(16):4712–4719, 1988.
- [56] H. Rehage and H. J. Hoffmann. Viscoelastic surfactant solutions: model systems for rheological research. *Mol. Phys.*, 74(16):933–973, 1991.

- [57] W. M. Gelbart, A. Ben-Shaul, and D. Roux. *Micelles, Membranes, Microemulsions and Monolayers*. Springer, New York, 1994.
- [58] F. Lequeux and S. J. Candau. Dynamical properties of wormlike micelles: deviations from the classical picture. In C. A. Herb, editor, *Structure and Flow in Surfactant Solutions*, ACS Symposium Series 578. American Chemical Society, 1994.
- [59] S. J. Candau and R. Odab. Linear viscoelasticity of salt-free wormlike micellar solutions. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, 183-185:5–14, 2001.
- [60] J. Yang. Viscoelastic wormlike micelles and their applications. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 7:276–281, 2002.
- [61] T. Inoue, Y. Inoue, and H. Watanabe. Nonlinear rheology of ctab/nasal aqueous solutions: finite extensibility of a network of wormlike micelles. *Langmuir*, 21:1201–1208, 2005.
- [62] R. G. Larson. *The Structure and Rheology of Complex Fluids*. Oxford University Press, Inc., New York, 198 Madison Avenue, New York, New York 10016, 1999.
- [63] M. Doi and S. F. Edwards. *The Theory of Polymer Dynamics*. Clarendon Press: Oxford, primera edición, 1986.
- [64] M. L. Gardel, M. T. Valentine, and D. A. Weitz. Microrheology. In K. S. Breuer, editor, *Microscale Diagnostic Techniques*, pages 1–50. Springer Verlag, 2005.
- [65] W. T. Coffey, Y. P. Kalmykov, and J. T. Waldron. *The Langevin Equation: With Applications in Physics, Chemistry and Electrical Engineering*, volume 10 of *Series on Contemporary Chemical Physics*. World Scientific, 1996.
- [66] T. G. Mason and D. A. Weitz. Optical measurements of frequency-dependent linear viscoelastic moduli of complex fluids. *Phys. Rev. E*, 74(7):1250–1253, 1995.
- [67] P. N. Segrè and P. N. Pusey. Multiple-scattering suppression in dilute and concentrated colloidal dispersions. *Il Nuovo Cimento D*, 16(8):1181–1191, 1994.
- [68] P. N. Segrè, W. Van Megen, P. N. Pusey, K. Schätzel, and W. Peters. Two-colour dynamic light scattering. *J. Mod. Opt.*, 42(9):1929–1952, 1995.
- [69] G. Petekidis, J. Gapinski, P. Seymour, J. S. van Duijneveldt, D. Vlassopoulos, and G. Fytas. Dynamics of core-shell particles in concentrated suspensions. *Phys. Rev. E*, 69:042401, 2004.

- [70] C. Urban and P. Schurtenberger. Characterization of turbid colloidal suspensions using light scattering techniques combined with cross-correlation methods. *J. Colloid Interface Sci.*, 207(1):150–158, 1998.
- [71] L. F. Rojas, C. Urban, P. Schurtenberger, T. Gisler, and H. H. von Grünberg. Reappearance of structure in colloidal suspensions. *Europhys. Lett.*, 60(5):802–808, 2002.
- [72] L. F. Rojas, R. Vavrin, C. Urban, J. Kohlbrecher, A. Stradner, F. Scheffold, and P. Schurtenberger. Particle dynamics in concentrated colloidal suspensions. *Faraday Discuss.*, 123:385–400, 2003.
- [73] B. Chu. *Laser Light Scattering: Basic Principles and Practice*. Academic Press Inc, 2 edition, 1991.
- [74] H. Carslaw and J. C. Jaeger. *Conduction of Heat in Solids*. Clarendon Press, Oxford, 1990.
- [75] F. C. MacKintosh and S. John. Diffusing-wave spectroscopy and multiple scattering of light in correlated random media. *Phys. Rev. B*, 40(4):2383–2406, 1989.
- [76] S. Fraden and G. Maret. Multiple light scattering from concentrated, interacting suspensions. *Phys. Rev. Lett.*, 65(4):512–515, 1990.
- [77] L. F. Rojas-Ochoa, J. M. Mendez-Alcaraz, J. J. Sáenz, P. Schurtenberger, and F. Scheffold. Photonic properties of strongly correlated colloidal liquids. *Phys. Rev. Lett.*, 93(7):073903, 2004.
- [78] S. Mitani, K. Sakai, and K. Takagi. Dependence of transport mean free path on size of scatterer. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39(1):146–149, 2000.
- [79] N. Garcia, A. Z. Genack, and A. A. Lisyansky. Measurement of the transport mean free path of diffusing photons. *Phys. Rev. B*, 46(22):14475–14479, 1992.
- [80] S. Glasstone and M. C. Edlund. *The Elements of Nuclear Reactor Theory*. D. Van Nostrand Company, Inc., New York, 1952.
- [81] J. W. Pickering, C. J. M. Moes, H. J. C. M. Sterenborg, S. A. Prahl, and M. J. C. van Gemert. Two integrating spheres with an intervening scattering sample. *J. Opt. Soc. Am. A*, 9(4):621–631, 1992.

- [82] J. W. Pickering, S. A. Prahl, N. van Wieringen, J. F. Beek, H. J. C. M. Sterenborg, and M. J. C. van Gemert. Double-integrating-sphere system for measuring the optical properties of tissue. *App. Op.*, 32(4):399–410, 1993.
- [83] V. Viasnoff, F. Lequeux, and D. Pine. Multispeckle diffusing-wave spectroscopy: a tool to study slow relaxation and time-dependent dynamics. *Rev. Sci. Instrum.*, 73(6):2336–2344, 2002.
- [84] R. Pecora. *Dynamic Light Scattering: Applications of Photon Correlation Spectroscopy*. Plenum Press, New York and London, 1985.
- [85] A. Ishimaru. *Wave Propagation and Scattering in Random Media*. Academic Press, New York, 1978.
- [86] H. C. van de Hulst. *Light Scattering by Small Particles*. Dover, New York, 1981.
- [87] G. K. Batchelor. Brownian diffusion of particles with hydrodynamic interaction flow field. *J. Fluid Mech.*, 74(1):1–29, 1976.
- [88] M. L. Sheely. Glycerol viscosity tables. *Ind. Eng. Chem.*, 24(9):1060–1064, 1932.
- [89] H. Azzouzi, J. P. Decruppe, S. Lerouge, and O. Greffier. Temporal oscillations of the shear stress and scattered light in a shear-banding-shear-thickening micellar solution. *Eur. Phys. J. E*, 17(4):507–514, 2005.
- [90] R. Gamez-Corrales. Comunicacion personal.
- [91] F. Kern, R. Zana, and S. J. Candau. Rheological properties of semidilute and concentrated aqueous solutions of cetyltrimethylammonium chloride in the presence of sodium salicylate and sodium chloride. *Langmuir*, 7(7):1344–1351, 1991.
- [92] P. G. de Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, Ithaca, primera edition, 1979.
- [93] W. Jiang, J. Huang, Y. Wang, and M. Laradji. Hydrodynamic interaction in polymer solutions simulated with dissipative particle dynamics. *J. Chem. Phys.*, 126(4):044901, 2007.
- [94] W. J. Briels, P. Mulder, and W. K. den Otter. Simulations of elementary processes in entangled wormlike micelles under tension: a kinetic pathway to y-junctions and shear induced structures. *J. Phys: Condens. Matter*, 16(38):S3965, 2004.

-
- [95] F. Nettesheim and N. J. Wagner. Fast dynamics of wormlike micellar solutions. *Langmuir*, 23(10):5267–5269, 2007.
- [96] M. S. Wertheim. Exact solution of the percus-yevick integral equation for hard spheres. *Phys. Rev. Lett.*, 10(8):321–323, 1963.