

ANÁLISIS DE FOURIER DE LA INTENSIDAD EN LA DETERMINACIÓN INTERFEROMÉTRICA DE CURVAS DE CONCENTRACIÓN

E. E. Alanís, G. G. Romero*, C. C. Martínez

Facultad de Ciencias Exactas - Consejo de Investigación
Universidad Nacional de Salta
Buenos Aires 177- 4400- Salta - Argentina
e-mail: marigra@ciunsa.edu.ar

Se propone un método interferométrico para la determinación de la curva concentración-distancia en un experimento de difusión en soluciones salinas binarias. Un delgado haz láser efectúa un barrido de la celda de difusión, en la dirección del gradiente de concentración que se supone unidimensional. Este haz interfiere con el haz de referencia en un interferómetro del tipo Mach-Zehnder y las variaciones de intensidad son registradas por un fotodetector, digitalizadas y almacenadas en computadora para su posterior análisis. Aplicando el método de la transformada de Fourier se determina la fase de la función intensidad, módulo 2π . En la aproximación de dependencia lineal del índice de refracción con la concentración, el desenvolvimiento de la fase conduce a una función afín a la curva concentración-distancia. Mediante una comparación de los datos experimentales con la curva teórica correspondiente a las condiciones del experimento, se determina el coeficiente de difusión.

A simple method to determine the concentration profile in a saline solution is described. A Mach-Zehnder interferometer type device is used to determine the variations of the refraction index. The diffusion cell is placed in one arm and it is scanned by a laser beam in the diffusion direction. The intensity variations in the fringe pattern are registered by means of a photomultiplier tube, digitized and stored in a computer. The interference phase is measured using the Fourier-transform method and unwrapping the 2π discontinuities, yielding a curve similar to the theoretical one. The most probable value of the diffusion coefficient D is obtained by comparing the experimental and the theoretical curves, by an iterative process using D as an adjustment parameter.

I. INTRODUCCIÓN

En general, los métodos de medición del coeficiente de difusión en líquidos, cuando el sistema se encuentra en un estado no estacionario, consisten en determinar experimentalmente la distribución espacial de concentración en un instante de tiempo dado, $C(x,y,z,t)$. La comparación de este resultado con la distribución teórica, solución de la ecuación diferencial dada por la segunda ley de Fick (ver ec. 2) con las condiciones iniciales y de contorno adecuadas, permite la determinación del coeficiente D ⁽¹⁾.

Existen numerosos métodos para determinar la distribución de concentración entre los que se cuentan los métodos ópticos, en general interferométricos. Recientemente se ha perfeccionado el uso de la interferometría holográfica^(2,3) resultando un método sencillo y preciso para la medición de D . En otro trabajo⁽⁴⁾, se destacan las ventajas de la interferometría holográfica frente a otras técnicas clásicas de interferometría. Los autores han introducido algunas mejoras a las técnicas reportadas en las referencias citadas, proponiendo un método para la reducción de los datos que facilita el proceso de iteración en el cálculo del coeficiente D ⁽⁵⁾.

No obstante las ventajas mencionadas de la interferometría holográfica, en dicha técnica subsisten aún los inconvenientes propios del proceso de revelado necesario, tanto en la etapa de construcción de los hologramas como en el registro fotográfico de los interferogramas. Además, la etapa de medición de las franjas de interferencia para obtener los datos suministrados por la experiencia, es una tarea delicada que puede introducir errores adicionales.

En el presente trabajo se propone una técnica basada en la interferometría Mach-Zehnder clásica, donde se introducen algunos aspectos novedosos tanto en el arreglo experimental cuanto en la adquisición y reducción de los datos, que facilitan el relevamiento de la curva concentración-distancia en un experimento de difusión y permite la obtención del coeficiente de difusión de una manera simple y elegante.

II. TEORÍA

En experimentos de difusión en líquidos es usual disponer el montaje de manera tal que la distribución de concentración sea unidimensional. Sea por ejemplo el caso que nos interesa en que una larga columna de agua pura, reposa sobre una larga columna de solución. En este caso las condiciones iniciales, para $t=0$, son descritas por:

$$\begin{aligned} C &= C_0 \quad \text{para} \quad x < 0 \\ C &= 0 \quad \text{para} \quad x > 0 \end{aligned} \quad (1)$$

El proceso de difusión está gobernado por las leyes de Fick:

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{y} \quad \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2)$$

cuya solución $C(x,t)$ para el caso unidimensional y con las condiciones iniciales dadas, viene expresada por la función error complementaria⁽⁶⁾.

$$\frac{C(x,t)}{C_0} = 0,5 \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}} \right) \quad (3)$$

La distribución de concentración en función de los parámetros adimensionales, C/C_0 y $z = x/(4Dt)^{1/2}$, se muestra en la figura 1.

Para bajas concentraciones, existe una relación lineal entre la concentración y el índice de refracción de la solución, por lo que la distribución de índice de refracción, $n(x,t)-n_0$, en la dirección x de difusión y al tiempo t , vendrá dada por una curva afín a la de la figura 1, donde n_0 es el índice de refracción del solvente.

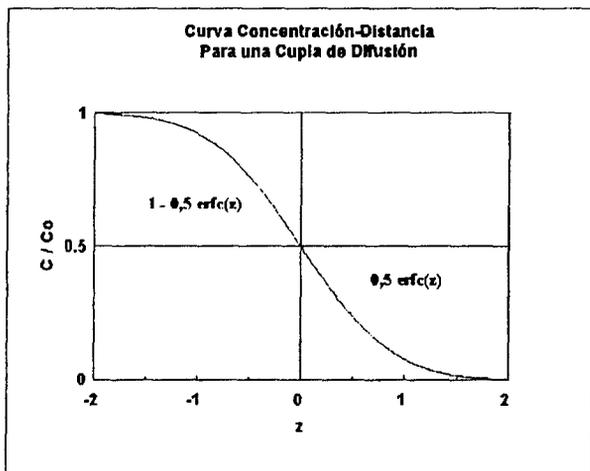


Figura 1: Distribución de concentración en función de los parámetros adimensionales.

III. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En lo que sigue, se ilustrará el método utilizando los resultados obtenidos en una experiencia de difusión de una solución de NaCl en agua, con concentración inicial 0,25 molar y a 20 °C de temperatura.

Dispositivo experimental.

La celda de difusión es un recinto prismático de 12 cm de altura y 4 cm de ancho correspondientes a las ventanas de entrada y salida de la luz, que son paralelas y están separadas 1 cm. En la mitad inferior de la celda se coloca la solución de mayor concentración y encima de ésta se vierte la solución menos concentrada (eventualmente solvente puro) mediante un procedimiento usual, procurando formar una interfase nítida para satisfacer las condiciones iniciales descritas en la sección anterior. Un delgado haz láser, proveniente de una fuente de HeNe de 10 mW, atraviesa la celda en dirección perpendicular al gradiente de concentración y a las ventanas de la celda. Al cabo de un tiempo t de iniciado el proceso de difusión, el haz efectúa un barrido en la dirección del gradiente (coordenada x , vertical) desde la zona de concentración $C=0$ hasta la zona de concentración C_0 , experimentando una variación de fase a la salida, $\Delta\phi(x,t)$, proporcional a la variación de índice de refracción $n(x,t)-n_0$, y por ende a la distribución de concentración, $C(x,t)$, en el supuesto de relación lineal entre ambas magnitudes:

$$\Delta\phi(x,t) = (2\pi d/\lambda) \{n(x,t)-n_0\} = (2\pi d/\lambda) A C(x,t) \quad (4)$$

donde d es el espesor constante de la celda, λ la longitud de onda de la luz, y A una constante.

En lo sucesivo no se escribirá el tiempo explícitamente en las ecuaciones, dado que es una constante en cada

experiencia. Se supone que el tiempo que insume el barrido del haz es lo suficientemente pequeño como para despreciar las variaciones de concentración ocurridas en dicho intervalo.

Dado que no es práctico mover el haz de referencia para efectuar el barrido, se desplaza la celda de difusión con un movimiento uniforme controlado. La celda va montada en una plataforma que es desplazada por un tornillo micrométrico, el cual a su vez es girado por medio de un motor paso a paso. El sistema es controlado por computadora y es posible posicionarlo con una repetibilidad de $\pm 1 \mu\text{m}$, a la vez que seleccionar un amplio rango de velocidades.

El problema ahora es determinar las variaciones de fase del haz objeto, a medida que efectúa el barrido de la celda, lo que se logra haciéndolo interferir con otro haz de fase constante, haz de referencia, y registrando adecuadamente las variaciones de intensidad resultantes. El dispositivo experimental utilizado se muestra en la figura 2.

El diámetro del haz de barrido determinará la resolución lograda en la detección de las variaciones de índice de refracción. Si bien es posible en principio esperar el tiempo necesario para que el gradiente de concentración se extienda lo suficiente, otros factores limitan este tiempo. En primer lugar, para poder aplicar el modelo de cupla infinita y utilizar la solución dada por la ecuación (3), debe evitarse que las variaciones de concentración lleguen a los límites superior e inferior de la celda.

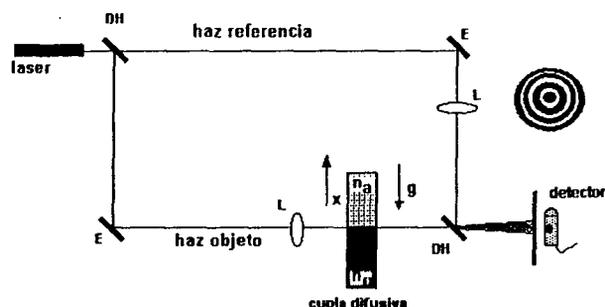


Figura 2: Esquema del interferómetro utilizado.

Por otro lado, en el caso presente existen limitaciones mecánicas en el recorrido que se le puede dar al haz objeto, y es necesario que la zona del gradiente de difusión quede contenida enteramente en un espacio de 2,5 cm, que es el recorrido del tornillo micrométrico disponible.

Una forma conveniente de reducir la sección del haz dentro de la celda consiste en interponer una lente convergente de larga distancia focal y ubicar el foco de la misma en la mitad del espesor de la celda con lo que se logra reducir la sección del haz lo suficiente en la región de interés. El haz será divergente a la salida de la celda, lo cual es una ventaja, ya que si el haz de referencia es expandido en forma similar el patrón de interferencia a la salida del interferómetro consistirá de franjas circulares concéntricas.

Las variaciones de intensidad en el centro del patrón están relacionadas con las variaciones de fase. La zona central pasa alternadamente de brillante a oscura cada vez que el camino óptico varía en media longitud de onda (la fase varía en $\pm\pi$). Estas variaciones de intensidad luminosa son registradas por medio de un fotomultiplicador, digitalizadas con una frecuencia de muestreo, f , apropiada y almacenadas en computadora. Siendo constante la velocidad, v , de barrido del haz objeto, la coordenada espacial x , en la dirección de difusión viene dada por $x = k v / f$, donde k es un entero correspondiente al k -ésimo dato del muestreo.

Un ejemplo de la señal registrada por el fotodetector, proporcional a la intensidad, se muestra en la figura 3

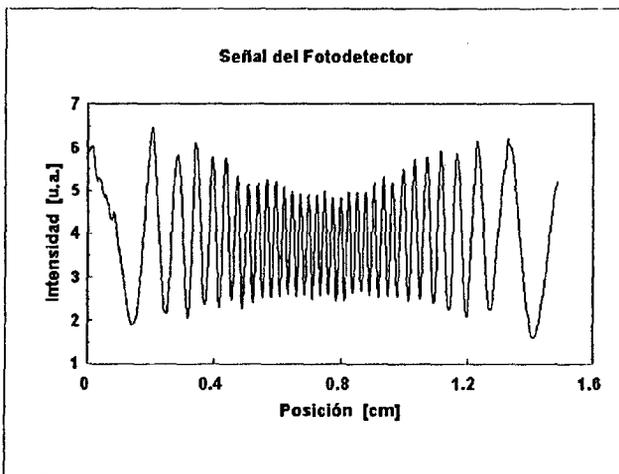


Figura 3.: Señal típica del fotodetector.

Determinación de la fase.

Una forma de determinar la fase consiste en asignar un orden de interferencia $N(x)$ a cada máximo de la función intensidad. La distribución de índice de refracción dentro de la celda vendrá dado por la expresión:

$$\Delta n(x) = N(x) \lambda / d \quad (5)$$

donde $N=0$ en la región de solvente puro y crece monótonamente hacia la región de concentración C_0 . Este método ha sido utilizado por los autores en una publicación reciente⁽⁷⁾.

En este trabajo seguiremos el método de la transformada de Fourier, utilizado por otros autores para la evaluación automática de patrones de interferencia^(8,9,10).

La intensidad medida por el fotodetector puede ser escrita en la forma:

$$i(x) = a(x) + b(x) \cos(\phi(x)) \quad (6)$$

donde $a(x)$ representa las variaciones de intensidad de fondo, $b(x)$ está relacionado con las variaciones locales de contraste y $\phi(x)$ es la fase de interferencia que debe ser determinada a partir de $i(x)$. Llamando:

$$c(x) = 0,5 b(x) \exp[j(\phi(x))] \quad (7)$$

la ecuación (5) puede escribirse:

$$i(x) = a(x) + c(x) + c^*(x) \quad (8)$$

donde $j=\sqrt{-1}$ y c^* es el complejo conjugado de c . La transformada de Fourier de $i(x)$ puede expresarse:

$$I(u) = A(u) + C(u) + C^*(u) \quad (9)$$

Dado que (5) es una función real, su transformada tendrá la parte real par y la parte imaginaria impar, por lo que el espectro de amplitud será simétrico respecto del origen. Aplicando un filtro pasabanda en el espacio de frecuencia es posible modificar el espectro para eliminar $A(u)$ (que contiene la parte continua y variaciones de muy baja frecuencia) y uno de los otros dos términos. En la figura 4 se muestra la transformada de Fourier de una señal típica indicándose también el filtro aplicado, con lo que queda sólo el término $C(u)$. Dado que el espectro resultante no es simétrico, la transformada inversa será la función compleja, $c(x)$, de donde puede extraerse la fase, $\phi(x)$, como:

$$\phi(x) = \arctang\left(\frac{Im\ c(x)}{Re\ c(x)}\right) \quad (10)$$

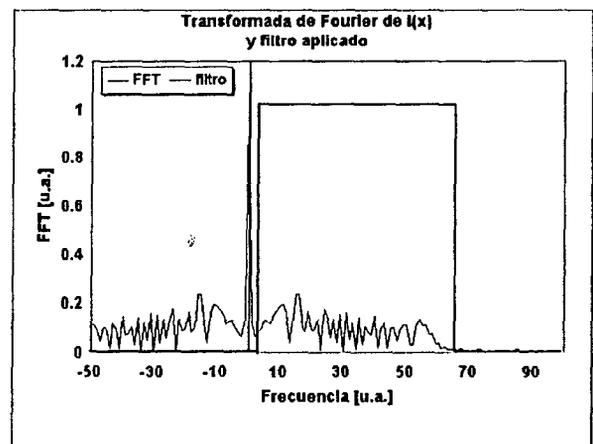


Figura 4: Transformada de Fourier de la intensidad y filtro aplicado.

Desenvolvimiento de fase.

La fórmula (10) da la fase módulo 2π en el intervalo $(-\pi, \pi)$ como se muestra en la figura 5.

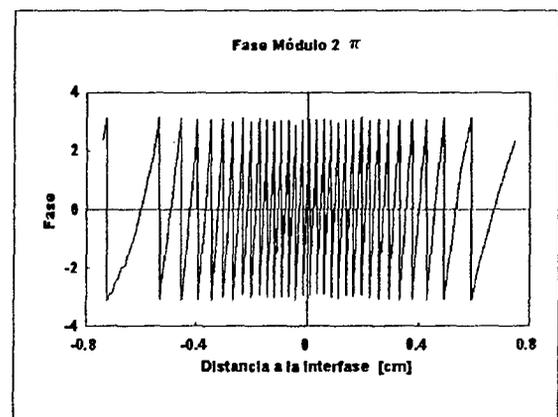


Figura 5: Fase Módulo 2π

La obtención de la distribución continua de fase se facilita en este caso por el hecho de saberse de antemano que es una función monótona creciente entre $C=0$ y

$C=C_0$, por lo que puede utilizarse un método sencillo de recurrencia para su desenvolvimiento a lo largo del eje x .

Llamando $N(x_k)$ al número de veces que la fase gira 2π , entonces:

$$N(x_1)=0$$

$$N(x_k) = \begin{cases} N(x_{k-1}) & \text{si } |\phi(x_k) - \phi(x_{k-1})| < \pi \\ N(x_{k-1}) + 1 & \text{si } |\phi(x_k) - \phi(x_{k-1})| \geq \pi \end{cases}$$

$$k = 2, 3, \dots,$$

$$\phi_{continua}(x_k) = \phi(x_k) + 2\pi N(x_k), \quad k = 1, 2, \dots \quad (11)$$

La fase desenvuelta se muestra en la figura 6, como función de la posición a lo largo de la celda de difusión. El origen de coordenadas se ha tomado en la interfase y la distribución ha sido normalizada a fin de compararla con la curva concentración-distancia, dada por la ecuación (3).

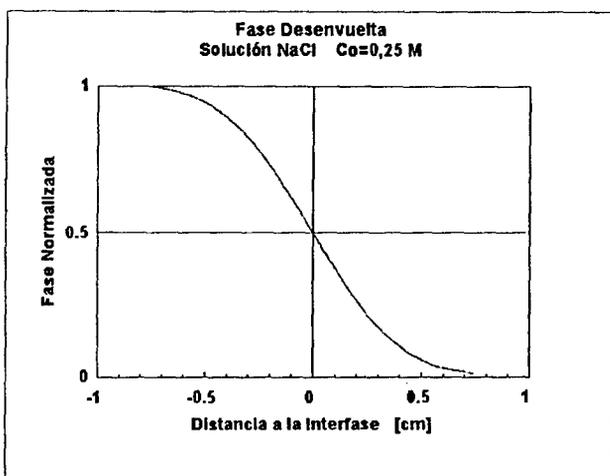


Figura 6: Fase desenvuelta.

Volviendo a la ecuación (4), se ve que:

$$\phi_{cont.}(x,t) = (2\pi d/\lambda) A C(x,t) = B C(x,t)$$

$$y \quad \{\phi_{cont.}(x,t)\}_{max} = B C_0$$

donde B es una constante. Luego, la distribución de fase normalizada será:

$$\phi_{cont.}(x,t) / \{\phi_{cont.}(x,t)\}_{max} = C(x,t) / C_0 \quad (12)$$

Determinación del coeficiente de difusión, D .

Para determinar el coeficiente de difusión D basta con calcular la función error complementaria de la ecuación (3), correspondiente al tiempo t , transcurrido desde el inicio de la experiencia, y compararla con la distribución normalizada de fase. Como las curvas teóricas dependen del valor de D , se parte de un valor arbitrario y se lo modifica hasta lograr el mejor ajuste entre la curva teórica de la figura 7 y la experimental de la figura 6 con lo que se obtiene el mejor valor del coeficiente de difusión. El criterio seguido para el ajuste es lograr que la desviación media entre las dos curvas, dada por la expresión:

$$e = (1/n) \sqrt{\sum (x_k - y_k)^2} \quad (13)$$

sea mínima, donde x_k e y_k son los valores teóricos y experimentales, y n el número de datos. En la tabla 1 se

muestran algunos valores de D que fueron probados y los correspondientes valores de e obtenidos, para la experiencia descrita. En negrita figura el valor de D adoptado.

En la figura 7 se muestra la curva teórica calculada con el valor de D que minimiza la expresión (13), junto con algunos puntos experimentales extraídos de la figura 6. No se dibujan todos los puntos por razones de claridad, ya que la superposición entre ambas curvas es muy marcada.

TABLA 1: VALORES DE D Y DESVIACIONES e , CORRESPONDIENTES, ENTRE LA CURVA TEÓRICA Y EXPERIMENTAL. SOLUCIÓN DE NaCl, $C_0 = 0,25$ M, $T = 20$ °C

$D \cdot 10^5$ cm ² /s	Desvío Promedio, $e \cdot 10^5$
1.36	9.07
1.37	8.23
1.38	7.65
1.39	7.40
1.4	7.50
1.41	7.92
1.42	8.62

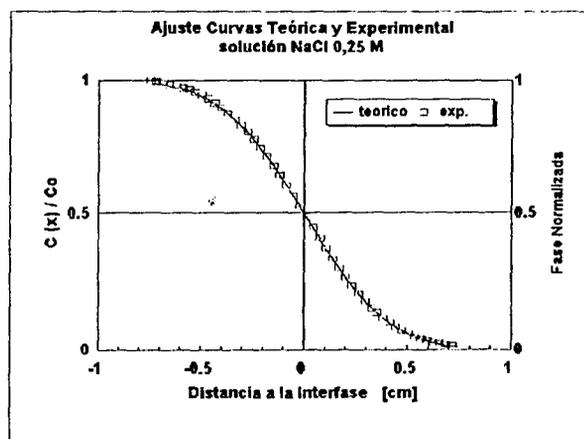


Figura 7: Curvas teórica y experimental. Sólo algunos puntos correspondientes a la figura 6 se han graficado para que pueda apreciarse el ajuste entre ambas.

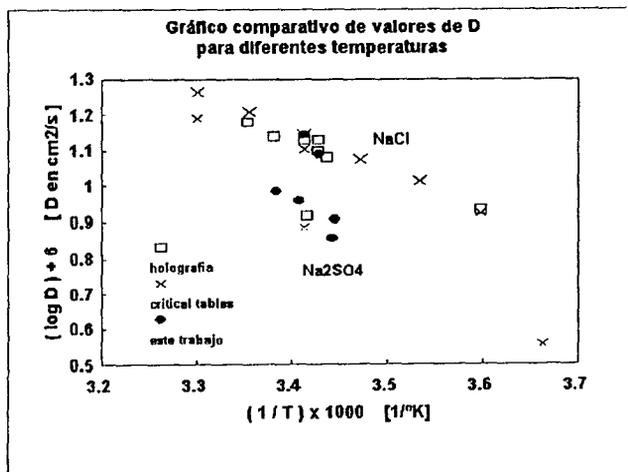


Figura 8: Logaritmo del coeficiente de difusión D vs. el recíproco de la temperatura, para soluciones de NaCl y Na_2SO_4 . Resultados obtenidos por diferentes técnicas.

Se realizaron varias experiencias con soluciones de NaCl y Na₂SO₄ en concentraciones iniciales C₀ de 0,25 molar y 0,125 molar respectivamente, a temperaturas diferentes. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 8, donde se comparan con mediciones realizadas por los autores aplicando la técnica de interferometría holográfica y datos tabulados en las International Critical Tables.

Agradecimientos.

Este trabajo ha sido financiado por el Consejo de Investigación (proyecto N° 402) y la Facultad de Ciencias Exactas de la U.N.Sa.

Referencias

- 1 - Jost, W.; in "Diffusion in solids, liquids, gases". Academic Press Inc., Publishers. New York (1965).
- 2 - Ruiz-Beviá, F., Celdrán-Mallol, A., Santos-García, C., Fernández-Sempere, J. Appl. Opt. **24**, (10), 1481-1484 (1985).
- 3 - Fernandez, S., Ruiz-Beviá, F. Colom-Valiente and Más-Perez, F. J. Chem. Eng. Data. **41**, 47-48 (1996).
- 4 - Ruiz-Beviá, F., Celdrán-Mallol, A., Santos-García, C., Fernández-Sempere, J. Can. J. Chem. Eng. **63**, 765-771 (1985).
- 5 - Alanís, E., Romero, G. y Martínez, C. En referato publicación Revista Asades **2** (1997).
- 6 - Crank J., in "The Mathematics of Diffusion". Oxford University Press (1964).
- 7 - Alanís, E., Romero, G. y Martínez, C. Actas 19ª Reunión Nacional Asades, 07.1-07.4, Tomo II (1996).
- 8 - Takeda, M., Ina, H., Kobayashi, S. J. Opt. Soc. Am. **72**, 156-160 (1982).
- 9 - Macy, W. Appl. Opt. **22**, 3898-3901 (1983).
- 10 - Kreis, T. J. Opt. Soc. Am. A **3**, (6) 847-855 (1986).