



INSTITUTO DE
TECNOLOGIA

PROF. JORGE A. SABATO

UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN

COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA

MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES

DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN DE SUSTANCIAS LÍQUIDAS

Sergio Gabriel Molinaro

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
“Prof. Jorge A. Sabato”

Determinación del Índice de Refracción de Sustancias
Líquidas (*)

por Ing. Sergio Gabriel Molinaro

Director
Dra. Elsa N. Hogert
Lic. M. F. Ruiz Gale

(*) Tesis para optar al título de *Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales*

República Argentina

2005

Introducción	1
Capítulo I : Estudio de Métodos para determinar el índice de refracción de líquidos	3
Métodos del Ángulo Límite	3
Refractómetro de Pulfrich	3
Refractómetro de Abbe	4
Métodos de Desviación	5
Refractómetro de Prisma Diferencial	5
Refractómetro de Murty y Shukla	5
Refractómetro de Yunus y Rahman	6
Métodos Interferométricos	8
Refractómetro de Angelis, De Nicola, Ferraro, Finizio y Pierattini	8
Otro Método	9
Capítulo 2 : Teoría	10
El campo electromagnético	10
Ecuaciones de Maxwell	10
El Tratamiento Electromagnético	12
Ondas en una interfase	12
Reflexión total interna	16
Teoría del Método	17
Método de medición de la desviación del haz	19
Técnica del Centroide	19
Técnica de la Figura de Speckle	21
Capítulo 3 : Mediciones	25
Técnica del Centroide	25
Dispositivo Experimental	25
Mediciones y Resultados	26
Técnica de la Figura de Speckle	27
Dispositivo Experimental	27
Mediciones y Resultados	28
Capítulo 4 : Calibración del Sistema	35
Determinación del Tamaño de Pixel de la CCD	35
Técnica del Centroide	35
Técnica de la Figura de Speckle	37
Determinación de la distancia entre las paredes de la cubeta, d	38
Características de los Difusores	40

Capítulo 5	41
Usos y Aplicaciones	41
Conclusiones	43
Apéndice A	46
Apéndice B	48
Técnica del Centroide	48
Técnica de la Figura de Speckle	50
Apéndice C	54
Apéndice D	57
Discusión de Errores	57
I-Error en n debido al error en el ángulo de incidencia	57
II-Error en n debido al error en el desplazamiento	59
Error en el desplazamiento calculado por la Técnica del Centroide	60
Error en el desplazamiento calculado por la Técnica de la Figura de Speckle	64
III- Error en n debido al error en la distancia entre las paredes de la celda	68
Medición del Tamaño de Pixel de la Cámara CCD	70
Usando la Técnica del Centroide	71
Usando la Técnica de la Figura de Speckle	72
Bibliografía	74
Agradecimientos	76

Introducción

El índice de refracción n es una propiedad óptica básica de los materiales. Su determinación con una alta precisión es vital para el análisis de muchos fenómenos físicos y químicos por lo que los métodos para su determinación son muy solicitados en la industria.

Existen diferentes métodos ópticos para conocer el índice de refracción de un líquido, los más característicos son:

- Método de ángulo límite ⁽¹⁾: se basa en el principio de reflexión total interna entre dos medios, donde uno es el líquido que se quiere medir y el otro es un medio conocido. Se incide con un haz convergente focalizado en la interfase, de esta manera el cono de luz atraviesa el límite de los dos medios con distintas inclinaciones. Por estar sobre el ángulo límite, parte de este cono de luz sufre reflexión total interna observándose a la salida dos zonas, una clara y otra oscura. La posición del límite entre las zonas depende de la relación entre los índices de refracción de los medios. Este método solo puede ser implementado con luz visible porque la medición del límite entre las dos zonas se realiza a ojo desnudo o por un telescopio.
- Método de medición de desviación ⁽²⁾: analiza la desviación de un haz de luz cuando atraviesa un líquido contenido en un prisma, o una celda en forma de cuña conformada por dos placas de vidrio.
- Método Interferométrico ⁽³⁾: se estudian las franjas de interferencia producidas por dos haces. La diferencia de camino óptico entre ambos haces es debido a que atraviesan medios diferentes, uno atraviesa un medio que contiene un líquido de referencia y el otro pasa por el líquido en estudio.

En general en todos estos métodos es necesario medir de forma precisa el índice de refracción de las cubetas contenedoras del líquido. En las técnicas propuestas en la presente tesis, no es necesario conocer el índice de refracción de la cubeta, siendo esta una de sus ventajas.

La necesidad que surgió en el laboratorio de Óptica y Láser del ENDE-CAC de evaluar in situ el índice de refracción de sustancias líquidas motivó el estudio de los diferentes métodos que existen para esos fines. El método propuesto y desarrollado en esta tesis es una modificación del método de Nemoto ⁽⁴⁾ donde un haz láser incide en forma oblicua sobre una celda de sección rectangular que contiene el líquido a medir. La celda es de fácil construcción ya que no es ni prismática ni en forma de cuña, sino que es un paralelepípedo rectangular. Cuando un

haz de luz atraviesa el conjunto celda-líquido sufre un desplazamiento respecto al haz transmitido por la cubeta vacía. Este desplazamiento está relacionado con el índice de refracción del líquido. Entonces, midiendo el corrimiento del haz se puede determinar el índice de refracción n del líquido. En el trabajo de Nemoto la medición del desplazamiento del haz se realiza con un fotodetector y un borde recto filoso, el cual se desplaza por medio de una platina de precisión frente al fotodetector. Luego, analiza la intensidad registrada por el fotodetector para los dos estados considerados, celda llena y celda vacía, establece la posición del haz y en cada caso determina el corrimiento del mismo, que está relacionado con el índice n . Una experiencia previa ⁽⁵⁾ utilizando como fuente de luz un diodo láser, mostró que este método podía ser adecuado a las necesidades de este laboratorio.

En nuestro caso, el desplazamiento del haz se determina utilizando imágenes registradas con una cámara CCD. Para medir dicho desplazamiento se desarrollaron dos nuevas técnicas. En una de ellas se mide el desplazamiento del centroide de la mancha luminosa, y en la otra el desplazamiento de una figura de speckle.

Una descripción detallada de algunos métodos de medición del índice de refracción se encuentra en el Capítulo 1. En el Capítulo 2 se da una descripción del marco teórico en el cual se desenvuelve este estudio. En el Capítulo 3 se detallan las dos técnicas experimentales de medición del índice de refracción desarrolladas y se presentan las mediciones realizadas con ellas de varias sustancias líquidas, algunas cuyo índice se encuentran en la bibliografía ⁽⁶⁾ como el agua y alcohol y otras desconocidas. En el Capítulo 4 se describe todo lo que concierne a la calibración del sistema de medición, para luego presentar en el Capítulo 5 las distintas aplicaciones de la medición del índice de refracción.

Capítulo I: Estudio de Métodos para determinar el índice de refracción de líquidos

En este capítulo se presentan los métodos más usados para la determinación del índice de refracción n de líquidos, sus ventajas y desventajas. Estos se clasifican según la propiedad óptica en que se basan.

Métodos del Ángulo Límite

Los instrumentos más utilizados para medir el índice de refracción de una sustancia se basan en la determinación del ángulo límite para la reflexión total (estos conceptos se explicarán con más detalle en el Capítulo 2). Ejemplos de ellos son los refractómetros de Pulfrich y de Abbe.

Refractómetro de Pulfrich:

Sobre un prisma rectángulo MSN (Figura 1.1) de vidrio de índice n_0 se coloca una cubeta VV que contiene un líquido cuyo índice n se quiere determinar. Se debe cumplir la condición $n < n_0$. Un haz de luz convergente monocromático se concentra en O . Sea AO el camino de un rayo rasante. Este atraviesa la sustancia de índice n desconocido, luego atraviesa el prisma MSN , sale en la dirección RQ y es enfocado al infinito por un antejo provisto de retículo. En cada punto del campo del antejo convergen todos los rayos RQ que tienen la misma dirección. Si es e el ángulo de emergencia LRQ , ningún rayo puede salir del prisma bajo un ángulo de emergencia menor que e . Luego girando el antejo C se verá una separación neta entre la parte oscura y la parte clara del campo. Estas partes corresponden, respectivamente, a ángulos menores y mayores que e . El ángulo e puede medirse en el círculo graduado G mediante el índice X . Por construcción, X marca 0° sobre el círculo graduado cuando el eje óptico QU del antejo es normal a la cara SN . De esta manera con una sola lectura en G se obtiene el valor de e .

Se puede demostrar que n está relacionado con e mediante :

$$n = \sqrt{n_0^2 - \text{sen}^2 e} \quad (1)$$

donde n_0 es una constante del instrumento. En general estos instrumentos tienen una tabla que da, para cada valor de e , el correspondiente valor de n .

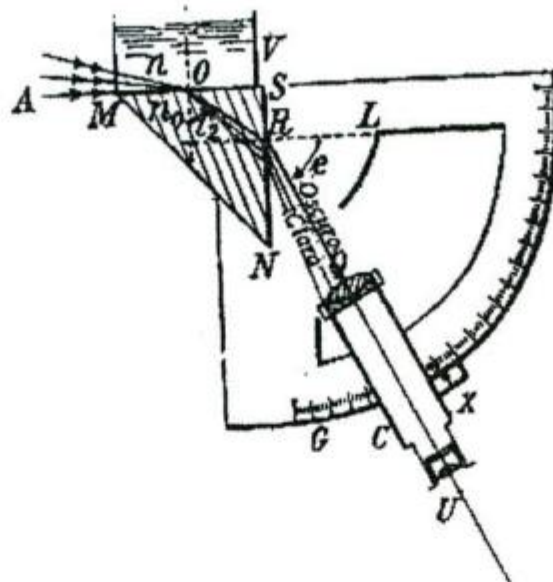


Figura 1.1 Refractómetro de Pulfrich.

Refractómetro de Abbe:

Un haz de rayos monocromáticos es concentrado en el punto **O** (Figura 1.2), centro de una semiesfera de vidrio de índice de refracción conocido n_0 . Un anteojo **C**, provisto de retículo y enfocado al infinito, recibe el haz reflejado; la lente planocóncava **L**, del mismo vidrio que la semiesfera, compensa la acción convergente de la esfera sobre cada haz de rayos paralelos procedentes de **O** a la salida de la esfera misma. Sobre la media esfera se coloca una gota del líquido, del cual se busca el índice n . Se debe cumplir la condición $n < n_0$. Sea l el ángulo límite entre el vidrio y el líquido en estudio. Los rayos reflejados para los cuales el ángulo de incidencia i es menor que l no son intensos. Para $i > l$, la reflexión es total y el rayo reflejado es mucho más intenso. En el campo del anteojo aparece una neta separación entre la parte clara y la oscura, correspondiente al ángulo límite.

Haciendo coincidir esta línea de separación con el retículo del anteojo, se puede medir l en el círculo graduado **G** e igual que en el refractómetro de Pulfrich determinar n .

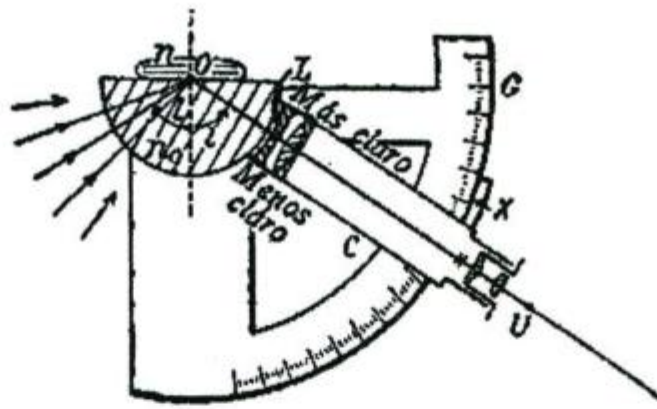


Figura 1.2 Refractómetro de Abbe.

Métodos de Desviación

Hay muchísimas técnicas para la medición del índice de refracción utilizando este método, también basado en la ley de Snell (Ver Capítulo 2 El Tratamiento Electromagnético). Algunos de ellos son muy engorrosos, otros muy sencillos y otros se adecuan para el registro automático. Aquí sólo se analizan algunos de ellos, donde la muestra esta contenida en una celda con forma de cuña o de prisma y se mide la desviación de un rayo de luz al pasar por dicha celda.

La diferencia entre estas técnicas es la manera detectar la desviación del haz.

Refractómetro de Prisma Diferencial:

Tiene particular interés cuando se desea hacer un gran número de mediciones de rutina o para el control continuo de un proceso. Un haz colimado atraviesa un par de prismas huecos (celdas) de ángulos conocidos, enfocándose luego sobre una escala graduada. Uno de los prismas se llena con un líquido patrón y en la otra celda se introduce la muestra. La desviación es directamente proporcional a la diferencia entre los índices de refracción de los dos líquidos.

Refractómetro de Murty y Shukla⁽⁷⁾

Murty y Shukla modificaron el sistema de prismas convencionales, construyendo una delgada cuña compuesta por dos placas de vidrio de buena calidad óptica (Figura 1.3).

En este refractómetro, un haz láser expandido y colimado atraviesa un diafragma. Luego, incide en forma normal sobre la primera cara de la celda. Continúa su camino atravesando el líquido y la otra cara de la celda, para luego ser detectado en el visor.

El punto P0 sobre el visor es el que corresponde al haz que atraviesa la cubeta vacía y P1 el que surge luego de haber atravesado el sistema con la cubeta llena, y por una simple relación trigonométrica puede calcularse el ángulo Δ . Si α es el ángulo de apertura entre las dos placas el índice de refracción del líquido se calcula con la siguiente ecuación :

$$n = \frac{\Delta}{\alpha} + 1 \quad (2)$$

Esta técnica de medición no presenta límite superior en cuanto al índice de refracción medido.

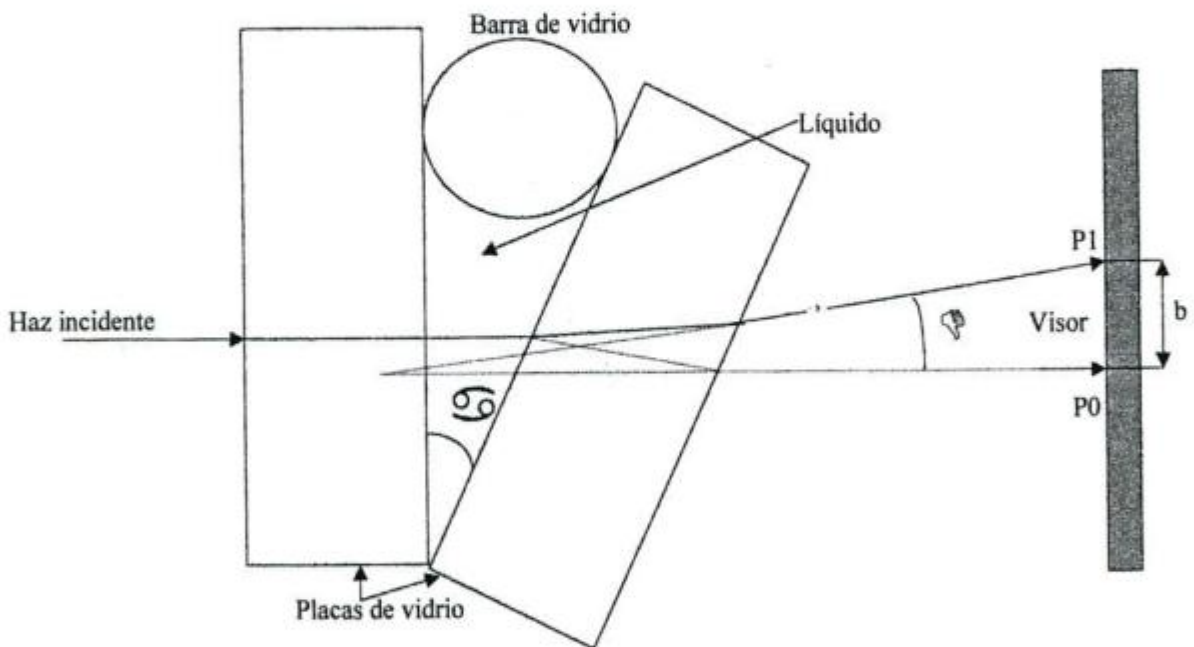


Figura 1.3 Refractómetro de Murty y Shukla.

Refractómetro de Yunus y Rahman⁽⁸⁾

En esta técnica, como muestra la Figura 1.4, un haz de luz colimado incide sobre una de las caras de un prisma con un cierto ángulo α . Inicialmente, el prisma hueco está vacío, y el haz láser, luego de atravesarlo emerge con un ángulo β y es detectado por un telescopio en la posición 1. Si $\alpha = \beta$ la desviación es mínima. Posteriormente, se llena el prisma con un líquido a estudiar y se rota esta celda variando α y β hasta obtener nuevamente la

desviación mínima angular del haz refractado, la cual es detectada por el telescopio en la posición 2, midiendo el ángulo d . Llamando a al ángulo del prisma, se puede calcular el índice de refracción mediante la ecuación 3.

$$n = \frac{\text{sen}[(a + d)/2]}{\text{sen}(a/2)} \quad (3)$$

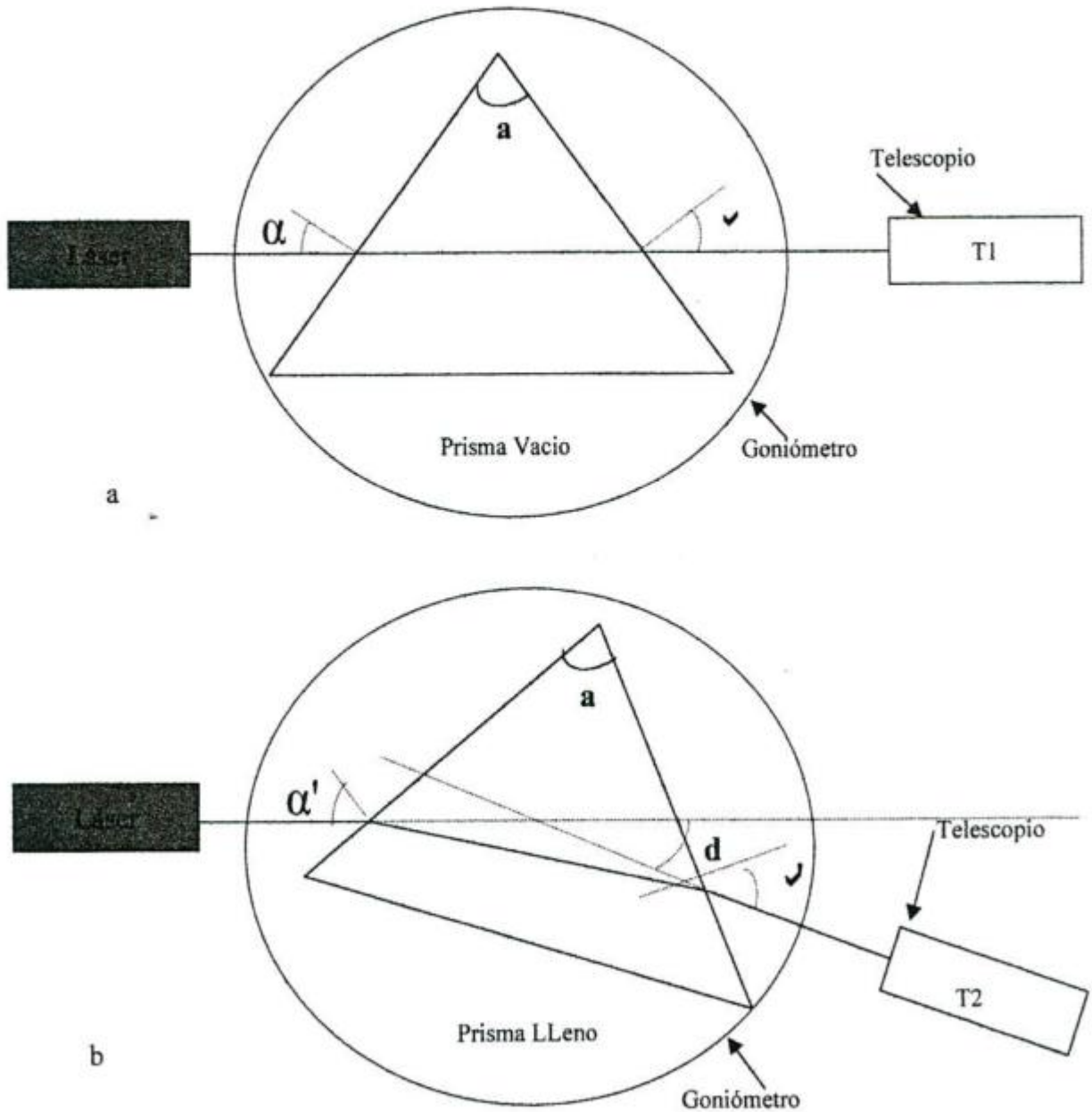


Figura 1.4 Refractómetro de Yunus y Rahman, (a) con el prisma vacío y (b) con el prisma lleno con el líquido en estudio.

Métodos Interferométricos

Refractómetro de Angelis, De Nicola, Ferraro, Finizio y Pierattini⁽⁹⁾

Este dispositivo de medición es de muy fácil alineación ya que la única condición necesaria es que una red de difracción por reflexión **G** y un espejo **M** (Figura 1.5) sean perpendiculares entre sí. Ambos elementos están montados sobre un soporte inclinado y el espejo sobre una plataforma de rotación. Una celda rectangular de vidrio dividida en dos compartimentos y de superficie perfectamente plana contiene un líquido o sustancia de referencia y la sustancia cuyo índice de refracción se desea determinar.

Luego, un haz láser de He-Ne expandido y colimado incide sobre la cubeta. La sección de dicho haz (**A** en la Figura 1.5) que pasa a través del compartimento de referencia incide directamente sobre la red patrón. La sección **B** del haz atraviesa el compartimento que contiene la sustancia a estudiar e incide sobre **M** en dirección a **G**. Este haz es el haz objeto.

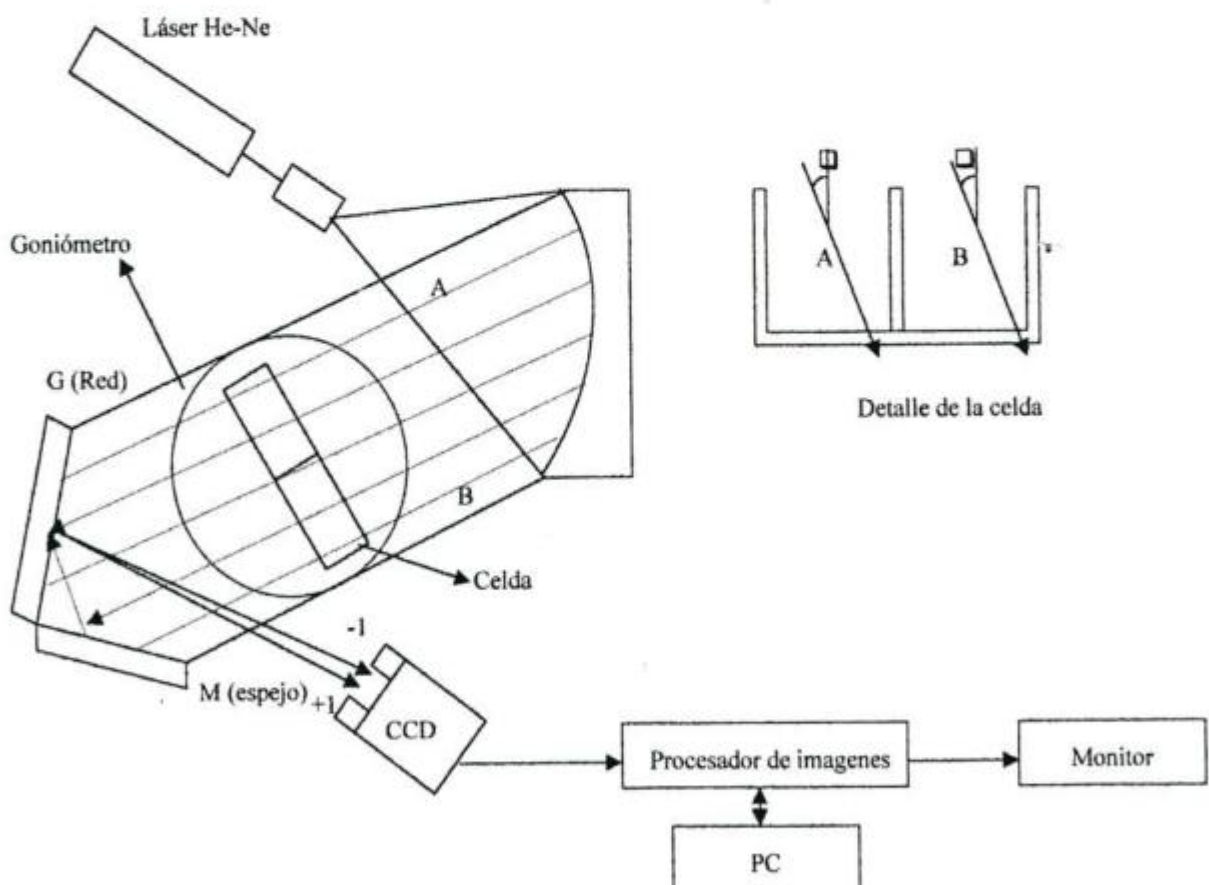


Figura 1.5 Refractómetro de Angelis, De Nicola, Ferraro, Finizio y Pierattini.

Es fácil verificar que el recorrido de ambos haces está compensado y la diferencia de fase entre ellos es causada solamente por la diferencia de caminos ópticos entre el líquido (porción B de la celda) y la referencia (porción A de la celda). El ángulo de incidencia del haz es

elegido de modo que los ordenes de difracción +1 del objeto y -1 del haz de referencia sean colineales e incidan normal a la cámara CCD. Luego, la cámara registra el diagrama de franjas de interferencia producido por la superposición de los dos ordenes de difracción de la luz.

El diagrama de interferencia es una familia de franjas rectas y paralelas con una frecuencia portadora correspondiente a $\text{sen}\alpha/\lambda$ donde λ es la longitud de onda del láser y α es el ángulo entre los dos órdenes de difracción que interfieren. Los autores han demostrado que la relación entre el índice de refracción n del liquido y el ángulo de incidencia θ es igual a

$$n = \frac{(N\lambda/2D)^2 + (n_0^2 - n_0 N\lambda/d)\text{sen}^2 \theta/2}{n_0 \text{sen}^2 \theta/2 - N\lambda/2D} \quad (4)$$

donde N es la variación del número de franjas que atraviesa el campo de visión.

Las mayores ventajas de esta técnica son: la posibilidad de poder medir pequeñas cantidades de líquido, la facilidad de variar el espaciado de franjas, la localización de las franjas en el volumen donde los dos haces interfieren y la factibilidad de realizar una sola medición para obtener el valor del índice de refracción.

Existe otro Refractómetro, el de Le Menj y Lotrian⁽¹⁰⁾, que también es de tipo interferométrico, en el cual se utiliza un sistema cubo-capilar.

Otro Método

El Método de Modulación electrónica⁽¹¹⁾ presenta particular interés porque se utilizan las figuras de lisajous para medir el desfase entre las ondas que atraviesan el medio en estudio y el vacío y de este se obtiene el índice de refracción.

Capítulo 2 : Teoría

El campo electromagnético

Ecuaciones de Maxwell

El campo electromagnético está representado por dos vectores llamados vector eléctrico \vec{E} e inducción magnética \vec{B} .

Para describir el efecto del campo sobre los objetos materiales, es necesario, introducir un

segundo conjunto de vectores : la densidad de corriente eléctrica \vec{j} , el vector de

desplazamiento eléctrico \vec{D} y el vector magnético \vec{H} . Estos vectores están relacionados a través de las ecuaciones de Maxwell⁽¹²⁾ definidas en cada punto donde las propiedades físicas del medio son continuas. En el sistema de unidades gaussiano queda que :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 4\pi\rho \quad (1)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (2)$$

$$\text{rot } \vec{H} - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \frac{4\pi}{c} \vec{j} \quad (3)$$

$$\text{rot } \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 \quad (4)$$

donde ρ es la densidad de carga libre y c es la velocidad de la luz.

Existen otras relaciones suplementarias que describen la conducta de los materiales bajo la influencia del campo. Ellas son las ecuaciones materiales o relaciones constitutivas. Cuando los cuerpos están en reposo relativo y el material es isótropo, homogéneo y no ferromagnético se puede demostrar que :

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad (5)$$

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (6)$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (7)$$

Aquí aparecen varios parámetros importantes: σ es la conductividad específica, ϵ la constante dieléctrica y μ la permeabilidad magnética todas estas son propiedades características de cada medio.

Las sustancias para las cuales σ es diferente de cero, son los conductores y las sustancias en que σ es despreciable son llamadas aislantes o dieléctricos.

De las ecuaciones de Maxwell y las ecuaciones materiales surge que⁽¹²⁾:

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{\epsilon\mu}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (8)$$

$$\nabla^2 \mathbf{H} - \frac{\epsilon\mu}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial t^2} = 0 \quad (9)$$

Estas son las ecuaciones estándar de movimiento de onda y sugieren la existencia de ondas electromagnéticas que se propagan con una velocidad:

$$v = \frac{c}{\sqrt{\epsilon\mu}} \quad (10)$$

Considerando el índice de refracción absoluto n de un medio como el índice de refracción relativo al vacío, surge la siguiente fórmula de Maxwell :

$$n = \sqrt{\epsilon\mu} \quad (11)$$

Para las sustancias no magnéticas, μ es igual a la unidad⁽¹²⁾ y por lo tanto el índice de refracción es igual a la raíz cuadrada de la constante dieléctrica.

El índice de refracción depende de la longitud de onda del haz, por otra parte ϵ es una constante característica del material, y además es función de la frecuencia del campo incidente. Esta dependencia de ϵ sobre la frecuencia puede ser entendida estudiando la estructura atómica de la materia.

El Tratamiento Electromagnético

La reflexión y la refracción de la luz en una superficie plana que separa dos medios de propiedades dieléctricas distintas es un fenómeno conocido. Los distintos aspectos de los fenómenos se dividen en dos clases : cinemáticas y dinámicas.

En esta tesis solo se analizará las propiedades cinemáticas para obtener la ley de reflexión de Snell.

Ondas en una interfase

Sea una onda de luz monocromática incidente plana y de la forma

$$\vec{E}_i = \vec{E}_{oi} \exp \left[i \left(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t \right) \right] \quad (12)$$

o más simplemente

$$\vec{E}_i = \vec{E}_{oi} \cos \left(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t \right) \quad (13)$$

con $\omega_i = 2\pi\nu$

donde: ω es la frecuencia angular, ν es la frecuencia, \vec{r} es el vector de posición y \vec{k}_i es el vector de propagación.

Se supone que \vec{E}_{oi} es constante en el tiempo y la onda está linealmente polarizada o polarizada en un plano. Así como el origen en el tiempo, $t = 0$, es arbitrario, también lo es el origen O en el espacio, donde $\vec{r} = \vec{0}$. Entonces, sin hacer suposiciones acerca de sus direcciones, frecuencias, longitudes de onda, fases o amplitudes, se puede escribir las ondas reflejada y transmitida como

$$\vec{E}_r = \vec{E}_{or} \cos(\vec{k}_r \cdot \vec{r} - \omega_r t + \phi_r) \quad (14)$$

y

$$\vec{E}_t = \vec{E}_{ot} \cos(\vec{k}_t \cdot \vec{r} - \omega_t t + \phi_t) \quad (15)$$

Aquí ϕ_r y ϕ_t son constantes de fase relativa a \vec{E}_i , que se introducen debido a que la posición del origen no es única. La Figura 2.1 muestra las ondas en la vecindad de la interfase plana entre los dos medios dieléctricos de índices n_i y n_t .

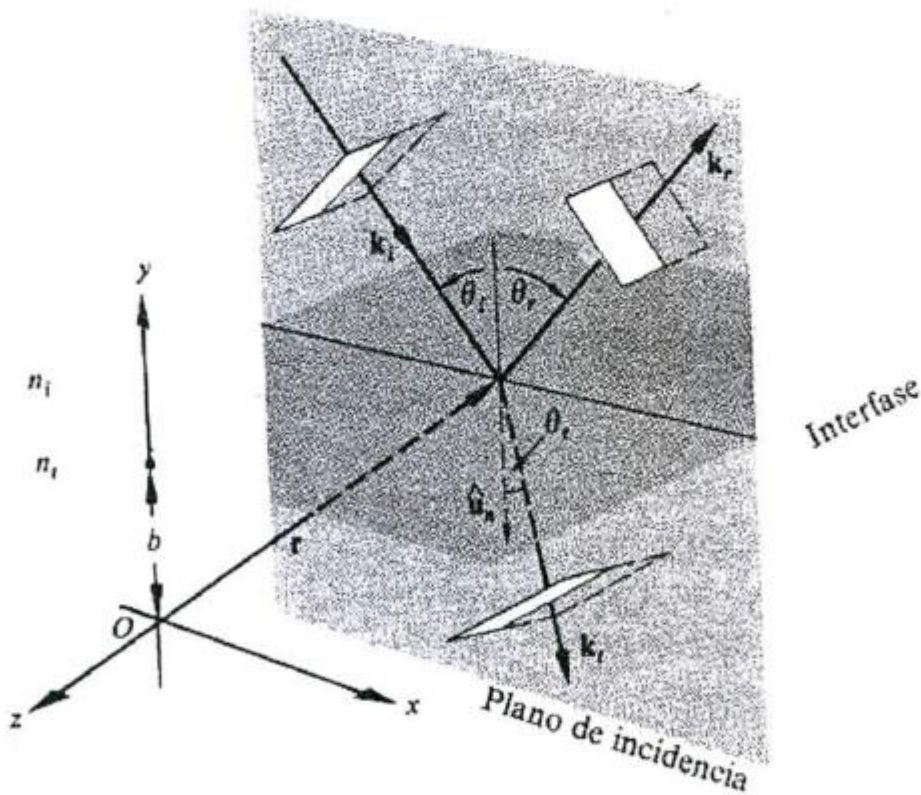


Figura 2.1 Ondas planas incidentes en la frontera entre dos medios dieléctricos.

Dado que la componente tangencial del campo eléctrico \vec{E} en la interfase debe ser continua a través de ella, si \hat{u}_n es el vector unitario normal a la interfase, se tiene que :

$$\hat{\mathbf{u}}_n \times \vec{\mathbf{E}}_i + \hat{\mathbf{u}}_n \times \vec{\mathbf{E}}_r = \hat{\mathbf{u}}_n \times \vec{\mathbf{E}}_t \quad (16)$$

o

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{u}}_n \times \vec{\mathbf{E}}_{oi} \cos\left(\vec{\mathbf{k}}_i \cdot \vec{\mathbf{r}} - \omega_i t\right) + \hat{\mathbf{u}}_n \times \vec{\mathbf{E}}_{or} \cos\left(\vec{\mathbf{k}}_r \cdot \vec{\mathbf{r}} - \omega_r t + \phi_r\right) \\ = \hat{\mathbf{u}}_n \times \vec{\mathbf{E}}_{ot} \cos\left(\vec{\mathbf{k}}_t \cdot \vec{\mathbf{r}} - \omega_t t + \phi_t\right) \end{aligned} \quad (17)$$

Esta relación se debe mantener en cualquier instante de tiempo y en todo punto de la interfase ($\mathbf{y} = \mathbf{b}$). Consecuentemente, $\vec{\mathbf{E}}_i$, $\vec{\mathbf{E}}_r$ y $\vec{\mathbf{E}}_t$ deben tener precisamente la misma dependencia funcional de las variables t y r , entonces

$$\left(\vec{\mathbf{k}}_i \cdot \vec{\mathbf{r}} - \omega_i t\right)_{\mathbf{y}=\mathbf{b}} = \left(\vec{\mathbf{k}}_r \cdot \vec{\mathbf{r}} - \omega_r t + \phi_r\right)_{\mathbf{y}=\mathbf{b}} = \left(\vec{\mathbf{k}}_t \cdot \vec{\mathbf{r}} - \omega_t t + \phi_t\right)_{\mathbf{y}=\mathbf{b}} \quad (18)$$

Luego, los cosenos en la ec. (17) se anularían dejando una expresión independiente de t y r . Como esto debe ser cierto para todos los valores del tiempo se obtiene que

$$\omega_i = \omega_r = \omega_t \quad (19)$$

Además;

$$\left(\vec{\mathbf{k}}_i \cdot \vec{\mathbf{r}}\right)_{\mathbf{y}=\mathbf{b}} = \left(\vec{\mathbf{k}}_r \cdot \vec{\mathbf{r}} + \phi_r\right)_{\mathbf{y}=\mathbf{b}} = \left(\vec{\mathbf{k}}_t \cdot \vec{\mathbf{r}} + \phi_t\right)_{\mathbf{y}=\mathbf{b}} \quad (20)$$

donde $\vec{\mathbf{r}}$ es evaluado en la interfase. Los valores de ϕ_r y ϕ_t corresponden a una posición dada de \mathbf{O} y permiten que esta relación sea válida independiente del origen de coordenadas. De los primeros dos términos de (20) se obtiene:

$$\left[\left(\vec{\mathbf{k}}_i - \vec{\mathbf{k}}_r\right) \cdot \vec{\mathbf{r}}\right]_{\mathbf{y}=\mathbf{b}} = \phi_r \quad (21)$$

El punto extremo de \vec{r} barre un plano (que es por supuesto la interfase) perpendicular al vector $(\vec{k}_i - \vec{k}_r)$. O sea, $(\vec{k}_i - \vec{k}_r)$ es paralelo a \hat{u}_n . Dado que las ondas reflejada e incidente están en el mismo medio se tiene que $k_i = k_r$. Del hecho de que $(\vec{k}_i - \vec{k}_r)$ no tiene componente

en el plano de interfase, es decir $\hat{u}_n \times (\vec{k}_i - \vec{k}_r) = 0$,

se concluye que

$$k_i \text{ sen } \theta_i = k_r \text{ sen } \theta_r \quad (22)$$

o sea

$$\theta_i = \theta_r \quad (23)$$

que es la ley de reflexión

Además, como $(\vec{k}_i - \vec{k}_r)$ es paralelo a \hat{u}_n , los tres vectores \vec{k}_i , \vec{k}_r y \hat{u}_n están en el mismo plano, que es el plano de incidencia. De la ecuación (20) se obtiene

$$\left[\left(\vec{k}_i - \vec{k}_r \right) \cdot \vec{r} \right]_{y=b} = \phi_i \quad (24)$$

y por consiguiente $(\vec{k}_i - \vec{k}_t)$ es también normal a la interfase. Entonces \vec{k}_i , \vec{k}_r , \vec{k}_t , \hat{u}_n son todas coplanares. Como antes, las componentes tangenciales de \vec{k}_i deben ser iguales y consecuentemente

$$k_i \text{ sen } \theta_i = k_t \text{ sen } \theta_t \quad (25)$$

Pero como $\omega_i = \omega_r$, multiplicando ambos lados por c/ω_i se obtiene

$$n_i \sin \theta_i = n_t \sin \theta_t \quad (26)$$

lo que, por supuesto, es la ley de Snell.

Reflexión total interna

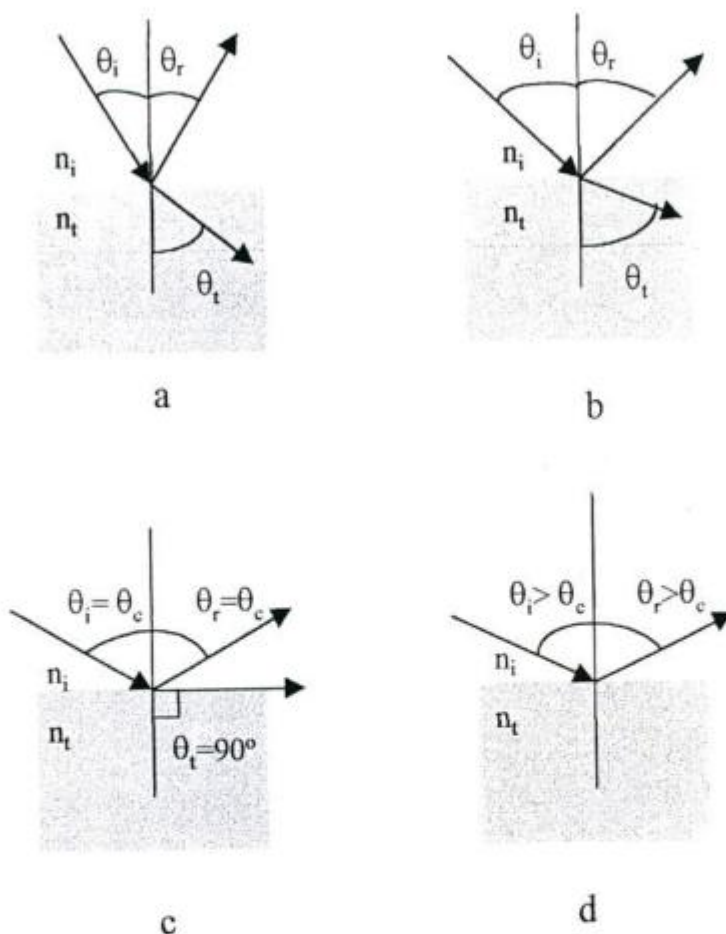


Figura 2.2 Esquema de reflexión total. (a) para θ_i y θ_r pequeños, θ_t también es pequeño, (b) idem a (a) pero para ángulos mayores, (c) cuando $\theta_i = \theta_c$ y $\theta_r = \theta_c$ entonces $\theta_t = 90^\circ$ y (d) para $\theta_i > \theta_c$ y $\theta_r > \theta_c$ entonces no existe θ_t .

Si el haz de luz incide desde un medio de índice n_i hacia otro de índice menor n_t donde ($n_i > n_t$), de la Ecuación (26) se tiene que $\theta_i > \theta_t$.

A medida que θ_i aumenta, $\theta_t \rightarrow \pi/2$. Es decir existe un ángulo crítico θ_c para el cual $\theta_t = 90^\circ$, (Figura 2.2 (c)). De la ecuación (26) se tiene que

$$\text{sen } \theta_c = \frac{n_t}{n_i} \quad (27)$$

Para $\theta_i > \theta_c$ toda la energía incidente es reflejada y este proceso es conocido como reflexión total interna. Se debe enfatizar que la transición de las condiciones ilustradas en la Figura 2.2 tienen lugar sin ninguna discontinuidad. Es decir, cuando θ_i aumenta, el haz reflejado se hace más y más intenso mientras que el haz transmitido se hace más débil hasta desaparecer, momento en el cual el primero de estos haces lleva toda la energía.

Teoría del Método

La medición del índice de refracción tiene innumerables aplicaciones y es de gran importancia en diversos ámbitos de la industria. En el laboratorio de Óptica y Láser surgió la necesidad de determinar el índice de refracción in situ de diversas sustancias. Por ello se diseñan dos técnicas para la medición del índice de refracción, basándose en la ley de Snell. Las mismas se basan en el método de medición de la desviación del haz al incidir sobre una celda de sección rectangular (Capítulo 1).

En esta sección se analiza el corrimiento que sufre el haz en función del índice de refracción del líquido y de la geometría del sistema. Para ello, se considera que la celda o cubeta rectangular translúcida posee un índice de refracción n_1 como indica la Figura 2.3.

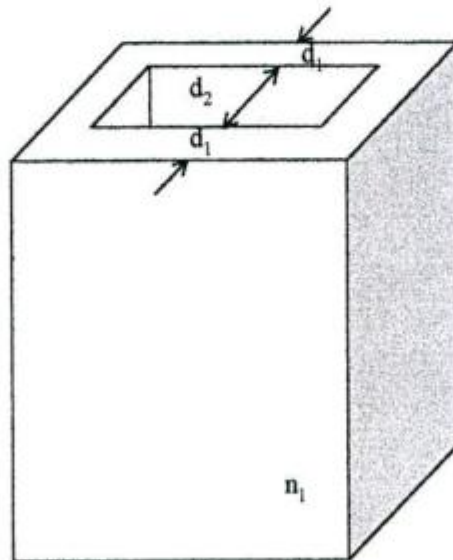


Figura 2.3 Diagrama de la cubeta

En la Figura 2.4 se muestra esquemáticamente el camino recorrido por un haz que atraviesa una cubeta que en su interior tiene un medio de índice n_0 (sin líquido) o uno de índice n (con

líquido). Se indica con color violeta el recorrido del haz cuando la cubeta está vacía (medio de índice n_0) y con rojo cuando se llena con un líquido (medio de índice n).

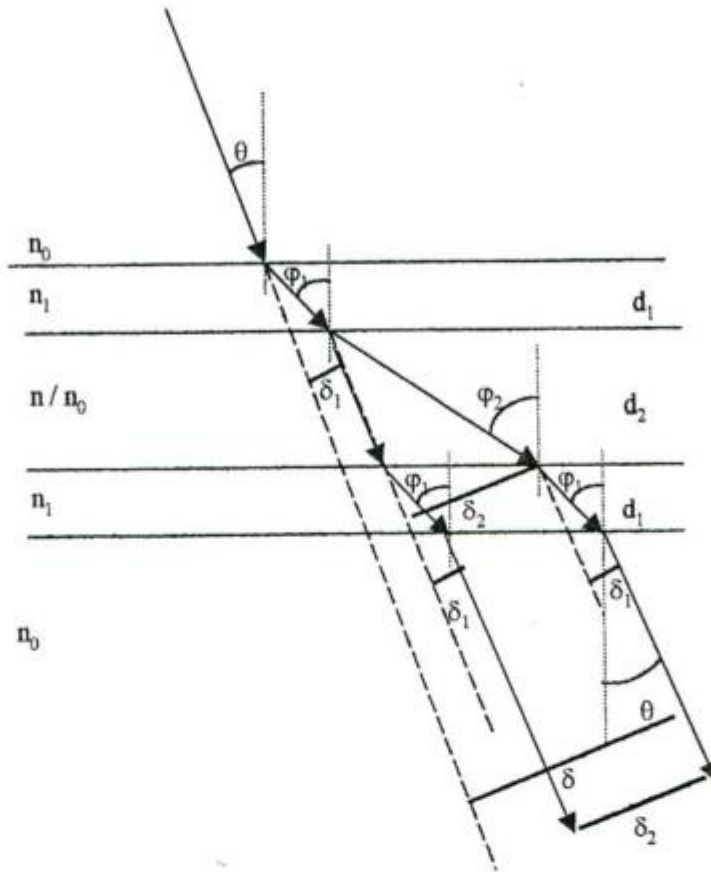


Figura 2.4 Corte transversal de la cubeta.

Donde φ_1 es el ángulo de Snell en el vidrio para la interfase aire/vidrio cuando se incide con un ángulo θ , δ_1 es el desplazamiento del haz provocado por la presencia de cada una de las paredes de la cubeta. φ_2 es el ángulo de Snell en el líquido para la interfase líquido/vidrio. Cuando la cubeta está vacía, el desplazamiento total del haz está ocasionado solamente por la presencia de la cubeta. El corrimiento provocado por una sola de las caras es (ver Apéndice A):

$$\delta_1 = d_1 \operatorname{sen} \theta \left[1 - \frac{n_0 \cos \theta}{\sqrt{n_1^2 - n_0^2 \operatorname{sen}^2 \theta}} \right] \quad (28)$$

donde d_1 es el espesor de las paredes de la celda y θ es el ángulo de incidencia del haz. El desplazamiento total del haz provocado por la cubeta vacía es $2\delta_1$.

Luego, cuando se llena la cubeta, el haz de luz sufre un corrimiento adicional igual a

$$\delta_2 = d_2 \operatorname{sen} \theta \left[1 - \frac{n_0 \cos \theta}{\sqrt{n^2 - n_0^2 \operatorname{sen}^2 \theta}} \right] \quad (29)$$

donde d_2 es la distancia entre las paredes de la celda. Por trigonometría y registrando las posiciones del haz antes y después de llenar la cubeta, se puede determinar el desplazamiento causado solamente por el líquido. De esta manera, solo la Ecuación (29) es necesaria, siendo la medición independiente del índice de refracción del material de la celda y del espesor de sus paredes.

El corrimiento total que sufre el haz al atravesar la celda conteniendo el líquido es:

$$\delta = 2\delta_1 + \delta_2 \quad (30)$$

Solo nos interesa δ_2 para el cálculo del índice de refracción, ya que el corrimiento debido a las paredes de la cubeta está presente tanto con la cubeta vacía como con la cubeta llena. Esto es lo que nos permite independizarnos del índice de refracción de la celda en las mediciones efectuadas.

Finalmente, conociendo δ_2 , θ y d_2 y considerando el índice de refracción del aire igual a la unidad ($n_0 = 1$), se obtiene de la Ecuación (29) que :

$$n = \operatorname{sen} \theta \sqrt{1 + \frac{\cos^2 \theta}{\left(\operatorname{sen} \theta - \frac{\delta_2}{d_2}\right)^2}} \quad (31)$$

Para evitar que ocurra el fenómeno de reflexión total se debe cumplir $n_0 < n_1 \leq n$ o $n_0 \leq n < n_1$.

Método de medición de la desviación del haz

Técnica del Centroide

En esta técnica, para obtener el corrimiento del haz primero se determina la posición del centroide de la mancha luminosa. Para ello, se ilumina la cubeta con un haz láser registrando la imagen del haz de luz, luego de atravesarla en una cámara CCD.

Para disminuir el error en el cálculo del centroide se ilumina la cubeta con un haz que presente simetría circular. Para ello se interpone entre el haz láser y la cubeta un diafragma circular, iluminando así la celda con una figura de Airy.

Para detectar el desplazamiento se registra la figura de Airy antes y después de llenar la cubeta con el líquido de índice n .

Luego se determinan las posiciones de esta figura utilizando el concepto de centroide. El cálculo del centroide es análogo al del centro de masa de un objeto, con la diferencia que el peso está dado por la intensidad de luz en reemplazo de la masa; es decir, se calcula el momento de primer orden de la distribución de la intensidad. Sea $I(x,y)$ la intensidad luminosa en el punto de coordenadas (x,y) , la coordenada x_c del centroide se obtiene de

$$x_c = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x I(x,y) dx dy}{\int_{-\infty}^{\infty} I(x,y) dx dy} \quad (32)$$

Análogamente, la coordenada en el eje y es

$$y_c = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} y I(x,y) dx dy}{\int_{-\infty}^{\infty} I(x,y) dx dy} \quad (33)$$

Debido a que se utiliza como detector una cámara CCD, se obtiene una señal discreta. Esta es una matriz de M filas por N columnas donde cada posición ij indica la intensidad de luz que recibió el pixel ij . Entonces, para calcular el centroide de las imágenes registradas, se reemplazan las integrales por sumatorias. El programa desarrollado en el laboratorio para calcular las posiciones deseadas utiliza el siguiente algoritmo :

$$x_c = \frac{\sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M i I_{ij}}{\sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M I_{ij}} \quad (34)$$

$$y_c = \frac{\sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M j I_{ij}}{\sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^M I_{ij}} \quad (35)$$

Una vez obtenido el centroide de las figuras antes y después de llenar la cubeta con el líquido en estudio se determina el desplazamiento δ_2 del haz realizando la diferencia entre ambas posiciones.

Técnica de la Figura de Speckle

Cuando una onda monocromática coherente se refleja en una superficie rugosa o atraviesa un medio con fluctuaciones aleatorias en el camino óptico (vidrio esmerilado, por ejemplo), se observa, a una distancia determinada del objeto, una distribución aleatoria de manchas brillantes y oscuras, llamada speckle⁽¹³⁾ (ver Figura 2.5).

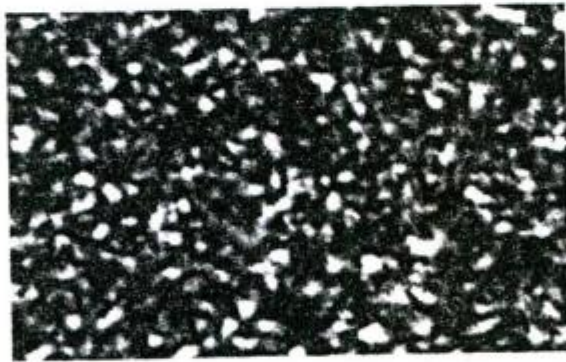


Figura 2.5 Figura de Speckle

La mayoría de las superficies, sintéticas o naturales, son extremadamente rugosas en la escala de las longitudes de onda ópticas. Estas superficies pueden pensarse como formadas por muchas áreas de dispersión independientes (o casi independientes). Al iluminar la superficie con luz coherente, cada centro dispersor se comporta como una fuente secundaria, por lo tanto el fenómeno de granularidad láser o speckle, es debido a la interferencia de las diferentes ondas secundarias, que tomadas individualmente, conservan la propiedad de coherencia de la fuente primaria. Como las fases de estas ondas están distribuidas aleatoriamente, debido al camino óptico aleatorio, se observa un granulado de tamaño y forma diversa y de distribución aleatoria. El contraste del speckle es extremadamente alto debido al elevado grado de coherencia de la luz incidente, en general proveniente de un láser, y a que la rugosidad debe

ser mucho mayor que la longitud de onda del láser. La invariancia temporal del speckle ha permitido utilizarlo como portador de información. En consecuencia ha sido posible el desarrollo de un gran número de técnicas metroológicas de alta precisión y sencilla implementación⁽¹⁴⁾.

Debido a que la figura de speckle es estacionaria y su distribución de intensidad aleatoria se convierte en una herramienta particularmente adecuada para medir el desplazamiento del haz de luz. En lugar de iluminar la cubeta con un solo haz, el speckle ilumina la celda con cientos de figuras de Airy de diámetro muy pequeño.

En esta técnica un haz láser incide sobre un sistema difusor-diafragma generando una figura de speckle. Con la que se ilumina la cubeta. Al igual que en el caso anterior se registran dos imágenes, una con la cubeta vacía y otra con la cubeta llena con el líquido a estudiar. Estas son la misma figura de speckle pero desplazadas una de otra una distancia δ_2 producto de la adición del líquido en la cubeta. Para determinar δ_2 se utiliza la correlación de intensidades ρ ⁽¹⁵⁾, ya que esta es máxima (igual a 1) cuando ambas figuras se encuentran superpuestas en perfecta concordancia.

$$\rho = \frac{\langle \Delta I \cdot \Delta I' \rangle}{\sigma_1 \cdot \sigma_1'} \quad (36)$$

con $\Delta I = I - \langle I \rangle$ y $\sigma_1 = \sqrt{\langle I^2 \rangle - \langle I \rangle^2}$.

$\langle \rangle$ es el valor medio espacial.

donde : ΔI es la variación de intensidad respecto a la intensidad media de la figura de speckle registrada en el estado inicial del sistema y $\Delta I'$ es la distribución de intensidad normalizada de la figura de speckle registrada en el estado final del sistema. Mientras que σ_1 es la varianza de la distribución de intensidad de la figura de speckle registrada en el estado inicial del sistema y σ_1' es la varianza de la distribución de intensidad de la figura de speckle registrada en el estado final del sistema.

Para ello se desplaza una figura de speckle sobre otra y se calcula el coeficiente de correlación de intensidades para cada posición. El desplazamiento que corresponde al máximo coeficiente de correlación es el desplazamiento sufrido por el haz.

En este trabajo, el registro de la figura de speckle se realiza con una cámara digital CCD que discretiza la señal. El muestreo de la distribución de intensidad de las figuras de speckle se realiza teniendo en cuenta que existe un compromiso entre una buena reproducción de los picos de intensidad (Teorema de Shannon⁽¹⁶⁾) y un número suficiente de granos de speckle observados (ergodicidad). Esto se relaciona con el tamaño del área iluminada: debe ser lo suficientemente pequeña como para que el ancho de un grano de speckle abarque una buena cantidad de píxeles (el tamaño de grano y el área iluminada son inversamente proporcionales)⁽¹⁷⁾, y además debe ser lo suficientemente grande como para contener muchos centros dispersores y pueda observarse un buen número de granos de speckle.

Para efectuar el análisis del corrimiento δ_2 se emplea un algoritmo matemático. Este calcula el coeficiente de correlación de intensidades partiendo de las matrices de distribución de intensidad de speckle obtenidas con la cámara CCD. Esta matriz (I_{ij}) de M filas por N columnas se obtiene del registro discreto del speckle de acuerdo con la resolución de la imagen tomada con la cámara. Denotemos con el superíndice 1 a la imagen registrada con la cubeta vacía y con 2 a la obtenida con la cubeta llena. Sean (I_{ij}^1) y (I_{ij}^2) las matrices de intensidades de las figuras de speckle respectivas, el coeficiente de correlación digital es

$$r = \frac{\sum_{i,j=1}^{M,N} (I_{ij}^1 - \bar{I}^1)(I_{ij}^2 - \bar{I}^2)}{\sqrt{\left(\sum_{i,j=1}^{M,N} (I_{ij}^1 - \bar{I}^1)^2\right)\left(\sum_{i,j=1}^{M,N} (I_{ij}^2 - \bar{I}^2)^2\right)}} \quad (37)$$

Donde \bar{I}^1 y \bar{I}^2 son las intensidades medias respectivas.

Se determina el coeficiente de correlación para varias matrices cada una correspondiente a una imagen particular. El primer coeficiente que se calcula es el que corresponde a las dos matrices de MxN obtenidas por la cámara CCD. Luego se elimina la última columna de la imagen 1 y la primera de la 2 (o viceversa, según corresponda). Se calcula nuevamente el coeficiente de correlación entre estas dos matrices de Mx(N-1). Nuevamente se recortan la última y primera columna de la ya recortada matriz y se calcula un nuevo coeficiente de correlación. Se hace esto un número q de veces obteniendo el coeficiente de correlación en función del desplazamiento en píxeles. Se grafica r vs δ_2 y se determina mediante una curva de ajuste el desplazamiento correspondiente para r máximo.

Debido a que la superficie generadora del speckle tiene una rugosidad mucho mayor que la longitud de onda del láser, el campo electromagnético formador del speckle es una variable aleatoria compleja circular gaussiana. Para tales campos, la función de autocorrelación de intensidad media (valor medio del campo al cuadrado) puede ser aproximada por una función gaussiana. Diversos autores⁽¹⁸⁾ han demostrado que la autocorrelación de la intensidad de un diagrama de speckle es proporcional a la función sinc^2 . Dicha función alrededor del máximo puede ser aproximada a una función gaussiana. Esto introduce un error en la determinación del máximo de la función de autocorrelación despreciable. Como las figuras de speckle no se han deformado, solo han sufrido un desplazamiento, la correlación calculada por el algoritmo entre las dos imágenes es en realidad una función de autocorrelación. Entonces, los datos obtenidos de la correlación en función del desplazamiento se pueden ajustar bien con una función gaussiana.

En la práctica, el algoritmo permite que el operador seleccione varias filas representativas de la matriz imagen, luego, calcula la correlación en función del desplazamiento en pixels para cada una de dichas filas. Estos datos se grafican en un mismo diagrama distinguiendo a las filas, o se realiza un promedio de los índices de correlación de las distintas filas en función de los pixels obteniéndose para graficar una sola serie de datos representativos.

Como el sistema está alineado para que la figura de speckle se desplace principalmente en una sola dirección (horizontal), la elección de las filas para calcular la correlación es adecuada. El error en la medida del desplazamiento cometido por no considerar el desplazamiento vertical es despreciable frente a otros errores.

Capítulo 3 : Mediciones

Se realizaron mediciones del índice de refracción de líquidos con el método explicado en el Capítulo 2. Para ello se utilizaron dos técnicas, que se han llamado *Técnica del Centroide* y *Técnica de la Figura de Speckle*.

A continuación se detallan estas técnicas de medición describiendo en primer lugar el dispositivo experimental y los resultados obtenidos en la medición por desplazamiento del centroide; luego se presentan la experiencia y resultados obtenidos por el desplazamiento de la figura de speckle.

Técnica del Centroide

Dispositivo Experimental

En la Figura 3.1 se muestra esquemáticamente el dispositivo experimental utilizado.

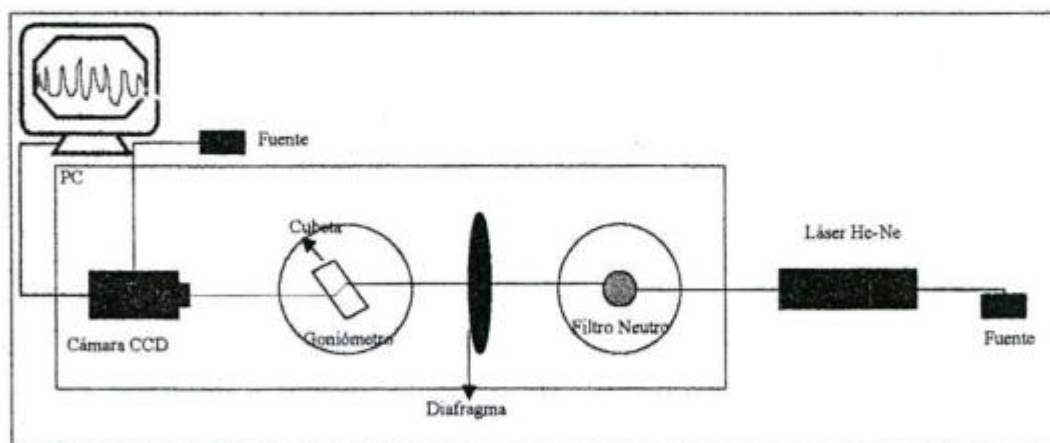


Figura 3.1. Dispositivo Experimental (Centroide).

Se utilizó como fuente de iluminación un láser de He-Ne con una potencia máxima de 20 mW y con una longitud de onda de 633 nm. Un conjunto de filtros neutros de amplitud disminuyen la intensidad a fin de evitar que los detectores de la cámara CCD saturen. Luego, el haz atenuado atraviesa un diafragma circular de 0,5 mm de diámetro para obtener una figura de difracción de Airy de simetría circular (Figura 3.2), con la cual se iluminó la celda.

El haz filtrado atraviesa la cubeta y luego incide perpendicularmente sobre la cámara CCD. Como el haz está atenuado, solamente el orden 0 de la figura de difracción es detectado.

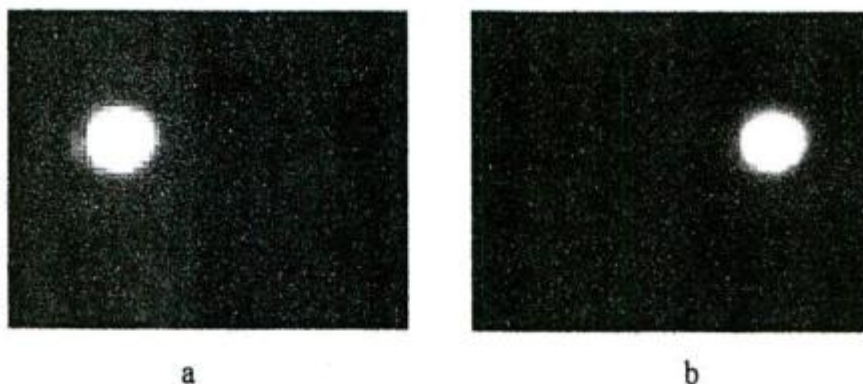


Figura 3.2 Registro de la Figura de Airy con la cubeta vacía (a) y con la cubeta llena (b).

La cubeta se montó sobre un goniómetro para medir el ángulo de incidencia del haz en una de sus caras. La cubeta fue construida de vidrios de placas holográficas y para asegurar el perfecto paralelismo entre las caras se utilizó como referencia un cubo de cristal patrón.

La cámara CCD monocromática tiene 752 pixeles horizontales x 582 pixeles verticales pero por las características de la placa de adquisición de datos y el modo de operación utilizado los pixeles efectivos fueron de 750 pixeles horizontales x 474 pixeles verticales. Esto significa que la formación de la imagen sobre la pantalla está constituida por 0,35 Mega pixeles aproximadamente. El tamaño de área de detección es de 6,45 mm (h) x 4,84 mm (v).

En las mediciones realizadas con esta técnica se alineó el sistema solamente para un ángulo de incidencia de 30° . Este ángulo fue elegido como solución de compromiso entre tener un desplazamiento suficientemente grande como para que el error de medición fuera mínimo, pero tal que durante el corrimiento de la figura de difracción, ésta siempre se encontrara dentro del área de detección.

Mediciones y Resultados

Primero se alineó el sistema de forma tal que:

- 1) La CCD, el diafragma y el filtro neutro estén perpendiculares al haz incidente.
- 2) La normal a la cubeta forme un ángulo de 30° con la dirección del haz incidente.

Luego, se registró la intensidad luminosa transmitida por la cubeta vacía (Figura 3.2a). Se llenó la celda con el líquido en estudio y se realizó un segundo registro de la figura de difracción difundida por el sistema líquido-celda. Cada una de estas dos posiciones del haz fueron registradas entre 3 y 5 veces para obtener varias imágenes con la cubeta vacía y con la cubeta llena. Se procesaron las imágenes de a pares, vacía y llena, con un algoritmo realizado en el laboratorio que calcula las posiciones de los centroides y su desplazamiento; y por último se determinó el índice de refracción partiendo de la ecuación (31) del Capítulo 2.

Se midieron, agua, alcohol etílico y acetona todos grado analítico a temperatura ambiente. Los resultados obtenidos se detallan en la Tabla 3.1. Los errores en las mediciones son analizados en el Apéndice D y en el Apéndice B se pueden observar las tablas completas de Desplazamiento vs. Índice de Refracción para las distintas sustancias.

Angulo de incidencia	Líquido	Índice de Refracción	Error
30°	Agua	1,337	± 0,003
	Alcohol Etilico	1,363	± 0,004
	Acetona	1,362	± 0,004

Tabla 3.1 Mediciones y errores (Centroide)

Técnica de la Figura de Speckle

Dispositivo Experimental

El dispositivo experimental es similar al anterior con la salvedad que se ilumina la cubeta con una figura de speckle. Para ello se reemplazó el diafragma por un sistema difusor-diafragma donde el difusor genera la figura de speckle al ser iluminado con un haz láser. El diafragma restringe el area iluminada en la cubeta (Figura 3.3).

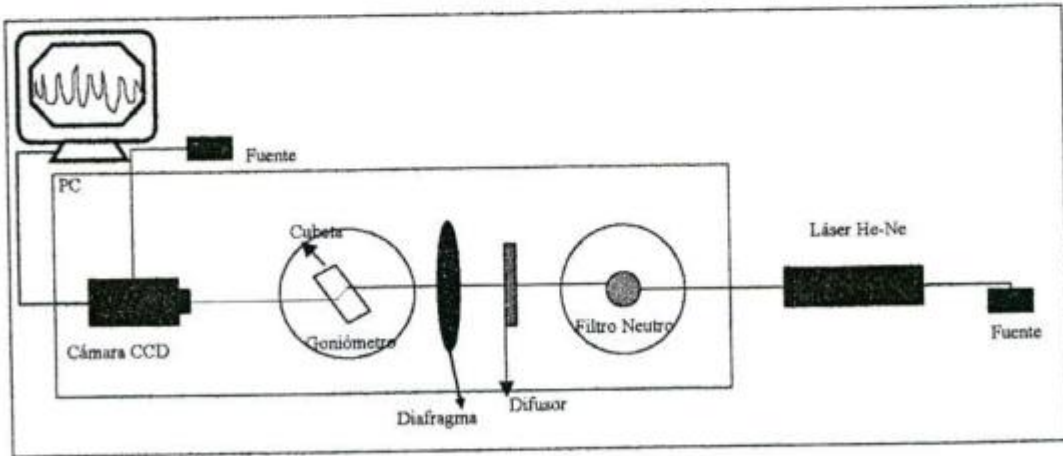


Figura 3.3 Dispositivo Experimental (Speckle).

Mediciones y Resultados

En esta técnica se realizaron las mediciones con diferentes ángulos de incidencia del haz sobre la celda, estos fueron 15° , 20° y 25° , dependiendo de la naturaleza del líquido a medir ya que existe una relación directa entre el ángulo de incidencia y desplazamiento del haz. De la misma manera que en el desplazamiento del centroide, la elección del ángulo debe tener en cuenta la solución de compromiso para que cada desplazamiento pueda ser registrado y medido de manera precisa.

Debido a la estabilidad del speckle y a la naturaleza de la técnica, no fue necesario, como en el caso del centroide, realizar varios registros de la figura de speckle. Se registraron solo dos imágenes, una con la cubeta vacía y la otra con la cubeta conteniendo el líquido a medir, Figura 3.4 a y b, respectivamente.

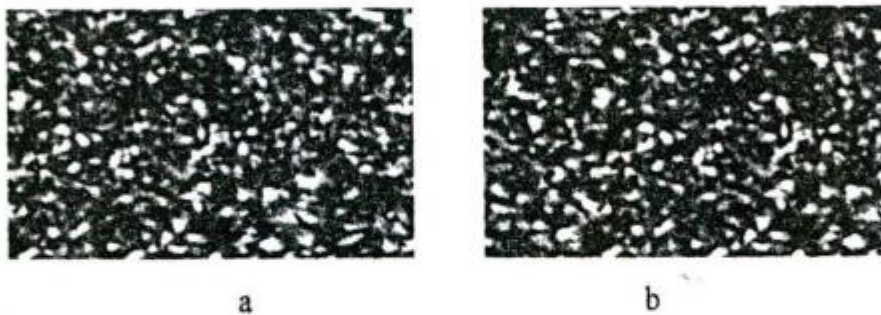
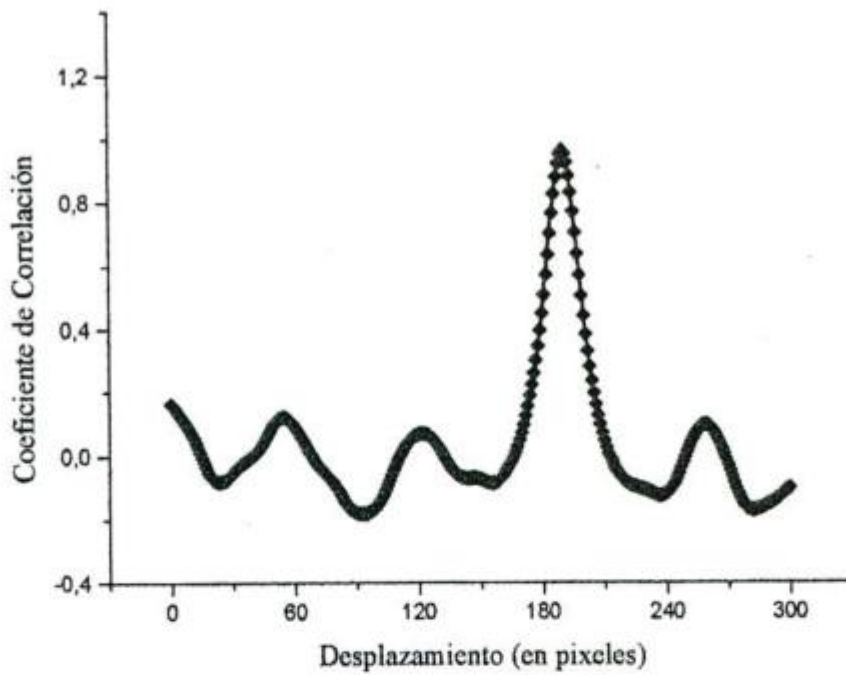


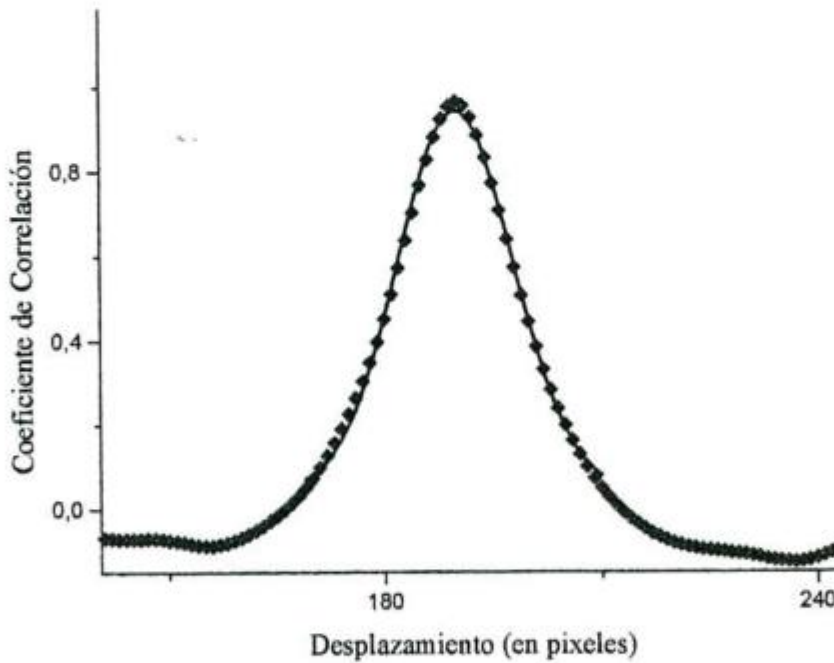
Figura 3.4 Imágenes de la Figura de Speckle con la cubeta vacía (a) y llena (b).

Para calcular el desplazamiento de la figura de speckle se utilizó un algoritmo de correlación de intensidades. Este compara ambas imágenes pixel a pixel dando como resultado el coeficiente de correlación. Se realizó esta operación varias veces desplazando de a un pixel una figura sobre otra, obteniendo la correlación en función del desplazamiento en pixeles. Se graficaron estos datos y se ajustaron por medio de una función gaussiana que es la que mejor describe este tipo de fenómenos, como se explicó en el Capítulo 2 (ver Figura 3.5). De los parámetros de la curva de ajuste se obtuvo el desplazamiento del speckle en pixeles con precisión subpixel. Luego, se multiplicó por el tamaño de pixel y se calculó el índice de refracción.

Se observaron fluctuaciones a izquierda y derecha en la campana de Gauss (Figura 3.5) producidas por problemas de muestreo aliasing⁽¹⁹⁾. Por lo tanto, para realizar el ajuste de la curva r vs δ_2 , se descartaron estas “colas” considerando solo la campana principal, siempre para valores de correlación positivos (Figura 3.5b).



a



b

Figura 3.5 (a) ejemplo de curva experimental del Coeficiente de Correlación vs. Desplazamiento con su correspondiente ajuste gaussiano y (b) idem a (a) pero ampliado en la zona de interés.

Con esta técnica se midieron agua pura, alcohol, acetona, xileno, butanol (todos grado analítico) y agua saturada con ClNa comercial (sal de cocina). La Tabla 3.2 presenta los

resultados obtenidos. Los errores en las mediciones son analizados en el Apéndice D y en el Apéndice B se pueden observar las tablas completas de Desplazamiento vs. Índice de Refracción para las distintas sustancias.

Luego, para determinar la sensibilidad de esta técnica se analizaron soluciones de agua más agua saturada (Tablas 3.3) y soluciones de xileno y butanol (Tabla 3.4).

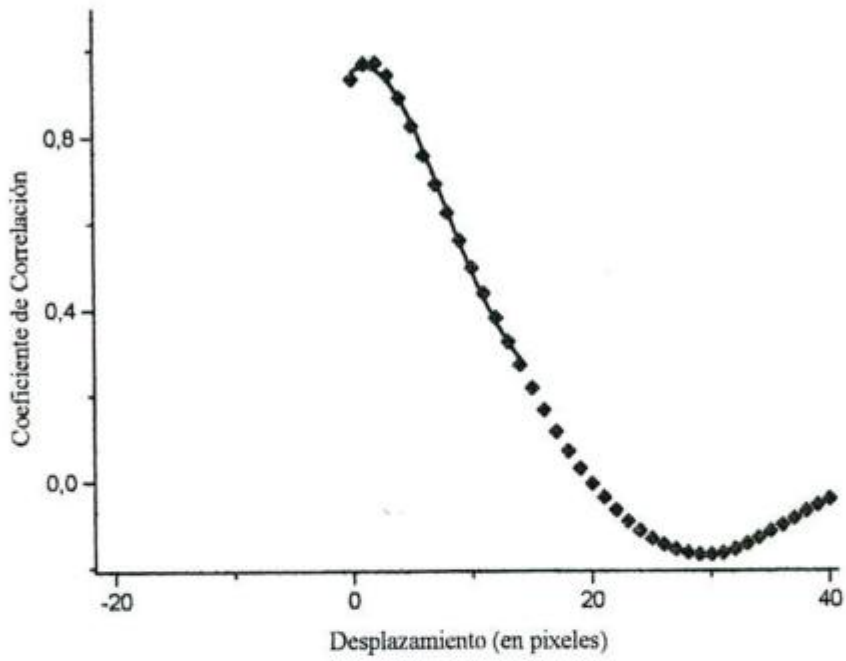
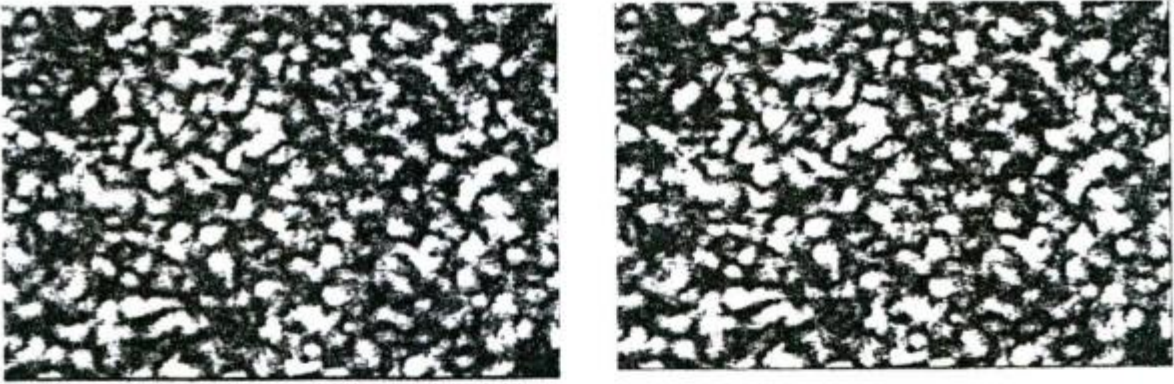
Angulo de incidencia	Líquido	Índice de Refracción	Error
15°	Agua	1,332	± 0,005
20°	Agua	1,331	± 0,004
20°	Alcohol Etilico	1,358	± 0,004
15°	Acetona	1,352	± 0,005
20°	Acetona	1,359	± 0,004
15°	Xileno	1,506	± 0,008
20°	Xileno	1,511	± 0,007
15°	Butanol	1,395	± 0,006
20°	Butanol	1,399	± 0,005
20°	Agua Saturada	1,385	± 0,005

Tabla N°3.2 Mediciones y errores (Speckle)

El ángulo de incidencia utilizado fue de 20° y 25° para soluciones de xileno-butanol y agua-agua saturada, respectivamente.

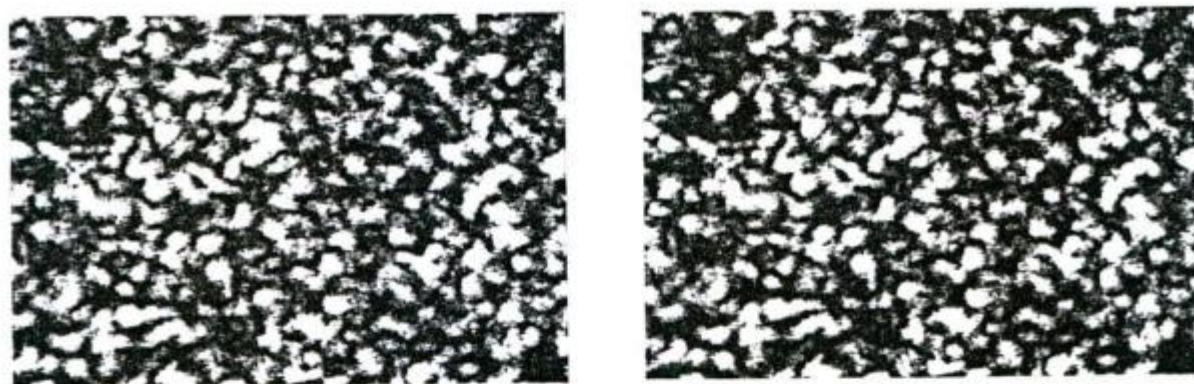
Utilizando estas soluciones, se analizó el mínimo corrimiento detectado de la figura de speckle frente a variación del índice de refracción. Para modificar dicho índice se modificó la concentración del soluto. En el caso de la mezcla agua-agua saturada se fue disminuyendo poco a poco la concentración de agua saturada hasta no detectar desplazamiento. Para el xileno-butanol se fue disminuyendo la concentración de butanol.

Como los desplazamientos resultantes fueron menores que el tamaño medio del grano de speckle (ver Figura 3.6a), el gráfico del Coeficiente de Correlación vs. Desplazamiento es una campana de Gauss incompleta (Figura 3.6b). Para obtener suficientes valores de correlación alrededor del máximo, se debió trasladar el origen de ambas imágenes en sentido contrario (Figura 3.7a). Para ello se recortaron las N primeras columnas de la imagen con la celda llena y las últimas N columnas de la imagen con la celda vacía con un programa de análisis de imágenes. De esta manera los gráficos de correlación vs. desplazamiento resultaron ser una curva simétrica cuyo ajuste fue una curva gaussiana.(Figura 3.7b).

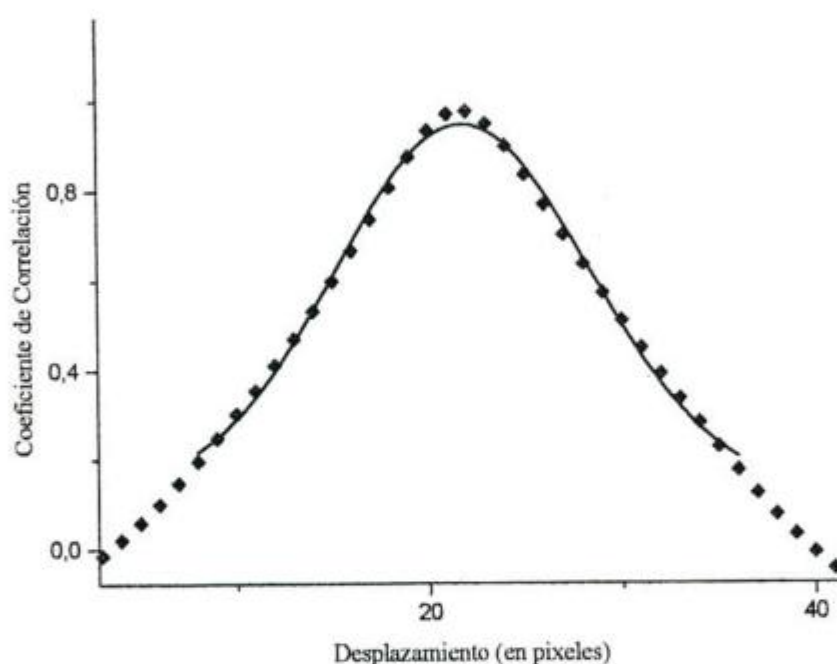


b

Figura 3.6 Ejemplo de correlación de imágenes (a) imágenes de Figuras de Speckle, (b) curva de ajuste sin el origen desplazado. En este caso el desplazamiento fue de 1,11.



a



b

Figura 3.7 Ejemplo de correlación de imágenes, (a) imágenes de Figuras de Speckle, (b) curva de ajuste con el origen desplazado. En este caso el origen se desplazó 20 pixeles, por lo tanto el verdadero desplazamiento fue de $21,77 - 20 = 1,77$ pixeles.

En las Tablas 3.3 y 3.4 se pueden ver los desplazamientos del speckle (expresados en pixels) en función de la concentración junto con el índice de refracción de cada solución.

Luego, se graficó el índice de refracción en función de la fracción volumétrica para las soluciones de xileno-butanol y agua-agua saturada en sal. Se trazó una curva de ajuste por cuadrados mínimos para verificar el comportamiento lineal de índice de refracción vs.

fracción volumétrica⁽²⁰⁾. Los gráficos, junto con la ecuación de la curva de ajuste y el coeficiente de correlación **R** entre dicha curva y los valores experimentales, se muestran en las Figuras 3.8 y 3.9.

Cabe aclarar que las Tablas 3.3 y 3.4 son las versiones resumidas de las Tablas que figuran en el Apéndice C.

Líquido: Agua + Agua Salada			
Fracción Vol.	Desplazamiento [pixel]	Indice de Refracción	Error
0,14±0,0003	4,14	1,3336	± 0,0030
0,08±0,0002	2,13	1,3321	± 0,0030
0,05±0,0002	1,60	1,3318	± 0,0030
0,024±0,0002	0,55	1,3309	± 0,0030
0,016±0,0002	0,26	1,3307	± 0,0030
0,01±0,0002	0,20	1,3307	± 0,0030
0	0	1,3305	± 0,0030
Ang. de Incidencia : 25°			

Tabla 3.3 Mediciones y errores para la solución agua-agua salada (Speckle).

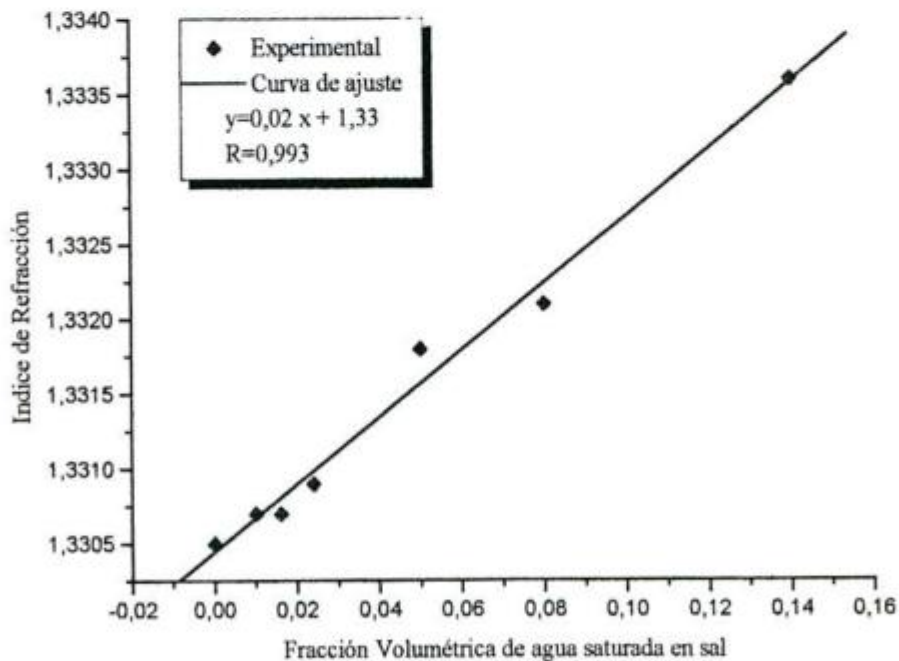


Figura 3.8 Gráfico de Índice de Refracción vs. Fracción Volumétrica (Agua-Agua Salada).

Líquido: Xileno + Butanol			
Fracción Vol.	Desplazamiento [pixel]	Indice de Refracción	Error
0,17±0,0003	8,07	1,4774	± 0,0060
0,09±0,0003	3,92	1,4874	± 0,0060
0,06±0,0002	2,44	1,4909	± 0,0070
0,03±0,0002	0,63	1,4954	± 0,0070
0,02±0,0002	0,48	1,4958	± 0,0070
0,01±0,0002	0,43	1,4959	± 0,0070
0	0	1,4979	± 0,0070
Ang. de incidencia : 20°			

Tabla 3.4 Mediciones y errores para la solución xileno-butanol (Speckle).

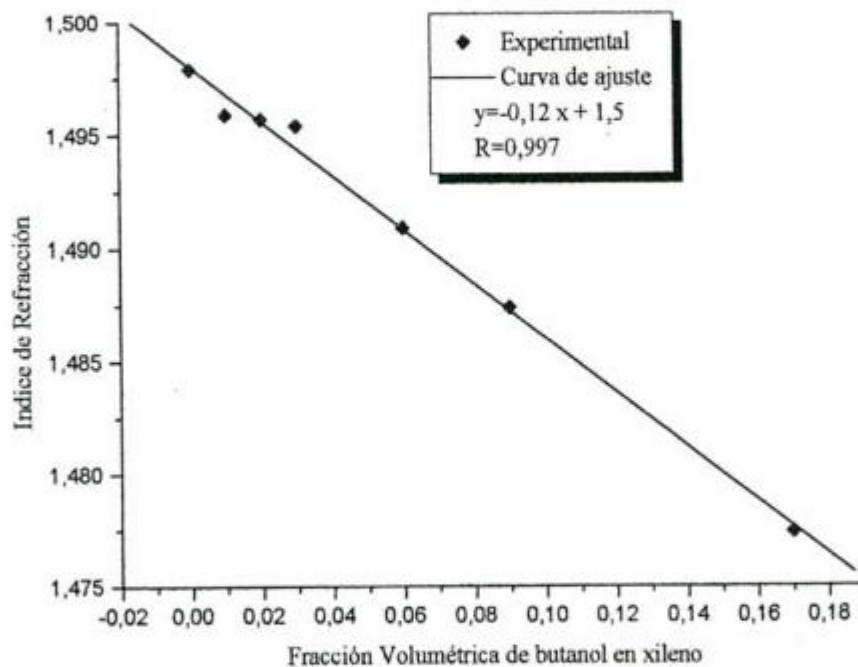


Figura 3.9 Gráfico de Índice de Refracción vs. Fracción Volumétrica (Xileno-Butanol).

Capítulo 4 : Calibración del Sistema

Para minimizar el error de medición y tener una buena estimación del mismo en las mediciones de índice de refracción, fue necesario hacer una calibración del sistema.

En el dispositivo experimental utilizado existen tres parámetros que son fuentes de errores en la determinación del índice de refracción, (ver Apéndice D). El primero está dado por la medida en el ángulo de incidencia. El error en este parámetro está dado por el error del goniómetro y la alineación del sistema. El segundo parámetro importante es el tamaño efectivo de pixel de la cámara CCD y debe ser medido. Este parámetro es importante pues con él se determina la medida del desplazamiento tanto de la figura de speckle como del centroide. Por último, se debe determinar la medida en la distancia interna entre las paredes de la cubeta de manera precisa, mucho mejor que la dada por un calibre.

Determinación del Tamaño de Pixel de la CCD

A pesar que en las especificaciones de la cámara digital se indica el tamaño de pixel, fue necesario medir el tamaño efectivo de los mismos. Este tamaño puede variar de acuerdo a la secuencia de encendido del sistema cámara digital-frame grabber. Eligiendo una secuencia de encendido, se trasladó la cámara CCD perpendicularmente al haz incidente por medio de una platina de traslación controlada con un motor de corriente continua. Luego, se determinó el corrimiento relativo del centroide de una mancha luminosa o de la figura de speckle registradas y posteriormente se comparó dicho corrimiento con el desplazamiento sufrido por el detector. Luego se analizaron los valores obtenidos y su error para ambas técnicas.

Técnica del Centroide

Como se explicó en el Capítulo 2 esta técnica se basa en la determinación del desplazamiento del centroide de una mancha luminosa.

Con esta técnica se midió el desplazamiento (en pixeles) del centroide de una figura registrada por una cámara CCD en contraste con el corrimiento de una platina de traslación (en micrones). La medición del desplazamiento del centroide se realizó como se ha explicado en el Capítulo 2.

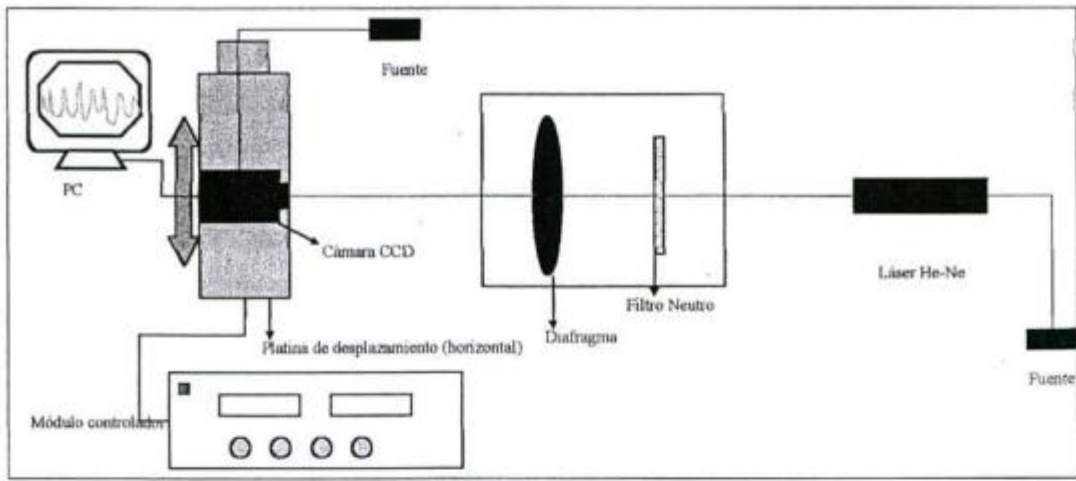


Figura 4.1 Dispositivo Experimental (Centroide).

Se montó el dispositivo experimental mostrado esquemáticamente en la Figura 4.1. Un haz láser de He-Ne incide perpendicularmente sobre una cámara digital CCD. Este haz es diafragmado espacialmente de modo que la figura formada sobre la CCD tenga aproximadamente una simetría circular (Figura 4.2.a); es decir, que el perfil de intensidad sea gaussiano (Figura 4.2.b). Se utilizó un filtro de amplitud para evitar la saturación en intensidad.

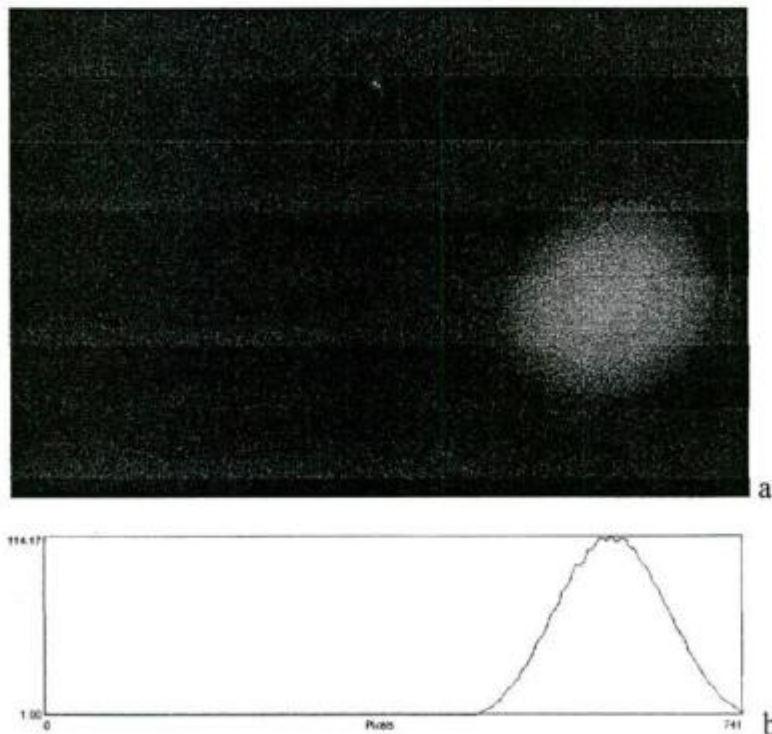


Figura 4.2 Vista del Centroide (a), con su correspondiente perfil de intensidades (b).

Se montó la cámara CCD sobre una platina de desplazamiento controlada por un motor de corriente continua de mínima lectura $1 \mu\text{m}$

Para realizar las mediciones se efectuaron los siguientes pasos:

- 1) Primero se ubicó la mancha luminosa sobre un extremo de la CCD y se registró la primera imagen.
- 2) Luego se desplazó la CCD hasta que la mancha luminosa fue observada en el extremo opuesto del detector. Se registró una segunda imagen para esta nueva posición de la platina de traslación.
- 3) Se determinó a través de un algoritmo el corrimiento del centroide dado en pixeles y se lo comparó con el desplazamiento sufrido por la cámara CCD.

Para los desplazamientos realizados se ha considerado un error de $2 \mu\text{m}$.

Del cociente entre el desplazamiento dado por la platina en mm y el corrimiento del centroide dado por el algoritmo en pixeles se obtuvo el tamaño de pixel buscado.

Se realizaron varias mediciones de manera de obtener un valor promedio y su desviación estándar como error. El valor obtenido para el tamaño de pixel junto con su error se indica en la Tabla 4.1.

Técnica de la Figura de Speckle

El sistema de medición es similar al anterior con la diferencia que se iluminó con una figura de speckle (Figura 4.3). En este caso se midió el desplazamiento relativo de una figura de speckle sobre la cámara CCD. Se determinó el desplazamiento por la técnica explicada en el Capítulo 2.

En este caso también se realizaron varias mediciones de manera de obtener un valor promedio y su desviación estándar. En la Tabla 4.1 se detallan los valores obtenidos.

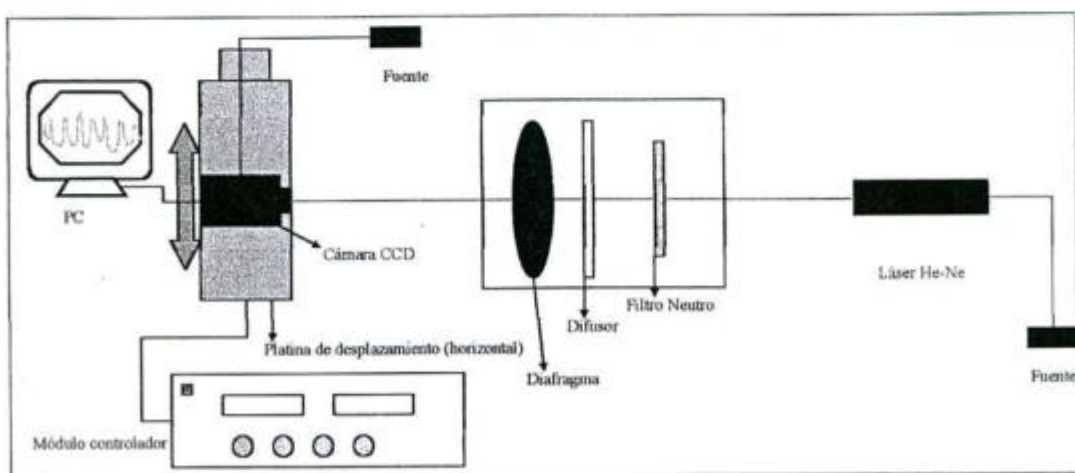


Figura 4.3 Dispositivo experimental (speckle).

Técnica	Tamaño de Pixel	Error
Centroide	8,32 μm	$\pm 0,02 \mu\text{m}$
Speckle	8,30 μm	$\pm 0,01 \mu\text{m}$

Tabla 4.1. Valores tamaño de pixel.

Determinación de la distancia entre las paredes de la cubeta, d

Se midió la distancia interna entre las paredes de la cubeta, d , como indica la Figura 4.7. La misma se realizó sobre la cara abierta.

Se colocó la celda sobre dos platinas de desplazamiento con dos grados de libertad (x e y), como indica la Figura 4.8 con la cara abierta hacia la cámara CCD. Dichas platinas son comandadas por un motor de continua con una mínima lectura de $1 \mu\text{m}$. En el monitor de la PC se visualiza el borde de una de las caras internas de la celda. Para poder resolver mejor este borde se utilizó una lente Mitutoyo $\times 10$ en la cámara CCD. Ésta a su vez estaba montada sobre un sistema manual de modo de permitir la focalización y ubicación adecuada de la misma.

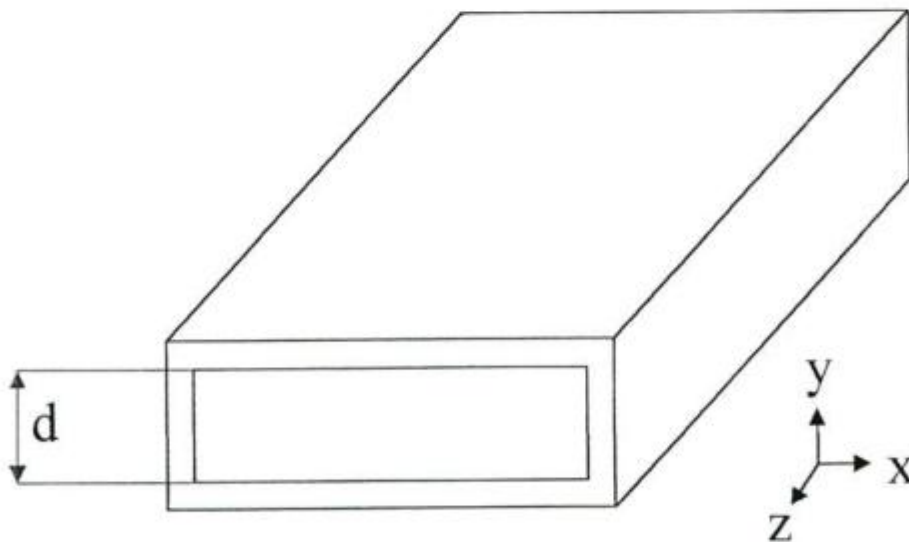


Figura 4.7 Diagrama de la cubeta.

Para fijar la posición de los bordes de las paredes de la celda se tomó un pixel como referencia sobre la pantalla. La celda se desplazó en la dirección (y) de manera que el pixel referencia coincidiera con cada uno de los dos bordes internos entre los que se quería medir la

distancia. El desplazamiento realizado para que esta coincidencia ocurra esta dada por el controlador de la platina y es la medida buscada.

Para tener una estadística y para verificar al mismo tiempo el correcto paralelismo entre las caras de la celda, estas mediciones se repitieron para diversas posiciones de (x).

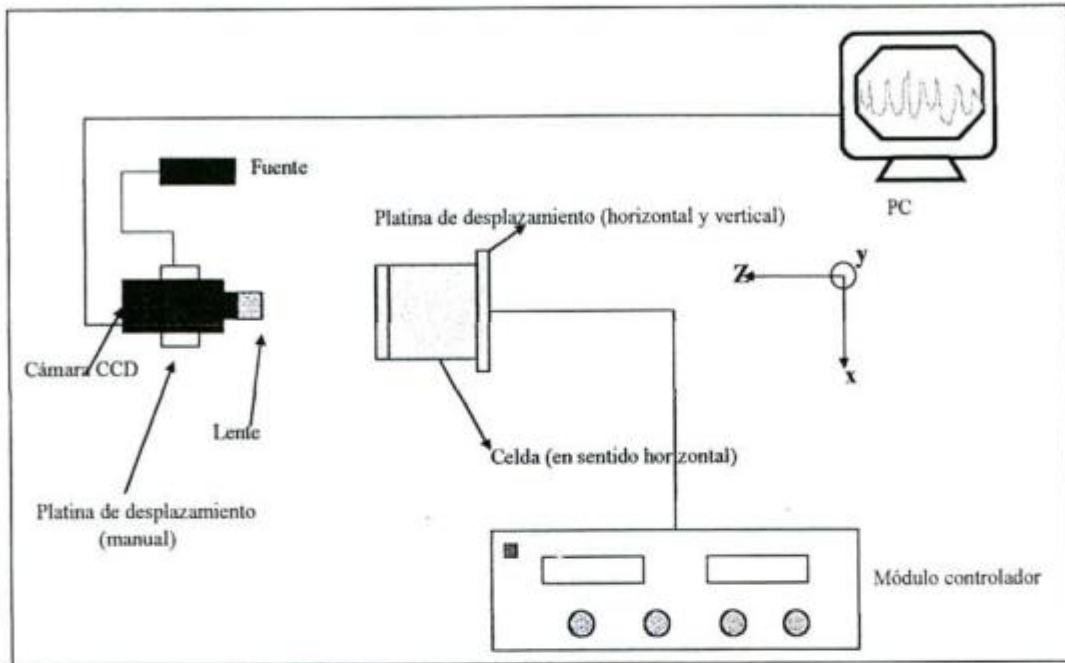


Figura 4.8 Dispositivo de medición de celda.

En la Tabla 4.2 se detallan los resultados de las mediciones realizadas sobre las distintas cubetas utilizadas para las mediciones del índice de refracción.

Cubetas	Distancia	Error
A	21728 μm	$\pm 12 \mu\text{m}$
B	21793 μm	$\pm 12 \mu\text{m}$
C	21737 μm	$\pm 12 \mu\text{m}$

Tabla 4.2. Tabla de medición Cubetas.

Para determinar d y el error en d fue necesario conocer el aumento del sistema lente-CCD-monitor. Esto se realizó enfocando un patrón calibrado y relacionando la distancia en pixeles con la dada por el patrón.

Finalmente, la distancia mínima que pudo resolver el sistema CCD-Mitutoyo10x fue de $12\mu\text{m}$ ($6\mu\text{m}$ para cada lado).

Características de los Difusores

Se construyeron dos difusores a partir de vidrios de placas holográficas siguiendo el método de construcción de la lente. En cada uno de ellos el pulido se realizó en dos etapas, primero se utilizó polvo de carburo de silicio de tamaño de malla #120 y luego se pasó al #180. Una sola de las caras de la placa de vidrio fue desbastada. En las mediciones del índice de refracción se utilizaron ambos difusores indistintamente, sin diferencias substanciales en los resultados obtenidos.

Se midió con un rugosímetro mecánico las características de la superficie, verificando que la distribución de alturas sea gaussiana⁽¹⁵⁾. Se debe cumplir con la condición que $\sigma \gg \lambda$, donde σ es la rugosidad del difusor y λ es la longitud de onda de la luz, para obtener una figura de speckle bien desarrollada.

La rugosidad medida σ fue de $5 \pm 0,5\mu\text{m}$.

Capítulo 5

Usos y Aplicaciones

El índice de refracción tiene muchas aplicaciones en el campo de la Química, como la identificación de productos, análisis cuantitativo de soluciones, determinación de la pureza de muestras, y es útil para determinar momentos dipolares, estructuras moleculares y pesos moleculares aproximados.

Medir la concentración de un alimento, resultaría una tarea muy tediosa de no ser por la gran ayuda proporcionada por la Refractometría. La Refractometría tiene variadas aplicaciones en el aspecto cualitativo y cuantitativo, en el análisis de los alimentos. Esta técnica es usada con fines de identificación y caracterización de aceites y grasas⁽²²⁾, en el control de la pureza de los alimentos⁽²³⁾, en la medición de jugos azucarados, determinación aproximada del contenido de alcohol en licores, entre otros.

Así, por ejemplo, sirve para comprobar el aguado de la leche, para la determinación (grosera) del contenido en alcohol de aguardientes y cervezas y del contenido en agua de la miel. Su importancia es aún mayor en la determinación de extractos de productos alimenticios, constituidos principalmente por azúcar⁽²⁴⁾ (zumos de remolacha y de legumbres, purés de legumbres, zumos de fruta, mermeladas, miel, jarabe de almidón).

Otra aplicación es en el seguimiento de la hidrogenación del aceite de jojoba.

También se puede medir concentración de lubricantes, por ejemplo: para el caso de aceites solubles, líquidos limpiadores y anticongelantes.

Además la medición del índice de refracción es útil para la identificación de plásticos (composición y grado de polimerización). También el conocer el índice de refracción sirve para el monitoreo, estimación y control de los reactores de polimerización.

Es necesario destacar que en cualquier sistema de sustancias existe una relación fija entre el índice de refracción, la temperatura y la concentración, midiendo el índice de refracción y la temperatura del sistema de sustancias y en base a esta relación puede calcularse la concentración.

Además midiendo el índice de refracción se puede determinar las proporciones de albúmina y globulina en sus mezclas existentes en el suero sanguíneo⁽²⁵⁾.

Otro posible uso se da en el análisis de orina.

También encuentra uso farmacéutico, para el estudio de mezclas ternarias de solventes, formadas por agua purificada, alcohol, propilenglicol, glicerina, etc.

Otra aplicación es el hecho de poder medir la velocidad de evaporación de solventes muy volátiles, como por ejemplo el alcohol etílico cuyo índice de refracción se encuentra en permanente variación.

Conclusiones :

En este trabajo se determinó el índice de refracción de distintas sustancias líquidas. Dichas mediciones se realizaron mediante dos técnicas distintas, como ser la del desplazamiento del Centroide y la del desplazamiento de la Figura de Speckle, ambas basadas en el método de Nemoto. Las principales ventajas que poseen son:

- que utilizan una celda de fácil construcción.
- que permiten medir poca cantidad de líquido.
- que no presentan límite superior en cuanto al índice de refracción a medir, dentro de las limitaciones que existen en la relación entre el ángulo de incidencia y el correspondiente desplazamiento de las figuras.

Para llevar a cabo el desarrollo de ambas técnicas se diseñaron los algoritmos de cálculo respectivos. En el caso del centroide el algoritmo determina la posición del Centroide para los dos estados del sistema, es decir : celda vacía y celda llena con el líquido a medir, para luego poder determinar el desplazamiento sufrido. Mientras que en el caso de la Figura de Speckle el algoritmo permite realizar la correlación bidimensional entre las figuras correspondientes a los dos estados del sistema, para luego poder determinar el desplazamiento sufrido. Por último, para ambas técnicas se utiliza el mismo algoritmo que permite a partir del desplazamiento obtenido determinar el índice de refracción.

Después, se analizaron los errores en los que se incurrió al efectuar las distintas mediciones. Se pudo comprobar que el factor de mayor peso en el error total del índice de refracción es el error en el ángulo de incidencia del haz sobre la cubeta, que es del orden del 60 % del error total. Este último se puede disminuir restringiendo el diámetro del haz láser en su ventana de salida y utilizando un goniómetro de mayor precisión.

El error en el desplazamiento y en la distancia entre las paredes de la celda son un orden menor que el debido al ángulo de incidencia (Tabla D17).

Por lo tanto con estas dos técnicas se pudo determinar el índice de refracción de sustancias líquidas con un error máximo (para el xileno) del 0,5%. Para otras sustancias se determinó el índice de refracción con un error porcentual del 0,4%.

Todas las mediciones de índice de refracción se realizaron a temperatura ambiente, con una amplitud térmica que no superó los 10°C. Esta variación en la temperatura se hace evidente en

la cuarta cifra decimal del índice de refracción que es poco significativa para el orden de los errores considerados.

Es necesario hacer algunas observaciones en cuanto a las dificultades presentadas en las mediciones del alcohol etílico y del xileno. Para el alcohol etílico, debido a su gran volatilidad, se debieron realizar las mediciones en forma muy rápida, para no observar variaciones del índice debido a las variaciones de la composición de la muestra. Esta dificultad puede ser aprovechada para otros fines (ver Capítulo 5). Para el caso del xileno y soluciones del mismo, se obtuvo el mayor error en la determinación del índice de refracción, se cree que esto es debido a cuestiones de orden químico que se dan en el seno de los líquidos. El análisis de estas causas escapan a los objetivos propuestos en el desarrollo del trabajo. La Tabla 1 muestra los índices de refracción del acetona, alcohol etílico y agua pura según las dos técnicas antes descriptas y valores que constan en tablas^(2 y 26).

Técnica	Agua Pura	Acetona	Alcohol Etilico
Referencia	1,33221	1,35782	1,36039
Centroide	$1,337 \pm 0,003$	$1,362 \pm 0,004$	$1,363 \pm 0,004$
Speckle	$1,331 \pm 0,004$	$1,359 \pm 0,004$	$1,358 \pm 0,004$

Tabla 1 Mediciones y errores de índices de refracción.

De la comparación de estos resultados se observa que: La diferencia significativa entre los valores obtenidos por ambas técnicas y los de referencia están dentro del intervalo de error, exceptuando el índice de refracción del agua pura determinado por Centroide.

Aunque los errores obtenidos en ambos casos es del mismo orden es más conveniente utilizar la Técnica de la Figura de Speckle porque cada imagen la podemos pensar como iluminada por miles de centroides por lo tanto tenemos miles de puntos de comparación, por lo que no se necesita obtener una gran cantidad de imágenes como en el caso del Centroide, siendo solamente necesaria una para la cubeta vacía y otra para la cubeta llena. Esta ventaja disminuye significativamente el tiempo de medición. Por lo tanto se puede concluir que la Técnica del Speckle es más adecuada que la del Centroide.

Posteriormente, se utilizó la Técnica del Speckle para determinar la variación del índice de refracción producidas por variaciones de composición de soluciones. Se analizaron soluciones de agua-agua saturada en sal y xileno-butanol. Se pudo comprobar que el mínimo desplazamiento de la Figura de Speckle detectado con el sistema de medición utilizado fue de

0,6 pixel. Por lo tanto, la máxima sensibilidad que esta técnica posee para detectar pequeñas variaciones en los índices de refracción fue de aproximadamente 0,03% del índice de refracción del solvente para el sistema agua-agua saturada en sal y de 0,2% para el sistema xileno-butanol.

Anteriormente en el laboratorio de Óptica y Láser, se habían realizado mediciones de índice de refracción de líquidos mediante la Técnica del Centroide, pero utilizando como fuente de iluminación un diodo láser. Por ello, se compararon estos resultados con los obtenidos en la presente tesis, donde se utilizó como fuente de iluminación un láser de He-Ne. Se pudo comprobar que disminuye notablemente la dispersión en la determinación de la posición de las figuras de difracción (error estadístico) utilizando en lugar de un diodo láser un láser de He-Ne.

Por lo tanto, se puede concluir, que dado la simplicidad de este método, sumado a su bajo error y gran precisión, existe una alta factibilidad de construir un prototipo de un refractómetro portátil basado en la Técnica de la Figura de Speckle que derive en un modelo patentable.

Apéndice A

En este apéndice se quiere encontrar una expresión para la desviación de un haz de luz provocada por la interposición de un medio de caras paralelas de índice de refracción n_1 . En primer lugar se calcula la desviación δ_1 producida por un vidrio de caras paralelas; para ello se utiliza el triángulo rectángulo ABC de la Figura A1.

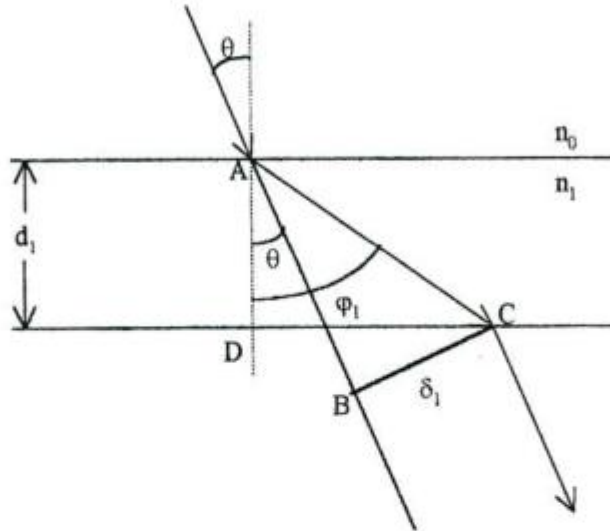


Figura A1.

Se calcula AC considerando el triángulo rectángulo ADC . Se conoce $AD=d_1$ y el ángulo φ_1 formado entre AD y AC . Por trigonometría se tiene

$$AC = \frac{d_1}{\cos \varphi_1} \quad (A1)$$

De la misma manera se tiene para δ_1

$$\delta_1 = AC \operatorname{sen}(\varphi_1 - \theta) = d_1 \frac{\operatorname{sen}(\varphi_1 - \theta)}{\cos \varphi_1} \quad (A2)$$

Utilizando las relaciones trigonométricas para el seno de una resta se tiene

$$\delta_1 = d_1 \frac{\operatorname{sen} \varphi_1 \cos \theta - \cos \varphi_1 \operatorname{sen} \theta}{\cos \varphi_1} = d_1 \left(\frac{\operatorname{sen} \varphi_1 \cos \theta}{\cos \varphi_1} - \operatorname{sen} \theta \right) \quad (A3)$$

Se usa la ley de Snell para poner todo en función del ángulo de incidencia

$$\text{sen } \varphi_1 = \frac{n_0}{n_1} \text{sen } \theta \quad (\text{A4})$$

$$\text{cos } \varphi_1 = \frac{\sqrt{n_1^2 - n_0^2 \text{sen}^2 \theta}}{n_1} \quad (\text{A5})$$

Reemplazando (A4) y (A5) en (A3) y reordenando se obtiene

$$\delta_1 = d_1 \text{sen } \theta \left[1 - \frac{n_0 \text{cos } \theta}{\sqrt{n_1^2 - n_0^2 \text{sen}^2 \theta}} \right] \quad (\text{A6})$$

El desplazamiento en el segundo vidrio tiene la misma expresión que (A6), ya que haciendo Snell entre el primer vidrio y el medio interno, y luego, entre el medio interno y el segundo vidrio se reobtiene (A4) y (A5).

Para calcular el desplazamiento en el medio interno (δ_2) se procede de la misma manera obteniéndose una expresión análoga a (A6):

$$\delta_2 = d_2 \text{sen } \theta \left[1 - \frac{n_0 \text{cos } \theta}{\sqrt{n^2 - n_0^2 \text{sen}^2 \theta}} \right] \quad (\text{A7})$$

Finalmente, el desplazamiento total es la suma de los desplazamientos. Entonces, si se tiene un medio de índice n dentro de la celda, el desplazamiento total es

$$\delta = 2\delta_1 + \delta_2 \quad (\text{A8})$$

Apéndice B

En este apéndice se pueden visualizar los desplazamientos con sus correspondientes índices de refracción de diversas sustancia líquidas calculadas por la Técnica del Centroide y por la Técnica de la Figura de Speckle.

Técnica del Centroide

Mediante esta técnica se estudiaron el agua, alcohol etílico y acetona (ver Tablas B1, B2 y B3 respectivamente) todas para un ángulo de incidencia del haz de 30°.

Líquido: Agua			
Medición	Ang. Incidencia	Desplazamiento [pixel]	Índice de Refracción
1	30°	391,9	1,334
		393,6	1,339
		392,6	1,336
2		391,6	1,333
		393,5	1,339
		391,9	1,334
3		393,7	1,340
		391,6	1,333
		394,6	1,343
4		394,5	1,342
		394,7	1,343
		391,6	1,333
5		390,2	1,330
		394,5	1,342
		393,7	1,340
Promedio		392,9	1,337

Tabla B1 Mediciones de desplazamiento e índice de refracción (agua).

Líquido: Alcohol Etilico				
Medición	Ang. Incidencia	Desplazamiento [pixel]	Indice de Refracción	
1	30°	408,9	1,353	
		408,8	1,353	
		407,9	1,350	
2		413,7	1,369	
		413,6	1,369	
		412,8	1,366	
3		413,5	1,368	
		412,8	1,366	
4		412,7	1,366	
		412,7	1,366	
5		412,1	1,364	
		412,2	1,364	
Promedio		411,8	1,363	

Tabla B2 Mediciones de desplazamiento e índice de refracción (alcohol etílico).

Líquido: Acetona			
Medición	Ang. Incidencia	Desplazamiento [pixel]	Indice de Refracción
1	30°	409,7	1,356
		411,3	1,361
		415,0	1,373
2		409,8	1,356
		410,4	1,357
		412,1	1,363
3		409,7	1,356
		412,2	1,363
		410,3	1,357
4		409,7	1,356
		412,8	1,365
		412,1	1,363
5		415,0	1,373
		411,4	1,361
		415,8	1,375
Promedio		411,8	1,362

Tabla B3 Mediciones de desplazamiento e índice de refracción (acetona).

Técnica de la Figura de Speckle

Haciendo uso de esta técnica se estudiaron sustancias como el agua, alcohol etílico, acetona, xileno, agua salada y butanol (ver Tablas B4, B5, B6, B7, B8 y B9 respectivamente). Los ángulos de incidencia del haz oscilaron entre 15° y 20° dependiendo del líquido a medir.

Líquido: Agua			
Medición	Ang. Incidencia	Desplazamiento [pixel]	Indice de Refracción
1	15°	174,9	1,326
		174,9	1,326
2		174,5	1,325
		174,5	1,325
3		179,4	1,338
		179,2	1,337
4		179,5	1,338
		179,6	1,338
Promedio		177,1	1,332
1	20°	241,7	1,330
		241,6	1,330
2		242,1	1,331
		242,1	1,331
Promedio		241,9	1,331

Tabla B4 Mediciones de desplazamiento e índice de refracción (agua).

Líquido: Alcohol etílico			
Medición	Ang. Incidencia	Desplazamiento [pixel]	Indice de Refracción
1	20°	255,7	1,358
		255,8	1,358
2		255,9	1,358
		256,0	1,358
Promedio		255,8	1,358

Tabla B5 Mediciones de desplazamiento e índice de refracción (alcohol etílico).

Líquido: Acetona			
Medición	Ang. Incidencia	Desplazamiento [pixel]	Índice de Refracción
1	15°	185,3	1,353
		184,9	1,352
2		184,6	1,351
		184,2	1,350
Promedio		184,8	1,352
1	20°	256,1	1,358
		256,4	1,359
2		256,1	1,358
		256,1	1,358
Promedio		256,2	1,359

Tabla B6 Mediciones de desplazamiento e índice de refracción (acetona).

Líquido: Xileno			
Medición	Ang. Incidencia	Desplazamiento [pixel]	Índice de Refracción
1	15°	236,6	1,506
		236,6	1,506
		236,5	1,506
		236,5	1,506
2		236,7	1,507
		236,8	1,507
		236,8	1,507
		236,8	1,507
Promedio		236,7	1,506
1	20°	323,5	1,510
		323,3	1,510
		323,2	1,510
		323,4	1,510
2		324,6	1,513
		324,5	1,512
		324,6	1,513
		324,6	1,513
Promedio		324,0	1,511

Tabla B7 Mediciones de desplazamiento e índice de refracción (xileno).

Líquido: Agua Salada			
Medición	Ang. Incidencia	Desplazamiento [pixel]	Índice de Refracción
1	20°	269,4	1,385
		269,2	1,385
		269,0	1,385
		269,4	1,385
		269,1	1,385
		269,2	1,385
		269,4	1,385
2		269,5	1,385
		269,1	1,385
		269,3	1,385
		269,2	1,385
		269,3	1,385
		269,4	1,385
		269,0	1,385
Promedio		269,2	1,385

Tabla B8 Mediciones de desplazamiento e índice de refracción (agua salada).

Líquido: Butanol			
Medición	Ang. Incidencia	Desplazamiento [pixel]	Índice de Refracción
1	15°	200,0	1,395
		200,0	1,395
		199,9	1,395
		199,9	1,395
2		200,0	1,395
		199,7	1,395
		199,9	1,395
		199,8	1,395
Promedio		199,9	1,395
1	20°	275,6	1,399
		275,6	1,400
		275,6	1,400
		275,8	1,400
2		274,4	1,397
		274,3	1,398
		274,3	1,397
		274,2	1,397
Promedio		275,0	1,399

Tabla B9 Mediciones de desplazamiento e índice de refracción (butanol).

En las mediciones efectuadas se consideró un error de aproximadamente $\pm 0,1\%$ y $\pm 0,5\%$ en el desplazamiento e índice de refracción respectivamente.

Apéndice C

En este apéndice se muestran las Tablas C1 y C2 para mezclas de Agua-Agua Salada y Xileno-Butanol respectivamente. En las mismas se observan los desplazamientos con sus errores y además los correspondientes índices de refracción relativos y totales para mezclas con fracciones volumétricas que oscilan entre 0,14 y 0 para el sistema Agua-Agua salada y entre 0,17 y 0 para el sistema Xileno-Butanol. En ambos casos la fracción volumétrica hace referencia a la fracción de soluto presente en las mezclas, que es Agua saturada en Sal en el primero y Butanol en el segundo.

Es necesario aclarar que en ambas mezclas para las dos últimas concentraciones (que se hallan destacadas) ya no es posible discernir diferencias en los desplazamientos por lo que la máxima resolución de la técnica permite discriminar una concentración de 0,024 en la mezcla Agua-Agua Salada y de 0,03 en la mezcla Xileno-Butanol.

Líquido: Agua + Agua Salada				
Fracción Vol.	Desplazamiento [pixel]	Error	Índice Relat.	Índice Total
0,14 ± 0,0003	4,15	0,17	0,0031	1,3336
	4,06	0,17	0,0030	1,3335
	4,17	0,17	0,0031	1,3336
	4,20	0,17	0,0031	1,3336
Promedio	4,14	0,17	0,0031	1,3336
0,08 ± 0,0002	2,11	0,13	0,0016	1,3321
	2,18	0,13	0,0016	1,3321
	2,15	0,25	0,0016	1,3321
	2,08	0,23	0,0015	1,3320
Promedio	2,13	0,19	0,0016	1,3321
0,05 ± 0,0002	1,60	0,23	0,0012	1,3317
	1,61	0,23	0,0013	1,3318
	1,60	0,21	0,0013	1,3318
	1,61	0,21	0,0013	1,3318
Promedio	1,60	0,22	0,0013	1,3318
0,024 ± 0,0002	0,54	0,20	0,0004	1,3309
	0,52	0,20	0,0004	1,3309
	0,55	0,19	0,0004	1,3309
	0,59	0,19	0,0005	1,3310
Promedio	0,55	0,20	0,0004	1,3309
0,016 ± 0,0002	0,29	0,20	0,0002	1,3307
	0,29	0,20	0,0002	1,3307
	0,21	0,20	0,0002	1,3307
	0,25	0,20	0,0002	1,3307
Promedio	0,26	0,20	0,0002	1,3307
0,01 ± 0,0002	0,22	0,20	0,0002	1,3307
	0,20	0,20	0,0002	1,3307
	0,20	0,19	0,0002	1,3307
	0,17	0,19	0,0001	1,3306
Promedio	0,20	0,20	0,0002	1,3307
0	0	0	0	1,3305
Ang. Incidencia 25°				

Tabla C1 Mediciones sistema Agua-Agua Salada.

Líquido: Xileno + Butanol				
Fracción Vol.	Desplazamiento [pixel]	Error	Indice Relat.	Indice Total
0,17 ± 0,0003	7,74	0,38	0,0197	1,4782
	8,15	0,39	0,0207	1,4772
	8,25	0,39	0,0210	1,4769
	8,13	0,38	0,0207	1,4772
Promedio	8,07	0,39	0,0205	1,4774
0,09 ± 0,0003	4,03	0,42	0,0108	1,4871
	3,98	0,42	0,0107	1,4872
	3,91	0,42	0,0105	1,4874
	3,75	0,42	0,0101	1,4878
Promedio	3,92	0,42	0,0105	1,4874
0,06 ± 0,0002	2,44	0,42	0,0070	1,4909
	2,4	0,42	0,0069	1,4910
	2,48	0,37	0,0071	1,4908
	2,43	0,42	0,0069	1,4910
Promedio	2,44	0,41	0,0070	1,4909
0,03 ± 0,0002	0,63	0,37	0,0025	1,4954
	0,60	0,37	0,0025	1,4954
	0,60	0,37	0,0025	1,4954
	0,67	0,41	0,0026	1,4953
Promedio	0,63	0,38	0,0025	1,4954
0,02 ± 0,0002	0,46	0,42	0,0021	1,4958
	0,43	0,42	0,0020	1,4959
	0,49	0,42	0,0022	1,4957
	0,55	0,42	0,0023	1,4956
Promedio	0,48	0,42	0,0021	1,4958
0,01 ± 0,0002	0,42	0,43	0,0020	1,4959
	0,41	0,42	0,0020	1,4959
	0,47	0,42	0,0021	1,4958
	0,4	0,42	0,0020	1,4959
Promedio	0,43	0,42	0,0020	1,4959
0	0	0	0	1,4979
Ang. Incidencia 20°				

Tabla C2 Mediciones sistema Xileno-Butanol.

Apéndice D

Discusión de Errores

En esta sección se analiza cómo influyen los errores en la medición de los diversos parámetros en la determinación de n . Se considera la siguiente ecuación para el cálculo del error en n :

$$\Delta n = \sqrt{\left(\frac{\partial n}{\partial \theta} \Delta \theta\right)^2 + \left(\frac{\partial n}{\partial \delta_2} \Delta \delta_2\right)^2 + \left(\frac{\partial n}{\partial d_2} \Delta d_2\right)^2} + \sigma^2 \quad (D1)$$

donde σ es el error estadístico:

θ es el ángulo de incidencia y $\Delta \theta$ su indeterminación.

δ_2 es el desplazamiento de la Figura de Airy o de la Figura de Speckle al pasar del estado de celda vacía al de celda llena y $\Delta \delta_2$ su indeterminación.

d_2 es la distancia interna entre las paredes de la celda y Δd_2 su indeterminación.

Mientras que $\frac{\partial n}{\partial \theta}$ es la derivada de n con respecto a θ , $\frac{\partial n}{\partial \delta_2}$ es la derivada de n con respecto a δ_2 y $\frac{\partial n}{\partial d_2}$ es la derivada de n con respecto a d_2 .

Por simplicidad, se analizó cada uno de los términos de la ecuación (D1) por separado.

i – Error en n debido al error en el ángulo de incidencia

Para determinar este error fue necesario calcular la derivada de la ecuación (31) del Capítulo 2 con respecto a θ . Derivando y ordenando los términos se llegó a la siguiente expresión :

$$\frac{\partial n}{\partial \theta} = - \frac{\delta_2 \cos \theta \left[1 - \frac{\delta_2}{d_2} \operatorname{sen} \theta + \left(\operatorname{sen} \theta - \frac{\delta_2}{d_2} \right)^2 \right]}{d_2 \left(\operatorname{sen} \theta - \frac{\delta_2}{d_2} \right)^2 \sqrt{\left(\operatorname{sen} \theta - \frac{\delta_2}{d_2} \right)^2 + \cos^2 \theta}} \quad (D2)$$

Para $\Delta \theta$ se tuvo en cuenta el error en la alineación del sistema ($\Delta \theta_{\text{alineación}}$) y el error debido a la indeterminación en la medición del ángulo de incidencia medido con el goniómetro ($\Delta \theta_{\text{goniómetro}}$), ver ecuación (D3) :

$$\Delta \theta = \Delta \theta_{\text{goniómetro}} + \Delta \theta_{\text{alineación}} \quad (D3)$$

Durante la alineación del sistema y debido a que el diámetro de la ventana de salida del láser es mayor al del haz, el camino de ida del haz puede no coincidir exactamente con el camino de retorno. Por lo tanto, considerando a d como la distancia recorrida por el haz de ida y D como al radio de salida del haz láser y aplicando una simple relación trigonométrica se puede hallar $\Delta \theta_{\text{alineación}}$ (Figura D1). El diámetro de salida del haz láser es de 1mm.

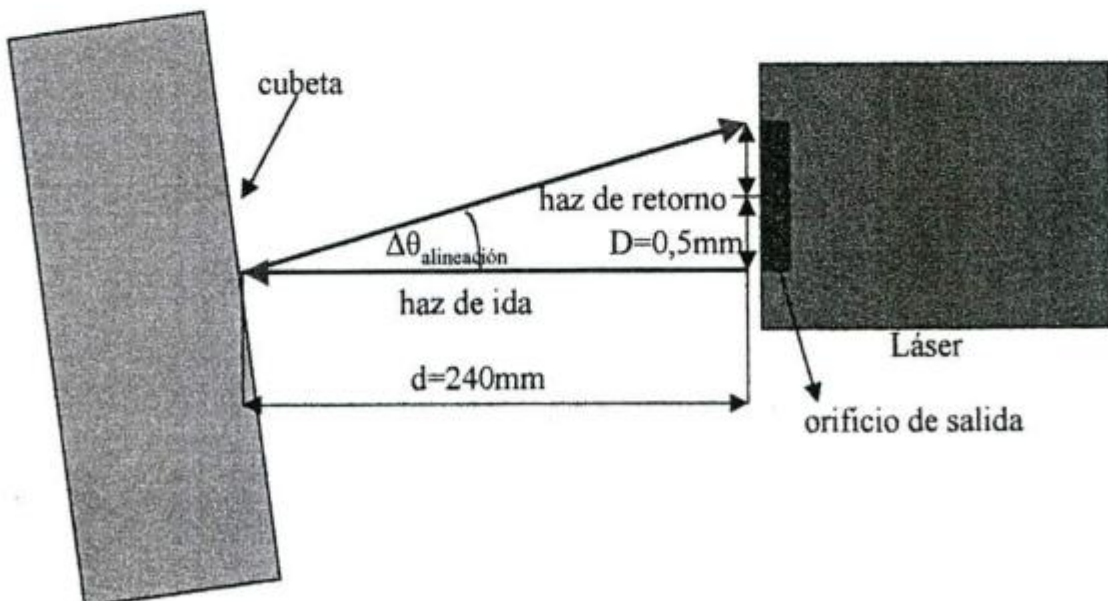


Figura D1 Alineación del sistema.

Realizando los cálculos resulta que:

$$\Delta\theta_{\text{alineación}} = \arctan \frac{D}{d} \approx 0,06^\circ \quad (\text{D4})$$

La indeterminación del goniómetro en la medición del ángulo de incidencia es la correspondiente a su mínima división, es decir 1 minuto. Pero debido a la dificultad en su medición su error se consideró de 5 minutos.

Expresando la indeterminación en el goniómetro en grados se tiene lo siguiente :

$$\Delta\theta_{\text{goniómetro}} = 0,0833^\circ \quad (\text{D5})$$

Y por último sumando a ambos se concluyó que :

$$\Delta\theta = 0,0833^\circ + 0,06^\circ = 0,143^\circ = 2,5 \times 10^{-3} \text{ rad.} \quad (\text{D6})$$

ii – Error en n debido al error en el desplazamiento

Para poder estimar el error en **n** debido al error en el desplazamiento δ_2 se debió calcular la derivada de la ecuación (31) del Capítulo 2, de la cual se obtuvo que :

$$\frac{\partial n}{\partial \delta_2} = - \frac{\text{sen } \theta \cos^2 \theta}{d_2 \left(\text{sen } \theta - \frac{\delta_2}{d_2} \right)^2 \sqrt{\left(\text{sen } \theta - \frac{\delta_2}{d_2} \right)^2 + \cos^2 \theta}} \quad (\text{D7})$$

Como se midió el índice de refracción de distintas sustancias líquidas por medio de la Técnica del Centroide y de la Técnica de la Figura de Speckle se estudió el error en el desplazamiento para cada una de ellas por separado.

Considerando que tanto el desplazamiento de la Figura de Airy como el desplazamiento de la Figura de Speckle se registraron con una cámara CCD los mismos se obtienen en pixels.

Entonces fue necesario conocer el tamaño de pixel de la cámara CCD para luego poder calcular estos desplazamientos en mm.

El tamaño de pixel fue medido por ambas técnicas y los resultados se muestran en el sección Medición del tamaño de pixel de la cámara CCD de este Apéndice.

Para ambos casos $\Delta\delta_2$ se calcula por la siguiente ecuación :

$$\Delta\delta_2 = \Delta\delta_{\text{ccd}} + \Delta T_p \quad (\text{D8})$$

donde ΔT_p es la indeterminación en el tamaño de pixel de la cámara CCD y $\Delta\delta_{\text{ccd}}$ es la indeterminación en el desplazamiento debido a algoritmo y al desvío estadístico. De la ecuación (D8) surge que :

$$\Delta\delta_{\text{ccd}} = \Delta\delta_{\text{algoritmo}} + \Delta\delta_{\text{estadístico}} \quad (\text{D9})$$

donde $\Delta\delta_{\text{algoritmo}}$ es la indeterminación en el algoritmo utilizado para calcular el desplazamiento de la figura de difracción o de la figura de speckle y $\Delta\delta_{\text{estadístico}}$ es la indeterminación en el desvío estadístico.

Error en el desplazamiento calculado por la Técnica del Centroide

Siguiendo a Alexander⁽²⁷⁾ en el cálculo del centroide de una figura de difracción se pudo estimar el error debido a la naturaleza del algoritmo utilizando la transformada de Fourier y su derivada. Una aproximación adecuada a nuestro sistema para la estimación de dicho error fue:

$$\delta \approx \frac{F'_e(1/T)}{\pi F_e(0)} \quad (\text{D10})$$

donde T es el período de muestreo que en nuestro caso es el tamaño de pixel efectivo, es decir, $8,30\mu\text{m}$ (ver sección Medición del tamaño de pixel de la cámara CCD). F_e es la transformada de Fourier de la figura de difracción y la prima denota la derivada.

Como la figura registrada por la cámara CCD tiene simetría aproximadamente circular, se puede representar sin pérdida de generalidad por la función circular

$$\text{circ}(\sqrt{x^2 + y^2}) = \begin{cases} 1 & \sqrt{x^2 + y^2} \leq 1 \\ 0 & \sqrt{x^2 + y^2} > 1 \end{cases} \quad (\text{D11})$$

A esta función hay que multiplicarla por la función muestreo δ_T , que es la que en verdad introduce el error en el algoritmo debido la discretización de una función continua. La

transformada de Fourier de una función circular como (D11) está relacionada a J_1 , función de Bessel de primera clase, de orden 1⁽²⁸⁾ de la siguiente forma

$$F_e(\rho) = J_1(2\pi\rho) \quad (D12)$$

Donde $\rho = \sqrt{f_x^2 + f_y^2}$ con f_x y f_y variables independientes referidas como frecuencias de la transformada de Fourier.

Realizando los cálculos en base a (D10) el error de medición en la posición de la Figura de difracción ($\Delta\delta_{\text{algoritmo}}$) resultó ser un 10% del tamaño del pixel de la cámara CCD para cada una de las dos ubicaciones del centroide (posición inicial y posición final).

En la siguiente tabla pueden visualizarse todas las mediciones de desplazamientos para una muestra de líquido en particular, en este caso agua, de donde surge que la magnitud del error estadístico es importante en el error total. Este desvío estadístico es representativo para todas las sustancias analizadas por esta técnica.

Líquido: Agua		
Medición	Ang. Incidencia	Desplazamiento [pixel]
1	30°	391,2
		391,3
		391,9
		393,6
		393,1
		391,6
		393,6
		391,7
		392,6
		393,3
		393,1
		391,3
		391,7
		391,2
		393,4
		391,6
393,5		
Desvío Estadístico		1,0

Tabla D1 Estadística de mediciones de desplazamientos del centroide para el agua.

En las Tablas D2, D3, D4 se muestran en forma resumida las mediciones de los desplazamientos del centroide con sus respectivos promedios para el caso del agua, alcohol etílico y acetona respectivamente.

En todos los casos el ángulo de incidencia fue de 30° y todas las sustancias utilizadas presentan grado analítico.

Líquido: Agua		
Medición	Ang. Incidencia	Desplazamiento [pixel]
1	30°	391,9
		393,6
		392,6
2		391,6
		393,5
		391,9
3		393,7
		391,6
		394,6
4		394,5
		394,7
		391,6
5		390,2
		394,5
		393,7
Promedio		392,9

Tabla D2 Mediciones de desplazamientos del centroide para el agua.

Líquido: Alcohol Etilico			
Medición	Ang. Incidencia	Desplazamiento [pixel]	
1	30°	408,9	
		408,8	
		407,9	
2		413,7	
		413,6	
		412,8	
3		413,5	
		412,8	
4		412,7	
		412,7	
5		412,1	
		412,2	
Promedio		411,8	

Tabla D3 Mediciones de desplazamientos del centroide para el alcohol etílico.

Líquido: Acetona		
Medición	Ang. Incidencia	Desplazamiento [pixel]
1	30°	409,7
		411,3
		415,0
2		409,8
		410,4
		412,1
3		409,7
		412,2
		410,3
4		409,7
		412,8
		412,1
5		415,0
		411,4
		415,8
Promedio		411,8

Tabla D4 Mediciones de desplazamientos del centroide para la acetona.

Reemplazando en la ecuación (D9) y tomando en consideración la Tabla D1, en este caso quedará :

$$\Delta\delta_{\text{ccd}} = 1,2 \text{ pixels} \Rightarrow \Delta\delta_2 \approx 10\mu\text{m} \quad (\text{D13})$$

Para todas las sustancias liquidas analizadas por la Técnica del Centroide.

Error en el desplazamiento calculado por la Técnica de la Figura de Speckle

En este caso se ajustó la curva del Coeficiente de Correlación vs. Desplazamiento mediante una curva gaussiana en el programa Origin. Este devuelve los parámetros buscados, en especial el máximo de la curva con su error. Luego, ese error es utilizado en el cálculo del error de desplazamiento.

Como se puede observar en la siguiente tabla el error estadístico es inferior que el resto de los errores considerados. Este desvío estadístico es representativo para todas las sustancias analizadas por esta técnica.

Líquido: Agua Salada			
Medición	Ang. Incidencia	Desplazamiento [pixel]	Error
1	20°	269,4	0,2
		269,2	0,2
		269,0	0,2
		269,4	0,2
		269,1	0,2
		269,2	0,2
		269,4	0,2
Desvío Estadístico		0,1	0

Tabla D5 Estadística de mediciones de desplazamientos de la Figura de Speckle para una muestra de agua salada en particular.

A continuación se muestran en forma resumida las mediciones de los desplazamientos de la Figura de Speckle junto a sus promedios (Tablas D6, D7, D8, D9, D10 y D11) para el caso del agua, alcohol etílico, acetona, xileno, agua salada y butanol, respectivamente.

Todas las sustancias son de grado analítico menos el agua saturada en sal. Las mediciones se realizaron para ángulos de 15° y 20°, dependiendo del líquido a medir.

Líquido: Agua			
Medición	Ang. Incidencia	Desplazamiento [pixel]	Error
1	15°	174,9	0,2
		174,9	0,2
2		174,5	0,2
		174,5	0,2
3		179,4	0,3
		179,2	0,2
4		179,5	0,2
		179,6	0,2
Promedio		177,1	0,2
1	20°	241,7	0,3
		241,6	0,3
2		242,1	0,3
		242,1	0,3
Promedio		241,9	0,3

Tabla D6 Mediciones de desplazamientos de la Figura de Speckle para el agua.

Líquido: Alcohol etílico			
Medición	Ang. Incidencia	Desplazamiento [pixel]	Error
1	20°	255,7	0,2
		255,8	0,2
2		255,9	0,2
		256,0	0,2
Promedio		255,8	0,2

Tabla D7 Mediciones de desplazamientos de la Figura de Speckle para el alcohol etílico.

Líquido: Acetona			
Medición	Ang. Incidencia	Desplazamiento [pixel]	Error
1	15°	185,3	0,3
		184,9	0,3
2		184,6	0,3
		184,2	0,3
Promedio		184,8	0,3
1	20°	256,1	0,3
		256,4	0,3
2		256,1	0,3
		256,1	0,3
Promedio		256,2	0,3

Tabla D8 Mediciones de desplazamientos de la Figura de Speckle para la acetona.

Medición	Ang. Incidencia	Desplazamiento [pixel]	Error
1	15°	236,6	0,3
		236,6	0,3
		236,5	0,3
		236,5	0,3
2		236,7	0,3
		236,8	0,3
		236,8	0,3
		236,8	0,3
Promedio		236,7	0,3
1	20°	323,5	0,3
		323,3	0,3
		323,2	0,3
		323,4	0,3
2		324,6	0,3
		324,5	0,3
		324,6	0,3
		324,6	0,3
Promedio		324,0	0,3

Tabla D9 Mediciones de desplazamientos de la Figura de Speckle para el xileno.

Líquido: Agua Salada			
Medición	Ang. Incidencia	Desplazamiento [pixel]	Error
1	20°	269,4	0,2
		269,2	0,2
		269,0	0,2
		269,4	0,2
		269,1	0,2
		269,2	0,2
		269,4	0,2
2		269,5	0,2
		269,1	0,2
		269,3	0,2
		269,2	0,2
		269,3	0,2
		269,4	0,2
		269,0	0,2
Promedio		269,2	0,2

Tabla D10 Mediciones de desplazamientos de la Figura de Speckle para el agua salada.

Líquido: Butanol			
Medición	Ang. Incidencia	Desplazamiento [pixel]	Error
1	15°	200,0	0,3
		200,0	0,3
		199,9	0,3
		199,9	0,3
2		200,0	0,3
		199,7	0,3
		199,9	0,3
		199,8	0,3
Promedio		199,9	0,3
1	20°	275,6	0,4
		275,6	0,4
		275,6	0,4
		275,8	0,4
2		274,4	0,4
		274,3	0,4
		274,3	0,4
		274,2	0,4
Promedio		275,0	0,4

Tabla D11 Mediciones de desplazamientos de la Figura de Speckle para el butanol.

Reemplazando la ecuación (D9) y teniendo en cuenta la Tabla D5, para este caso se obtiene :

$$\Delta\delta_{\text{ccd}} = \Delta\delta_{\text{algoritmo}} + 0,1 \quad (\text{D14})$$

donde $\Delta\delta_{\text{algoritmo}}$ varía según la sustancia (ver el error en Tablas D6, D7, D8, D9, D10 y D11).

iii – Error en n debido al error en la distancia entre las paredes de la cubeta

Para hallar en que error se incurre en este caso se calcula la derivada de la ecuación (31) del Capítulo 2 con respecto a d_2 de donde se obtiene que :

$$\frac{\partial n}{\partial d_2} = - \frac{\delta_2 \text{sen} \theta \cos^2 \theta}{d_2^2 \left(\text{sen} \theta - \frac{\delta_2}{d_2} \right)^3 \sqrt{\left(\text{sen} \theta - \frac{\delta_2}{d_2} \right)^2 + \cos^2 \theta}} \quad (\text{D15})$$

En el Capítulo 4 se especificó que la distancia mínima que pudo resolver el sistema CCD-Mitutoyo x10 fue de $6\mu\text{m}$. Tomando esto en consideración para cada posición, la indeterminación total en la distancia interna entre las paredes de la celda (Δd_2) fue de $12\mu\text{m}$. En las Tablas D12, D13 y D14 se pueden observar los resultados obtenidos en las mediciones de la distancia interna entre paredes para las cubetas A, B y C respectivamente.

X [μm]	Y(inicial) [μm]	Y(final) [μm]	Distancia [μm]
-44519	-24608	-2875	21733
	-2875	-24604	21729
	-24604	-2875	21729
-35960	-2875	-24603	21728
	-24603	-2876	21727
	-2876	-24604	21728
-24558	-24604	-2877	21727
	-2877	-24604	21727
	-24604	-2876	21728
-16540	-2877	-24604	21727
	-24604	-2875	21729
	-2875	-24603	21728
-4885	-24604	-2877	21727
	-2877	-24604	21727
	-24604	-2876	21728
Promedio			21728,1
Desv. Est.			1,6

Tabla D12 Mediciones de distancia interna entre paredes (Cubeta A).

X [μm]	Y(inicial) [μm]	Y(final) [μm]	Distancia [μm]
-2726	347	-21444	21791
	349	-21444	21793
	-21444	349	21793
-21412	349	-21444	21793
	-21444	349	21793
	349	-21444	21793
-29572	-21444	351	21795
	351	-21444	21795
	-21444	350	21794
-39104	350	-21445	21795
	-21445	349	21794
	349	-21444	21793
-44519	528	-21265	21793
	528	-21266	21794
	-21266	528	21794
Promedio			21793,5
Desv. Est.			1,1

Tabla D13 Mediciones de distancia interna entre paredes (Cubeta B).

X [μm]	Y(inicial) [μm]	Y(final) [μm]	Distancia [μm]
34423	32238	10500	21738
	10500	32237	21737
	10501	32237	21736
40428	31173	9434	21739
	9434	31174	21740
	31174	9435	21739
-24558	9435	31173	21738
	31173	9436	21737
	9436	31173	21737
-16540	31173	9436	21737
	9436	31173	21737
	31173	9437	21736
-4885	9437	31173	21736
	31173	9437	21736
	9437	31173	21736
	Promedio		21737,3
	Desv. Est.		1,3

Tabla D14 Mediciones de distancia interna entre paredes (Cubeta C).

Medición del tamaño de pixel de la cámara CCD

En esta sección se detallan las mediciones de tamaño de pixel comenzando con las obtenidas por la Técnica del Centroide y luego por la Técnica de la Figura de Speckle.

Para calcular el tamaño de pixel se contrastaron diversas mediciones de desplazamientos expresados en pixels con sus correspondientes desplazamientos en μm .

Después por la aplicación de la siguiente ecuación surge el parámetro buscado.

$$T_p = \frac{D_m}{D_{ccd}} \quad (D16)$$

donde T_p es el tamaño de pixel en μm , D_m es el desplazamiento en μm y D_{ccd} el desplazamiento en pixels.

Estudiando la propagación se llega a la siguiente expresión :

$$\Delta T_p = \left| \frac{\partial T_p}{\partial D_m} \right| \Delta D_m + \left| \frac{\partial T_p}{\partial D_{ccd}} \right| \Delta D_{ccd} \quad (D17)$$

donde $\frac{\partial T_p}{\partial D_m}$ es la derivada de la ecuación (D16) con respecto a D_m , $\frac{\partial T_p}{\partial D_{ccd}}$ es la derivada de la ecuación (D16) con respecto a D_{ccd} , ΔD_m es la indeterminación en el desplazamiento en μm y ΔD_{ccd} la indeterminación en el desplazamiento en pixels.

Y haciendo explicita las derivadas surge que :

$$\Delta T_p = \left| \frac{1}{D_{ccd}} \right| \Delta D_m + \left| \frac{D_m}{D_{ccd}^2} \right| \Delta D_{ccd} \quad (D18)$$

Es necesario aclarar que el tamaño de pixel empleado en los cálculos de desplazamiento es el que resultó de la Tabla D16 (Usando la Técnica de la Figura de Speckle), es decir $8,30 \mu m$. Entonces para el tamaño de pixel hallado por la Técnica de la Figura de Speckle se considera un $\Delta D_m = 2 \mu m$ debido a que se tiene un paso mínimo de la platina de $1 \mu m$ para cada lado, a D_m que surge de calcular el promedio de los desplazamientos en μm y es igual a $1813,35 \mu m$, a ΔD_{ccd} que es el error en el algoritmo y es igual a $0,2 \text{ pixels}$ y a D_{ccd} que es el promedio de los desplazamientos en pixels y es igual $218,47 \text{ pixels}$ se llega a que :

$$\Delta T_p = 0,01 \mu m \quad (D19)$$

Para el caso del Tamaño de pixel hallado por la Técnica del Centroide se considera $\Delta D_m = 2 \mu m$ (al igual que en el caso anterior), D_m igual a $3947,1 \mu m$, ΔD_{ccd} de $1,2 \text{ pixels}$ y a D_{ccd} de $500,65 \text{ pixels}$. Repitiendo los cálculos para esa, queda lo siguiente :

$$\Delta T_p = 0,02 \mu m \quad (D20)$$

Usando la Técnica del Centroide

La metodología realizada para la medición del tamaño de pixel de la CCD fue explicada en el Capítulo 4 y los resultados se muestran a continuación (Tabla D15).

Medición	Posición Inicial [μm]	Posición Final [μm]	Desplazamiento [μm]	Desplazamiento [pixel]	Tamaño pixel [μm]
1	0	3057	3057	367,2	8,326
2	3057	7147	4090	491,85	8,315
3	4090	8213	4123	495,76	8,317
4	4123	8289	4166	500,44	8,325
5	4166	8247	4081	490,73	8,316
6	4081	8246	4165	500,65	8,319
Promedio					8,320
Desv. Est.					0,005

Tabla D15 Medición tamaño de pixel (Centroide).

Usando la Técnica de la Figura de Speckle

La metodología realizada para la medición del tamaño de pixel de la CCD fue explicada en el Capítulo 4 y los resultados se muestran a continuación (Tabla D16).

Medición	Posición Inicial [μm]	Posición Final [μm]	Desplazamiento [μm]	Desplazamiento [pixel]	Tamaño pixel [μm]
1	0	1749	1749	210,91	8,292
2	1749	458	1291	155,95	8,276
3	458	2459	2001	240,33	8,324
4	2459	877	1581	189,93	8,326
5	877	2830	1953	235,56	8,290
6	2830	524	2306	278,16	8,291
Promedio					8,300
Desv. Est.					0,020

Tabla D16 Medición tamaño de pixel (Figura de Speckle).

En la Tabla D17 se resumen todos los errores estudiados de los que depende Δn (ver ecuación D1).

Técnica	Líquido	θ	Δn	$\text{sen } \theta$	$\text{cos } \theta$	d_z	δz	$\Delta \theta$	$\Delta \delta z$	Δd_z	$dn/d\theta$	$dn/\delta z$	dn/dd_z	error en θ	error en δz	error en d_z
Centróide	acetona	30°	0,0037	0,50	0,87	21,728	3,418	0,0025	0,010	0,012	1,29	0,16	0,07	0,0032	0,0016	0,0009
	agua	30°	0,0034	0,50	0,87	21,728	3,261	0,0025	0,010	0,012	1,19	0,15	0,06	0,0030	0,0015	0,0008
	alcohol	30°	0,0037	0,50	0,87	21,728	3,418	0,0025	0,010	0,012	1,29	0,16	0,07	0,0032	0,0016	0,0009
	agua	15°	0,0048	0,26	0,96	21,793	1,470	0,0025	0,003	0,012	1,82	0,30	0,11	0,0045	0,0008	0,0013
	agua	20°	0,0039	0,34	0,94	21,793	2,008	0,0025	0,003	0,012	1,49	0,23	0,09	0,0037	0,0008	0,0010
	alcohol	20°	0,0043	0,34	0,94	21,793	2,123	0,0025	0,003	0,012	1,64	0,24	0,10	0,0041	0,0008	0,0012
	acetona	15°	0,0052	0,26	0,96	21,793	1,533	0,0025	0,003	0,012	1,95	0,31	0,12	0,0049	0,0010	0,0014
	acetona	20°	0,0044	0,34	0,94	21,793	2,126	0,0025	0,003	0,012	1,65	0,24	0,10	0,0041	0,0008	0,0012
	xileno	15°	0,0083	0,26	0,96	21,737	1,964	0,0025	0,003	0,012	3,11	0,39	0,21	0,0078	0,0013	0,0025
	xileno	20°	0,0069	0,34	0,94	21,737	2,689	0,0025	0,003	0,012	2,59	0,31	0,18	0,0065	0,0010	0,0021
Figura	agua salada	20°	0,0047	0,34	0,94	21,793	2,235	0,0025	0,003	0,012	1,80	0,25	0,11	0,0045	0,0006	0,0013
	butanol	15°	0,0060	0,26	0,96	21,737	1,659	0,0025	0,003	0,012	2,25	0,33	0,14	0,0056	0,0011	0,0017
	butanol	20°	0,0050	0,34	0,94	21,737	2,282	0,0025	0,004	0,012	1,88	0,26	0,12	0,0047	0,0011	0,0014
	sol. 0.14 agua	25°	0,0034	0,42	0,91	21,793	2,604	0,0025	0,003	0,012	1,31	0,18	0,07	0,0033	0,0005	0,0009
	sol. 0.08 agua	25°	0,0034	0,42	0,91	21,793	2,596	0,0025	0,003	0,012	1,30	0,18	0,07	0,0032	0,0005	0,0009
	sol. 0.05 agua	25°	0,0034	0,42	0,91	21,793	2,589	0,0025	0,003	0,012	1,30	0,18	0,07	0,0032	0,0005	0,0009
	sol. 0.024 agua	25°	0,0034	0,42	0,91	21,793	2,588	0,0025	0,003	0,012	1,29	0,18	0,07	0,0032	0,0005	0,0009
	sol. 0.016 agua	25°	0,0034	0,42	0,91	21,793	2,588	0,0025	0,003	0,012	1,29	0,18	0,07	0,0032	0,0005	0,0009
	sol. 0.01 agua	25°	0,0034	0,42	0,91	21,793	2,588	0,0025	0,003	0,012	1,29	0,18	0,07	0,0032	0,0005	0,0009
	sol. 0.17 xb	20°	0,0063	0,34	0,94	21,737	2,574	0,0025	0,004	0,012	2,37	0,29	0,16	0,0059	0,0012	0,0019
Speckle	sol. 0.09xb	20°	0,0065	0,34	0,94	21,737	2,608	0,0025	0,004	0,012	2,43	0,30	0,16	0,0061	0,0012	0,0019
	sol. 0.06xb	20°	0,0066	0,34	0,94	21,737	2,620	0,0025	0,004	0,012	2,45	0,30	0,16	0,0061	0,0012	0,0020
	sol. 0.03xb	20°	0,0066	0,34	0,94	21,737	2,636	0,0025	0,004	0,012	2,48	0,30	0,17	0,0062	0,0012	0,0020
	sol. 0.02xb	20°	0,0066	0,34	0,94	21,737	2,637	0,0025	0,004	0,012	2,49	0,30	0,17	0,0062	0,0012	0,0020
	sol. 0.01xb	20°	0,0066	0,34	0,94	21,737	2,637	0,0025	0,004	0,012	2,49	0,30	0,17	0,0062	0,0012	0,0020

Tabla D17 Análisis de todos los errores involucrados en la medición de n .

Bibliografía

1. E. Peruca *Optica, Electricidad y Magnetismo Física General y Experimental; Tomo II* Editorial Labor S.A. Barcelona-Madrid (1958).
- 2.E. Moreels, C. de Greef and R. Finsy, Laser light refractometer; *Appl. Opt.* 23, 3010-3013 (1984).
- 3.De Nicola S., Ferraro P., Finizio A., Pesce G. and Pierattini G., *Opt. Commun.* 118 491 (1995).
- 4.Shojiro Nemoto, Measurement of the refractive index of liquid using laser beam displacement; *Applied Optics* vol.31 N°31 (1992).
- 5.M. F .Ruiz Gale, E. N. Hogert y N. G. Gaggioli, Medición del índice de refracción en líquidos utilizando un haz láser, 88ª Reunión Nacional de la Asociación Física Argentina (AFA) Bariloche, Argetina (2003).
- 6 D.D. Jenkins, Refractive indices of solutions; *Phys. Educ.* vol.17 82-83 (1982).
- 7.M.V.R.K. Murty and R.P. Shukla, Simple Method for Measuring the Refractive Index of a Liquid; *Optical Engineering* vol.18 N°2 (1979).
- 8.Mahmood bin Mat Yunus and Azizan bin Abdul Rahman, Refractive index of solutions at high concentrations; *Applied Optics* vol.27 N°16 (1988).
- 9.M. de Angelis, S. De Nicola, P. Ferraro, A. Finizio and G. Pierattini, A reflective grating interferometer for measuring the refractive index of liquids; *Pure Appl. Opt.* 5 N°6, 761-765 (1996).
- 10.M. Le Menn and J. Lotrian, Refraction index measurement by a laser-cube-capillary technique; *Aplied. Phys.* 34 1256-1265 (2001).
11. Universidad Carlos III de Madrid, *Práctica de Laboratorio de Electricidad y Magnetismo* Depto de Física (2002).
- 12.Born and Wolf, *Principles of Optics*; 4º edición Pergamon Press (1970).
- 13.Robert K. Erf, *Speckle Metrology*, Academic Press (1978).
- 14 Hogert, Lunazzi y Gaggioli, Estudio general del desplazamiento del speckle; *Revista aplicada e instrumentacao* vol. 3-nº2 134,Brasil (1988).
- 15.J. W. Goodman, *Statistical Optics*, Wiley-Interscience (1985).
- 16.C. E. Shannon, Communication in the presence of noise; *Proc. IRE*, 37, 10 (1949).
- 17.E.T. Whittaker, On the functions wich are represented by the expansions of the interpolation theory; *Proc. Roy. Soc. Edinburgh, Sect A*, 35, 181 (1915).
- 18.J. W. Goodman, *Proc. IEEE* 53. p. 1688 (1965)

19. R. Aparicio, Estudio del fenómeno de electroerosión mediante técnicas ópticas; Tesis de Maestría, UNGSM-CNEA (2003).
20. B.W. Grange, W. H. Stevenson and R. Viskanta; Refractive Index of liquid solutions at low temperatures:an accurate measurement Applied. Optics vol.15 N°4 (1976).
21. J. W. Goodman, Statistical Optics, Wiley-Interscience (1985).
22. Mehlenbacher V.C., Análisis de Grasas y Aceites; Enciclopedia de la Química Industrial. Tomo 6. Primera Edición. Editorial URMO. Bilbao (1979).
23. AOAC, Official Methods of Analysis of AOAC International; Volumen II. 16va. Edición. Arlington (1995).y FAO, Codex Alimentarius, Parte 5, 8 y 13.
24. Kirk R., Egan H., Sawyer R., Composición y Análisis de Alimentos; Segunda Edición. CECSA. México D.F. (1996).
25. Berl, Lunge y D'ans, Métodos de Análisis Químico Industrial tomo primero (1956).
26. D. R. Lide. "CRC Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, 70th edition, (1998-1999).
27. Brian Alexander and Kim Chew Ng, Elimination of systematic error in subpixel accuracy centroid estimation; Optical Engineering vol.30 N°9 (1991).
28. J. W. Goodman, Introduction to Fourier Optics; Mc Graw-Hill New York (1968).

Agradecimientos

Es mi deseo expresar mis agradecimientos a quienes de una u otra forma colaboraron para que pudiera realizar este trabajo.

A los integrantes del Grupo de Optica y Láser (IAMEND-ENDE) y autoridades del Instituto Sabato:

Muy especialmente a la Dra. Elsa N. Hogert y a la Lic. María Fernanda Ruiz Gale que aceptaron diridir este Tesis.

Lic.Mónica R. Landau

Dr. Néstor G. Gaggioli

Sr. José Marengo

Dr. Marta Ruch

Lic. Horacio Mendonça

Lic. Javier Fava

Lic. Cristina Spinosa

Dra. Alicia Sarce

Dr. Manuel Iribarren

A mi familia :

Miriam

Juana

Francisco

Silvina