



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

POSGRADO EN CIENCIAS FÍSICAS  
FACULTAD DE CIENCIAS

“Predicción de propiedades ópticas de películas inhomogéneas por medio de modelos de transferencia radiativa y su aplicación en pinturas”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
DOCTOR EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:

FERNANDO ADOLFO CURIEL VILLASANA

DIRECTOR DE TESIS: DR. Rubén Gerardo Barrera Pérez

COMITÉ TUTORAL: DRA. Rocío Jáuregui Renaud  
DR. Víctor Romero Rochín

pcf

posgrado en ciencias físicas  
u n a m

MÉXICO, D.F. mayo de 2004

# Capítulo 1. Introducción.

---

## 1.1. Problema, objetivo y alcance.

Aproximadamente el 85 % de la percepción sensorial del homo sapiens es visual [1]. El modelo que nuestra mente tiene del Universo está influenciada principalmente por esta forma de percepción y una parte importante de nuestra corteza cerebral está dedicada a procesar la información que llega al cerebro como luz, una forma de energía radiativa. Aún más, parece que las conexiones neurales del neocórtex están hechas de tal manera que la información visual sea la manera más natural de asimilar información del cerebro humano [2]. Puede afirmarse que nuestro modelo de la naturaleza es intrínsecamente visual. En otras palabras, las propiedades ópticas de las cosas son necesariamente importantes para la percepción humana del mundo.

Las propiedades ópticas de las películas que se usan en industrias como la del papel o la de los recubrimientos decorativos son el objeto principal de esta tesis. Estas películas están constituidas por un medio ópticamente homogéneo y transparente de polímero, al cual se agregan cantidades controladas de partículas microscópicas (pigmentos) caracterizadas por un índice de refracción distinto al del polímero y que le dan a la película final diferentes propiedades de color, brillo y cubriente. Esto es lo que se llama una película pigmentada.

Una película pigmentada delgada, de tan sólo unos pocos micrómetros de espesor, puede cambiar radicalmente la apariencia de un objeto cualquiera. Esto se logra mediante la cuidadosa selección de la matriz polimérica, y de las partículas embebidas en ella. Estos componentes simples interactúan de manera compleja con la luz y producen apariencias muy diversas: metálicas, brillantes, mate, oscuras o blancas.

La apariencia en seco de una película delgada de polímero típica es, al menos a simple vista, transparente. En realidad, la mayoría de los polímeros absorben mucho más que el agua en el visible, de cuatro a cinco órdenes de magnitud más [2]. Esto significa, por ejemplo, que se puede ver sin problema a través de toda el agua de una alberca, mientras que es difícil ver a través de un frasco lleno de polímero de unas pocas decenas de centímetros de espesor. Pero una pintura es bastante más compleja que solo una matriz de polímero. Es la interacción de la luz que penetra en esta matriz con las partículas que se adicionan para pigmentarlas, lo que produce efectos tan diversos en la apariencia. Estas partículas tienen propiedades ópticas específicas que permiten controlar la apariencia final del recubrimiento.

Una combinación adecuada de propiedades como el tamaño, la geometría, la concentración y el índice de refracción de los pigmentos son usadas para generar propiedades ópticas específicas como el blanco, el negro, o la apariencia brillante o mate. Para lograr una apariencia blanca, por ejemplo, se requiere que el pigmento tenga una diferencia significativa en el índice de refracción respecto al polímero y que su tamaño sea del orden de magnitud de las longitudes de onda del visible [2]. Esto maximiza el esparcimiento de luz dentro de

la película, efecto que junto con la ausencia de absorción, da la apariencia de blancura. Para lograr un color profundo, se necesitan pigmentos que absorban fuertemente en diferentes longitudes de onda del visible y que generalmente son de un tamaño mucho más pequeño que las longitudes de onda del visible para maximizar así el efecto de la absorción con la menor cantidad de pigmento posible. Colores y saturaciones diferentes se logran con combinaciones de estos principios y efectos.

Otra propiedad óptica de relevancia es el brillo. En la película puede controlarse con el tamaño y la cantidad de partículas añadidas al polímero. Una película muy brillante requiere que todas las partículas dentro de ella sean en promedio menores a media micra, en especial si se usa una gran cantidad de ellas, ya que tamaños mayores y concentraciones altas generan una rugosidad en la superficie que produce una apariencia mate. Este efecto se hace evidente en un vidrio plano, que sin importar el color que tenga aparece como brillante mientras su superficie permanezca limpia y pulida. El reflejo de cualquier fuente de luz es claramente distinguible en su superficie así como imágenes de objetos reflejados en él. Pero si se altera esta superficie, esmerilándola por ejemplo, inmediatamente se pierde su apariencia brillante y no es posible distinguir la fuente de los reflejos que en ella se producen. Al igual que el esmerilado, las partículas de cierto tamaño en la superficie de la película alteran su topografía haciéndola rugosa a nivel microscópico y provocando que la luz sea desviada en diferentes direcciones, impidiendo así la formación de imágenes.

Hay otras propiedades ópticas como la apariencia metálica de los colores de ciertos recubrimientos que involucran pigmentos con geometrías especiales, o los de las películas de color cambiante que involucran efectos de interferencia así como compuestos metálicos complejos. Pero en este trabajo no se intentó extender a ellos el tratamiento que aquí se utiliza, ya que involucran fenómenos de interferencia o polarización que no es posible tratar con las teorías en las que se apoya este trabajo. Son sin duda material para investigación futura.

De los párrafos anteriores se hace patente que los principios en los que se basa la tecnología de recubrimientos, al menos en lo que se refiere a sus propiedades ópticas, es comprensible en principio a nivel intuitivo. De hecho, por muchos años la tecnología de pinturas fue básicamente empírica. No obstante, el construir una herramienta predictiva precisa de las propiedades ópticas de películas pigmentadas es algo mucho más difícil y más reciente. El contribuir a la formulación de una teoría con estas características es, precisamente, la tarea emprendida en el presente trabajo.

El objetivo de esta tesis es construir y validar una serie de modelos para entender y predecir la apariencia (propiedades ópticas) de películas de materiales ópticamente inhomogéneos, como las que forman los recubrimientos poliméricos pigmentados (pinturas) o el papel. Los modelos y simulaciones también pueden aplicarse en sistemas como las atmósferas planetarias y las nubes [4]. Aunque muchos de estos modelos, así como su tratamiento teórico, han aparecido ya en la literatura desde hace unas décadas, mi contribución en este trabajo consiste en reportar, por primera vez, un tratamiento cuantitativamente preciso y consistente de la aplicación de estos modelos y teorías a películas poliméricas similares a las pinturas usadas en la industria de

recubrimientos decorativos, determinando con cierta exactitud sus límites de aplicabilidad. Para la realización del proceso de validación fue necesario diseñar y construir configuraciones experimentales novedosas para la medición de las propiedades ópticas de algunas de las componentes de las películas, así como la aplicación de enfoques teóricos de reciente aparición en el tratamiento de los modelos aquí expuestos. Esto hizo posible descubrir la importancia real y verdadera de algunas de las características ópticas del polímero y de la estructuración del pigmento que ponen en cuestionamiento ciertas creencias tradicionales o "mitos", seguidos durante décadas en el proceso de producción de pinturas.

---

## 1.2. Los modelos: un primer acercamiento intuitivo.

De manera natural, los modelos usados aquí se refieren tanto a la interacción de la materia con la radiación como a la interacción de la radiación con nuestros ojos. El modelo que se usa para nuestros globiformes fotodetectores naturales, será relativamente simple y semiempírico por necesidad ya que el ojo es increíblemente complejo. Los modelos para la interacción de la luz con la materia son algo más elaborados y se apoyan en principios bien establecidos de la electrodinámica clásica y de la transferencia radiativa.

Las suposiciones así como las limitaciones de los modelos que se usan aquí, son heredados de las teorías en las que están basadas. Por ejemplo, aunque para describir la dispersión de la partícula se utiliza un formalismo ondulatorio, al describir el comportamiento de la intensidad radiativa del colectivo de dispersores dentro de la película con una teoría radiativa se ignoran los efectos de interferencia. Esto se menciona porque, al menos en la literatura relacionada con la industria de recubrimientos, es muy común ver que se usan teorías fuera de sus límites de aplicación en donde claramente las suposiciones básicas de las mismas no se cumplen.

Para describir la manera en que esparce la luz una partícula o pigmento aislado, se utiliza la electrodinámica clásica junto con modelos clásicos de la respuesta de la materia a la radiación, en donde las propiedades ópticas de las sustancias homogéneas son propiedades promedio y están caracterizadas por índices de refracción complejos que describen la forma en que los materiales absorben y emiten radiación. Aunque es posible resolver numéricamente el problema de esparcimiento para partículas con formas diferentes, en muchos casos usaremos el caso particular de la teoría de Mie [3], que resuelve de manera analítica este problema para partículas esféricas. Además, veremos más adelante que el suponer que los pigmentos se comportan como dispersores esféricos es razonable para los propósitos de nuestras predicciones obtenidas con los modelos aquí utilizados. Los resultados más importantes de la teoría de Mie usados en este trabajo son las expresiones para la *sección transversal de dispersión*, la *sección transversal de absorción* y la *función de fase*. Las secciones transversales de dispersión y absorción, son una medida de la fracción de la cantidad de intensidad radiativa incidente que es esparcida (dispersada) y absorbida por la partícula. Por su parte, la función de fase nos describe la distribución angular espacial de la radiación esparcida.

La descripción de la interacción electromagnética entre una serie de dispersores o gránulos dentro de la película polimérica se describe en este trabajo por medio de expresiones deducidas de la teoría de transferencia radiativa desarrollada originalmente por Chandrasekar en sus estudios astrofísicos sobre la transmisión de luz en la región interesencial [4]. Utilizando esta teoría se modela la distribución angular de la radiación esparcida por cada elemento de volumen de una película, por medio de una función de fase similar a la que se obtiene de la teoría de Mie, pero que describe el comportamiento global del elemento de volumen en cuanto a cómo redistribuye angularmente la radiación incidente sobre él. Se necesita también una función que describa la manera en que cada elemento de volumen en la película absorbe la radiación incidente. Se obtiene entonces una solución en la que es posible saber la distribución angular de la intensidad radiativa total en cualquier punto dentro del medio granular, y junto con las condiciones de contorno adecuadas en las fronteras de la película se puede obtener, por ejemplo, la intensidad radiativa reflejada y transmitida por ésta. Este tipo de modelos presentan una opción bastante completa en cuanto a la descripción de sistemas tan diversos como las atmósferas estelares y las nubes en la atmósfera, así como los recubrimientos y el papel. La limitación principal de estos modelos es que no se toma en cuenta el fenómeno de interferencia, ya que se trabaja directamente con las intensidades y no con los campos electromagnéticos en sí. La consecuencia de esta suposición y el efecto de la limitación de este tipo de modelos se discutirán con cierto detalle en el Capítulo 3 de este trabajo, pero valga aquí decir que se pierde la posibilidad de obtener información de ciertos efectos ondulatorios del sistema como son: el "speckle" y la reflexión especular coherente.

---

### 1.3. Organización de la tesis.

En el Cap. 2 se describe el sistema físico de las pinturas y en particular el de las pinturas blancas. Se detallan las formas de medir sus propiedades ópticas y se describen sus componentes (pigmentos, resinas). También se detalla el funcionamiento y la interpretación del espectrofotómetro de esfera integradora que se usa para las mediciones experimentales en los capítulos siguientes. En el Cap. 3 se introducen y aplican en sistemas simples los modelos de transferencia radiativa que son la base de este trabajo. También se describe la implementación de los algoritmos de simulación. Finalmente en los Capítulos 4 y 5, parte central de la tesis, se aplican las herramientas previamente desarrolladas en sistemas específicos tanto en blanco como en color, mostrando sus alcances así como limitaciones. También allí se encuentran las conclusiones del trabajo.

---

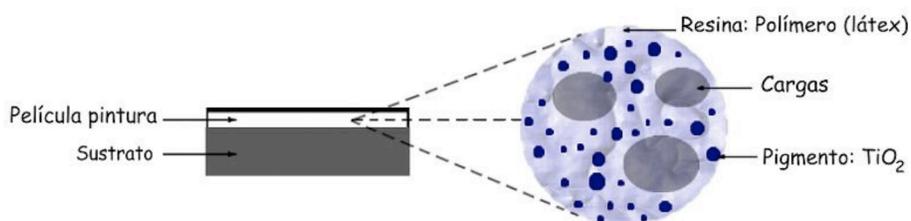
### 1.4. Referencias.

- [1] Trevor Lamb (editor), "Color, Art & Science", Cambridge University Press, 1999.
- [2] Paul L. Pease (editor), "Color and Color Vision: Selected Reprints", American Association of Physics Teachers, 1982-
- [3] Bohren C.F., Huffman D.R., "Absorption and scattering of light by small particles", John Wiley and Sons, 1983.
- [4] Chandrasekhar S., "Radiative transfer", Dover, 1960.

## Capítulo 2. El sistema físico de una pintura blanca.

### Introducción a la descripción del sistema físico.

El sistema físico que se estudia y modela en este capítulo es el de una película de pintura blanca (polímero pigmentado) aplicada sobre un sustrato al cual se encuentra adherida. Estas películas de pintura son sistemas complejos [1] que están constituidos por un vehículo o resina, pigmentos, cargas y algunos aditivos que normalmente se agregan en pequeñas cantidades (Fig. 2.1).



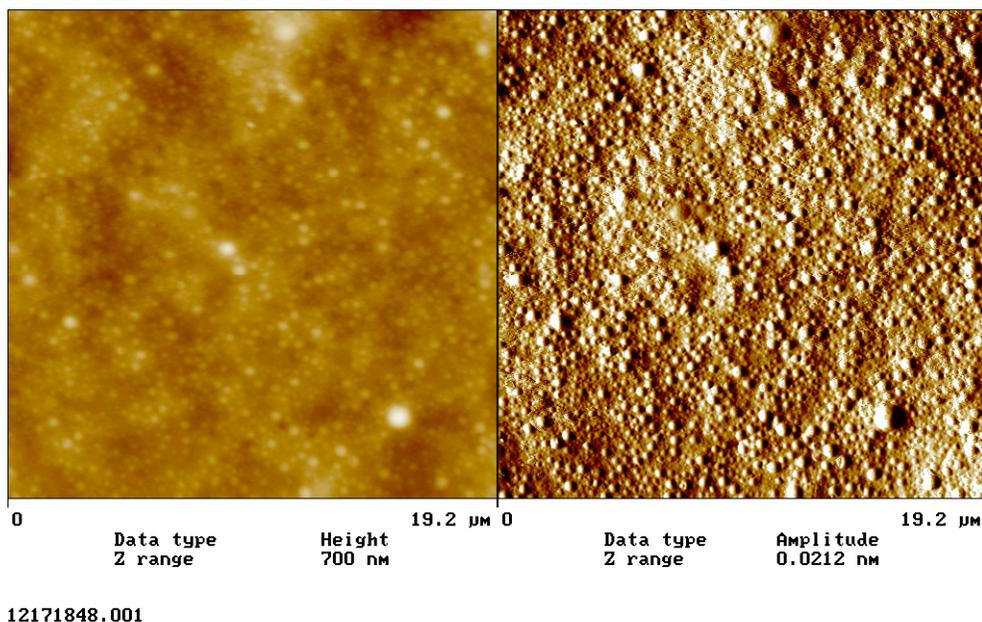
**Figura 2.1**

Componentes de una película de polímero pigmentada con TiO<sub>2</sub>.

El *vehículo o resina* mantiene unidos los componentes de la pintura entre sí, así como a la pintura con la superficie sobre la que se aplica. Estas resinas son sintetizadas a base de un polímero, vinílico, acrílico, versático, alquidálico, uretánico o alguna combinación de estos y pueden estar disueltos en agua o en algún disolvente orgánico según el uso que se le vaya a dar a la pintura [2]. Al secarse en películas delgadas, estas resinas poliméricas parecen transparentes. No obstante, casi siempre tienen una pequeña pero significativa absorción presente, de la cual se hablará más adelante. En la Fig. 2.2 se presenta una imagen de microscopía de fuerza atómica (AFM) [3] de la superficie de una resina polimérica a base de látex vinil-acrílico usado en pinturas. La imagen fue capturada expresamente para el presente trabajo.

La imagen izquierda corresponde a la topografía de la superficie en donde las partes más claras son las más sobresalientes de la superficie mientras que las más oscuras son las más profundas. La imagen de la derecha aprovecha un modo de operación de la técnica AFM (modulación de fase) que da cierta información sobre las propiedades viscoelásticas, de adhesión y de composición de la superficie medida [4].

### TMAFM Images

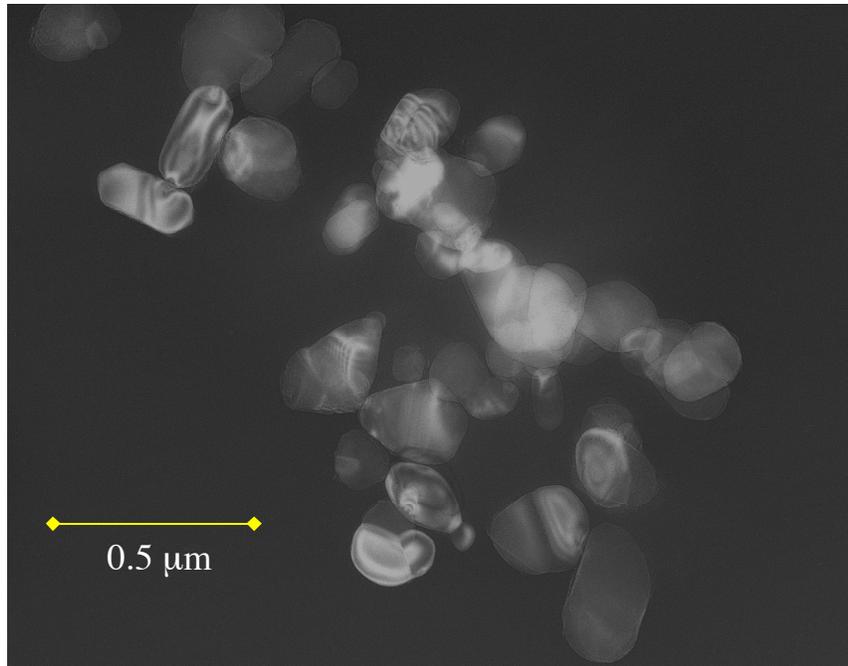


**Figura 2.2**

Imagen de AFM ("tapping mode") de la superficie de una película seca de látex usado en la fabricación de pinturas. La imagen fue tomada para esta tesis en las instalaciones de la UAM Iztapalapa. La imagen izquierda muestra en tonos de ámbar la topología de la superficie. La imagen derecha representa cambios en las propiedades elásticas de la superficie. El microscopio AFM usado fue un JEOL JSPM 4210.

Los *pigmentos* dan la apariencia o sensación de color así como el cubriente a una pintura por medio de dos mecanismos: el esparcimiento y la absorción de luz. Esta absorción y esparcimiento se presentan debido a que estos pigmentos tienen un índice de refracción (en general complejo) diferente al de la resina [5]. Los pigmentos conocidos como pigmentos blancos o pigmentos transparentes que se usan en pintura blanca, tienen índices de refracción relativamente altos y con una parte imaginaria muy pequeña o nula en el espectro visible [6].

Ejemplos de pigmentos blancos son partículas de el  $\text{BaSO}_4$ , el  $\text{PbSO}_4$ , el  $\text{ZnO}$ , el  $\text{CaCO}_3$  y el  $\text{TiO}_2$  (el más usado) en sus formas cristalinas rutilo y anatasa. En la Fig. 2.3 se presenta una imagen de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de cristales de  $\text{TiO}_2$  comercial usado en la elaboración de pinturas. Esta técnica obtiene información de la estructura atómica de una muestra enfocando un haz de electrones sobre ella, generando imágenes en tonos de gris. Lo que se puede apreciar en la imagen es un conjunto de cristales de dióxido de titanio en fase rutilo.



**Figura 2.3**

Imagen TEM de cristales de pigmento de  $\text{TiO}_2$  rutilo. Nótese la forma y el tamaño de los cristales. Imagen capturada para esta tesis en las instalaciones del Instituto de Física, UNAM. Las partes más oscuras en la imagen original representan una densidad atómica mayor ya que a mayor densidad atómica los electrones incidentes son dispersados a un mayor ángulo evitando que lleguen a la superficie de la placa (electrónica o fotográfica) en la que se forma la imagen. No obstante al presentar las imágenes, usualmente se invierten los tonos de gris (tal es el caso de esta imagen) para mostrar las partes de mayor densidad electrónica (mayor deflexión electrónica) en tonos más claros. Se usó un microscopio JEM-4000EX de 400 keV y resolución de 1.7 angstroms.

Las *cargas o extendedores* se usan en las pinturas para ayudar al cubriente y para darle ciertas propiedades reológicas o de brillo [7]. Muchas son simplemente partículas inorgánicas con un índice de refracción muy similar al de la resina ( $\sim 1.5$ ) pero que al absorber menos que la resina polimérica pueden darle más blancura a la pintura. Otras son estructuradas y tienen aire atrapado dentro de sus cavidades con lo que esparcen la luz en la película como si fueran pigmento [1]. Algunas son sintéticas y otras son minerales o cascarones de animales microscópicos muertos [1].

En la Fig. 2.4 se muestra la imagen de microscopía de barrido (SEM) del corte transversal de una película de pintura en la que se aprecia una partícula de carga de origen animal (bentonita) que forma parte de una pintura comercial vinílica preparada para este trabajo en el Centro de Investigación en Polímeros (CIP). Además de la estructura de la carga que tiene aproximadamente unos  $12 \mu\text{m}$  de diámetro, se puede observar el pigmento de dióxido de titanio ( $\sim 0.30 \mu\text{m}$  de diámetro) embebido en la superficie expuesta por el corte en la resina.



**Figura 2.4**

Imagen SEM de una partícula de carga de origen animal. Esta bentonita se usa en las pinturas para aumentar un poco el esparcimiento de luz en la película sin usar más pigmento y para controlar el brillo, mismo que disminuye en presencia de partículas grandes como ésta. La imagen corresponde a una pintura comercial de COMEX y fue tomada para esta tesis en instalaciones del IFUNAM. El microscopio usado fue un JSM 5600LV de bajo vacío.

Los *aditivos* que más frecuentemente se agregan a la formulación de una pintura son: tensoactivos (para dispersar y estabilizar cargas y pigmentos en la mezcla) secantes, bactericidas y espesantes o modificadores reológicos [8]. Todos estos se agregan en cantidades relativamente pequeñas (< 1% en peso) y son transparentes, por lo que no se esperaría que modificaran las propiedades ópticas de manera apreciable. Una excepción notable son los secantes [9], que al estar compuestos de metales como el Co, el Pb o el Zr, son capaces de modificar el tono de una pintura blanca aún en las cantidades tan pequeñas en que se adicionan.

En una pintura blanca, lo que se intenta es usar todos los componentes descritos arriba de manera eficiente para producir una apariencia de gran blancura y que cubra el sustrato que se pinta con la menor cantidad de pintura en la película, o sea, con un espesor mínimo.

En la siguiente sección se estudia lo que se entiende por apariencia de una película blanca y se relaciona con los conceptos de reflectancia difusa; se discuten los parámetros físicos que determinan la apariencia que deseamos y se describen los componentes introducidos en esta sección desde el punto de vista de sus propiedades ópticas. Se discute también cómo se mide experimentalmente la

reflectancia que caracteriza la apariencia y finalmente se muestran mediciones experimentales de pinturas blancas.

---

## 2.1. La apariencia: la reflectancia difusa de una película pigmentada.

### ■ 2.1.1. Concepto de iluminación y reflectancia difusa

Cuando se observa una superficie cualquiera, la luz que lo ilumina proviene casi siempre de muchas direcciones diferentes. Si la iluminación no tiene una dirección preferente de incidencia sobre la superficie le llamamos *iluminación difusa*. Si por el contrario se tiene una sola dirección de incidencia sobre la superficie, le llamaremos *iluminación colimada*.

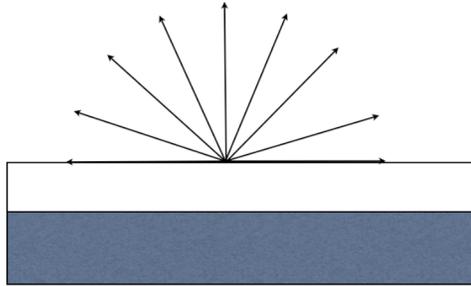
En general, la apariencia de una película depende tanto de la forma en que se le ilumine como de la naturaleza del objeto. Sin embargo, para pinturas arquitectónicas blancas, el que la iluminación sea difusa o no es irrelevante para producir en los ojos el efecto que el cerebro humano percibe como blanco y que es producido por una combinación de proporciones muy similares de luz en todas las longitudes de onda del visible [1].

La apariencia blanca es consecuencia de que la película de alguna manera "expulsa" toda la radiación electromagnética incidente sin discriminar en longitud de onda (dentro del espectro visible). Además, empíricamente se sabe que independientemente de cómo fue iluminado un objeto de apariencia blanca, la luz proveniente de él tiene una distribución angular bastante isotrópica independientemente de cómo se iluminó. Esto es lo que se conoce como *reflectancia difusa* (definida más precisamente abajo), y se distingue de la reflectancia especular en que independientemente de cómo se ilumine la superficie, algo dentro de la superficie esparce sin absorber la luz en direcciones muy diferentes a las que se iluminó. El mecanismo mediante el cual se esparce la luz de manera difusa será estudiado en el Cap. 3, baste decir aquí que son las inhomogeneidades (el pigmento) las que esparcen en múltiples ocasiones la luz que incide en ellas produciendo la apariencia que llamamos blanca. La reflectancia difusa también existe en películas u objetos no blancos, ya que en ellos pueden existir otros elementos que esparzan la luz, como rugosidad en la superficie o los propios pigmentos de color que en general no sólo esparcen sino que también absorben la luz.

Así, la apariencia de una película blanca está determinada por su espectro de reflectancia difusa. La *reflectancia difusa*  $R(\lambda)$  de una superficie está definida como el espectro de irradiancia relativa reflejado por la superficie y colectado en todas direcciones. (Fig. 2.5). Matemáticamente esta idea se puede expresar como [5]:

$$R(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}, \quad (2.1)$$

en donde  $I(\lambda)$  es la irradiancia (energía por unidad de área por unidad de tiempo) reflejada por la superficie a la longitud de onda  $\lambda$  y colectada en todas las direcciones, e  $I_0(\lambda)$  es la irradiancia incidente desde todas las direcciones posibles, a la misma longitud de onda.



**Figura 2.5**

La luz reflejada de manera difusa por una superficie puede ser observada en una variedad de ángulos distintos. Cuando esta reflectancia no tiene una dependencia angular fuerte independientemente de cómo se ilumina se dice que es difusa.

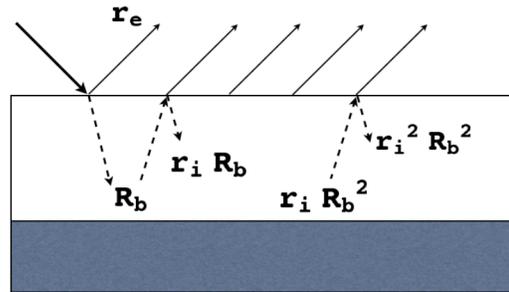
Si la superficie es iluminada de manera difusa la luz reflejada casi siempre será del mismo tipo, es decir, difusa. Esta es la reflectancia que nos interesa medir y modelar ya que es la que más se asemeja a las condiciones de iluminación y observación que se dan, en la práctica, para la apreciación de las características ópticas de una superficie pintada.

### ■ 2.1.2. Medición de la reflectancia difusa con espectrofotómetros de esfera integradora

Para calcular la cantidad de luz que debe emerger desde el interior de la muestra imaginemos primero que iluminamos la muestra de manera difusa. En estas condiciones, si la superficie de la película (interfaz aire-resina) refleja una fracción  $r_e$  de la radiación incidente, la fracción total de radiación difusa  $R_{tot}$  sería la fracción  $r_e$  que refleja la superficie (esta radiación no "penetra" al interior de la película) más la fracción de radiación  $R_p$  que después de haber penetrado al interior de la película, vuelve a salir de su interior después de haber sido esparcida en múltiples ocasiones por las partículas embebidas dentro de la película. Por lo tanto tenemos que

$$R_{tot} = r_e + R_p. \quad (2.2)$$

La cantidad  $R_p I_0$  de radiación que emerge de la película es proporcional a la radiación  $(1 - r_e) I_0$  que logró entrar a la película. No obstante, esta luz entrante al "querer salir" se ve a la vez afectada por la reflexión que sufre en la cara interna de la superficie de la película, en donde una parte de la radiación emergente es regresada al interior de la película (Fig. 2.6) de acuerdo a un cierto coeficiente de reflexión que llamaremos  $r_i$ . Pero la luz regresada al interior vuelve a "querer salir" debido al proceso de esparcimiento múltiple, y este proceso se repite una infinidad de veces.



**Figura 2.6**

Procesos físicos de la reflectancia en la frontera iluminada de una película de pintura sobre un sustrato.

Ahora, como la reflectancia en la cara interna está caracterizada por  $r_i$  y esto se repite en la frontera una infinidad de veces, la fracción de luz que logra escapar de la película es

$$R_p = (1 - r_e) \{ (1 - r_i) R_b + (1 - r_i) [R_b (r_i R_b)] + (1 - r_i) [R_b r_i R_b (r_i R_b)] + \dots \} \quad (2.3)$$

en donde el factor  $(1 - r_e)$  es la fracción de luz que penetra a la película,  $(1 - r_i)$  es la fracción de luz que logra escapar de la película en cada orden de reflexión y  $R_b$  es la reflexión difusa que tendría el sistema en ausencia de las interfaces y debida sólo a la presencia de las inclusiones y del sustrato. Los términos entre corchetes cuadrados representan la fracción de radiación incidente en cada orden de reflexión, por lo que la Ec. 2.3 puede reescribirse como

$$R_p = (1 - r_e) (1 - r_i) \sum_{n=0}^{\infty} r_i^n R_b^{n+1} = \frac{(1 - r_e) (1 - r_i) R_b}{1 - r_i R_b}, \quad (2.4)$$

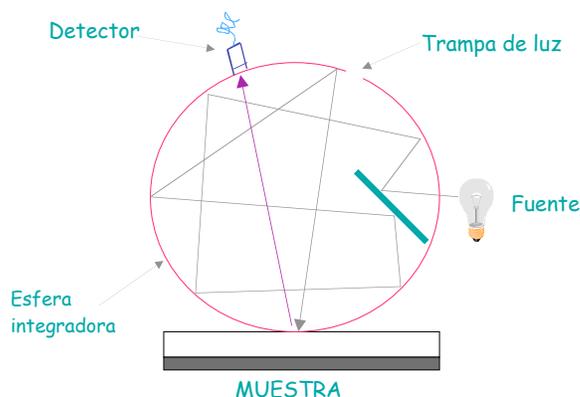
por lo que la Ec. 2.2 se puede escribir finalmente como

$$R_{tot} = r_e + \frac{(1 - r_e) (1 - r_i) R_b}{1 - r_i R_b}. \quad (2.5)$$

Es importante notar que las únicas suposiciones hechas para deducir la fórmula anterior son que las reflectancias difusas en los lados externo e interno de la superficie iluminada de la película, se pueden caracterizar por las cantidades  $r_e$  y  $r_i$ , y que la reflectancia del volumen interior de la película se puede caracterizar por una sola cantidad  $R_b$ . Aparte de esto, la Ec. 2.5 es totalmente general y no supone ni condiciones especiales del sustrato ni características de reflexión especiales en la frontera. La reflectancia  $R_b$  que caracteriza el interior de la película ya contiene la información acerca de cómo refleja el material sobre un sustrato determinado, mientras que  $r_i$  y  $r_e$  contienen la información (integrada de alguna manera) de las propiedades de reflexión interna y externa de la superficie. Es en estos tres parámetros en donde se tiene que hacer uso de modelos que describan lo que estos parámetros representan.

Sin embargo, la fórmula de la Ec. 2.5 para la reflectancia total no debería de usarse en la práctica para generar resultados que se quieran comparar con los de un experimento utilizando un espectrofotómetro de esfera integradora. La razón es que para medir luz difusa, en la práctica es necesario hacer uso de algún arreglo de esfera integradora como el que mencionamos antes y la geometría del problema cambia, de manera que la Ec. 2.5 también se modifica. Hasta donde se indagó, esto nunca se menciona en la literatura y de hecho la Ec. 2.5 se ha usado en diferentes artículos (ver por ejemplo [11, 13]) para generar predicciones sobre la reflectancia.

Aunque el concepto físico de reflectancia difusa no presenta gran dificultad, el medir la reflectancia difusa (en todas direcciones) en la práctica no es nada trivial. Los espectrofotómetros modernos tratan de reproducir de manera confiable la geometría que se presenta cuando observamos y juzgamos la apariencia de esa superficie. El arreglo experimental de los espectrofotómetros modernos de esfera integradora se ilustra de manera esquemática en la Fig. 2.7.



**Figura 2.7**

Espectrofotómetro de esfera integradora. La luz incide en la esfera después de reflejarse en una serie de difusores de manera que la incidencia sobre la muestra sea difusa. La esfera integradora refleja la luz hasta que finalmente toda penetra en la muestra. La trampa (agujero en la superficie de la esfera) colocada de manera simétrica al detector, permite hacer mediciones con la componente especular incluida o excluida. El detector se encuentra fuera de la esfera y está enfocado, a través de un sistema de lentes, a la superficie de la muestra. Ver Fig. 2.8 para una descripción más técnica del espectrofotómetro usado.

El papel de la esfera integradora del espectrofotómetro es doble: por un lado permite iluminar la superficie de la muestra de manera difusa y por otro sirve como una especie de normalización al coleccionar toda la luz emitida por la fuente y obligarla a que finalmente penetre en la muestra (al menos en el caso ideal). La esfera integradora es una superficie rugosa recubierta de un material blanco de gran pureza ( $\text{Ba}_2\text{SO}_4$ ) que refleja y esparce la luz de la fuente muy eficientemente. Cada vez que la luz llega a un punto de la esfera integradora, ésta es esparcida en todas direcciones.

La geometría de medición ilustrada en la Fig. 2.7 se conoce como  $d/0^\circ$ , o difusa-cero grados [10] y está descrita en la norma ASTM E 1767. En realidad, el detector no se coloca a  $0^\circ$  porque no se puede poner la trampa del especular y el detector en el mismo lugar, así que usualmente los fabricantes usan un ángulo menor a  $10^\circ$ , de acuerdo a la norma mencionada arriba. En el caso de las mediciones de este trabajo, el espectrofotómetro usa un ángulo de  $8^\circ$ , por lo que a veces se le llama geometría  $d/8^\circ$ , pero en realidad mientras el detector se encuentre entre  $0^\circ$  y  $10^\circ$ , se trata, para fines prácticos, de la misma geometría de medición. Esto se entiende porque la dependencia angular de la reflexión de la luz por superficies es muy débil a ángulos pequeños.

Si se estudia detenidamente la Fig. 2.7, se deducirá que en el caso ideal (ausencia de pérdidas en las paredes de la esfera integradora o por el orificio de entrada de radiación) a la luz de la fuente sólo le

pueden suceder dos cosas con la trampa cerrada: o sale por el orificio del detector o es absorbida por la muestra. Si en vez de la muestra se completara la esfera, es decir, si no hubiera un orificio para la muestra, toda la luz terminaría por salir por el orificio del detector después de esparcirse y rebotar muchas veces dentro de la esfera. Con la muestra presente, siempre existe la posibilidad de que sea absorbida parcialmente por la película o el sustrato bajo ella.

Es importante entender que aunque la superficie de la muestra refleje parcialmente la luz incidente, toda la que se refleje en la esfera termina por entrar completamente a la muestra, ya que la esfera integradora hará incidir nuevamente cualquier fracción de luz reflejada previamente por la superficie de la muestra. Ciertamente la esfera no es perfectamente reflejante y existen pérdidas en orificios como el del detector y el de la fuente de luz, pero uno esperaría que esto fuera tomado en cuenta de manera precisa y consistente en la calibración del aparato. De hecho esto es así y se encuentra detallado en la literatura [26].

Supongamos que tenemos una muestra de película con una superficie perfectamente lisa y que al tener el polímero un índice de refracción distinto al del aire, refleja en su superficie una fracción  $r_e$  de la radiación difusa que le incide. Si pensamos en la luz reflejada como fotones que son rebotados por la superficie, podríamos verlo alegóricamente de la siguiente forma: Sea  $I_0$  el número inicial de fotones procedentes de la fuente. Después de ser esparcidos por la esfera integradora,  $(1 - r_e) I_0$  fotones penetrarán la muestra y el resto,  $r_e I_0$ , rebotarán en la superficie sin entrar a la muestra. El efecto de la esfera integradora es poner cada fotón de regreso hacia la superficie de la muestra, así que en un segundo encuentro con la muestra el número de fotones incidentes es  $r_e I_0$ . Entonces,  $(1 - r_e)(r_e I_0)$  fotones se redireccionan hacia la superficie y  $r_e(r_e I_0)$  fotones son rebotados para incidir en un tercer encuentro con la muestra y así *ad infinitum*. El número total de fotones que penetra la muestra después de un número muy grande de reflexiones en la esfera integradora es

$$(1 - r_e) I_0 + (1 - r_e) (r_e I_0) + (1 - r_e) (r_e I_0) r_e + \dots, \quad (2.6)$$

lo cual se puede escribir como

$$\sum_{n=0}^{\infty} (1 - r_e) I_0 r_e^n = (1 - r_e) I_0 \sum_{n=0}^{\infty} r_e^n = (1 - r_e) I_0 \left( \frac{1}{1 - r_e} \right) \quad (2.7)$$

donde utilizamos  $\sum_{n=0}^{\infty} r^n = 1/(1-r)$ . Así, el número total de fotones que penetran finalmente la superficie de la muestra es igual  $I_0$ , es decir, todos los fotones que salieron inicialmente de la fuente penetran finalmente la muestra. Hay que hacer notar que no se pierden fotones en el detector *para la*

cuenta de la Ec. 2.2, ya que los fotones que llegan al detector sólo pueden venir del interior de la muestra debido a la geometría de esta esfera.

La trampa colocada en posición simétrica al detector no deja que fotones reflejados directamente en la superficie de una muestra lisa sin "penetrarla", lleguen al detector. Esta trampa permite medir la reflectancia en dos geometrías diferentes que se conocen como *especular incluido* (EI) y *especular excluido* (EE). En la geometría EI la trampa está cerrada con una pared del mismo material de toda la esfera integradora y en la geometría EE la trampa está abierta y evita que en el detector incida radiación de la zona simétrica al área del detector que podría producir reflejos especulares en la superficie de películas muy lisas. En este trabajo se usó siempre la geometría EE porque simula la situación en la que un observador humano evalúa la apariencia de una película inclinando la muestra respecto a sus ojos hasta lograr deshacerse del reflejo especular que enmascara la apariencia de la película.

Por otro lado, tampoco existen pérdidas por la trampa para la cuenta de la Ec. 2.6 si la muestra es perfectamente lisa, porque la única manera en que puede llegar luz a esta trampa, es que hubiera luz proveniente del detector y que se reflejara especularmente en la muestra. Como está el detector, ninguna radiación proviene de allí. Es claro que esto no es cierto si la muestra no es perfectamente plana y refleja los rayos incidentes de manera difusa, ya que en ese caso luz reflejada en la superficie de la muestra proveniente de cualquier parte de la esfera integradora puede dirigirse a la trampa y perderse. No obstante, esta pérdida no es significativa ya que la luz difusa que puede llegar al pequeño orificio del detector, y que subtiende un ángulo sólido pequeño, es muy poca. Es fácil hacer una estimación de una cota superior para estas pérdidas y un cálculo sencillo nos indica que están alrededor del 0.2% de la luz total emitida por la fuente. Además, el hecho de que la calibración del equipo (la que se discutirá más adelante en esta misma sección) se haga en las mismas condiciones en que se mide la muestra, necesariamente reduce los errores de este tipo.

En vista de la discusión anterior, en los espectrofotómetros  $d/0^\circ$ , la fórmula correcta que debe usarse para la configuración especular excluido es

$$R_{EE} = \frac{(1 - r_e) (1 - r_i) R_b}{1 - r_i R_b}, \quad (2.8)$$

en donde  $r_i$  es el coeficiente de reflectancia interna difusa de la superficie de la película,  $r_e$  es el coeficiente de reflectancia externa difusa de la superficie de la película y  $R_b$  es la reflectancia del seno de la película sin fronteras.

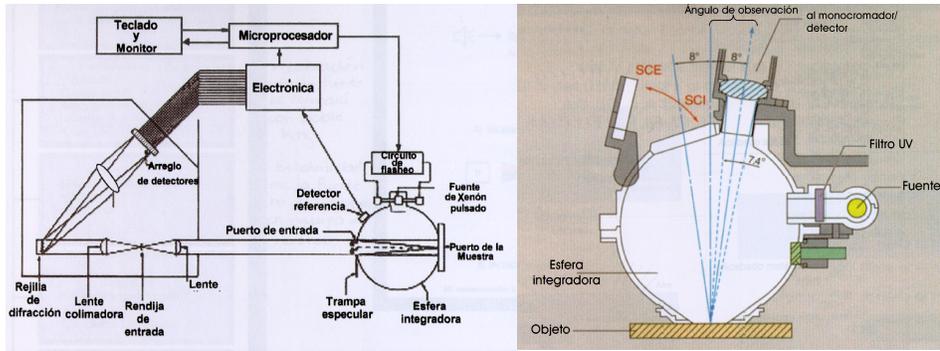
Para la configuración de especular incluído, que es cuando la trampa al ángulo simétrico al del detector está cerrada, la esfera se completa excepto por el detector y la fórmula correcta que debe usarse es

$$R_{EI} = r_e^{(8)} + \frac{(1 - r_e) (1 - r_i) R_b}{1 - r_i R_b}, \quad (2.9)$$

en donde  $r_e^{(8)}$  es la reflectancia especular de la superficie de la muestra en dirección del detector. Aunque esta fórmula es similar a la de la Ec. 2.5, el significado de la reflectancia  $r_e^{(8)}$  en la Ec. 2.9 es distinto al de  $r_e$  en la Ec. 2.5. Mientras que  $r_e$  representa la reflectancia difusa total, integrada sobre todos los ángulos de reflexión provenientes de la frontera de la cara iluminada de la película,  $r_e^{(8)}$  es una reflectancia a un ángulo específico (el que hace el detector con la normal a la superficie de la muestra), proporcional al ángulo sólido que subtenden el detector y que depende, además, de la rugosidad. La dependencia con la rugosidad se presenta porque es la rugosidad la que determina cuánta radiación se refleja de manera colimada y cuánta se esparce fuera de la dirección especular.

La Fig. 2.8 muestra un diagrama más detallado del espectrofotómetro que se usó para todas las mediciones de reflectancia en este trabajo y que es el Minolta CM-3700d. Este aparato se calibra usando una referencia negra, que es en realidad una cavidad de cuerpo negro, y una referencia blanca de cerámica muy lisa de la cual se conoce el espectro de reflexión (en esta geometría) con mucha precisión. Lo que el espectrofotómetro hace con esta referencia blanca es ajustar por "software" la reflectancia a cada longitud de onda para que coincida con la que se sabe que debe tener la referencia, de manera que no haya efectos espúrios causados por envejecimiento de la lámpara o por el que la esfera integradora se ensucie un poco con el tiempo. Adicionalmente, una minúscula apertura extra en la esfera integradora monitorea la luz que sale directamente de la lámpara para asegurarse y en su caso corregir, el que la fuente varíe su espectro de emisión respecto al de la calibración.

La geometría aquí descrita se conoce como  $d/8^\circ:se$  (difusa/ocho grados con especular excluído), debido a la trampa que evita que luz proveniente de la zona de la trampa se refleje de manera especular en la superficie de la muestra en dirección al detector. Esto presumiblemente reproduce la geometría de un observador humano que normalmente inclina una muestra para quitarse el reflejo especular al evaluar la apariencia de una superficie. Es por eso que las mediciones en este trabajo se realizaron casi exclusivamente en esta geometría. Otras geometrías, como la  $d/8^\circ:si$  (con especular incluído) también pueden usarse pero el conjunto de ecuaciones equivalentes a las Ecs. (2.3) y (2.5) deben ser recalculadas.



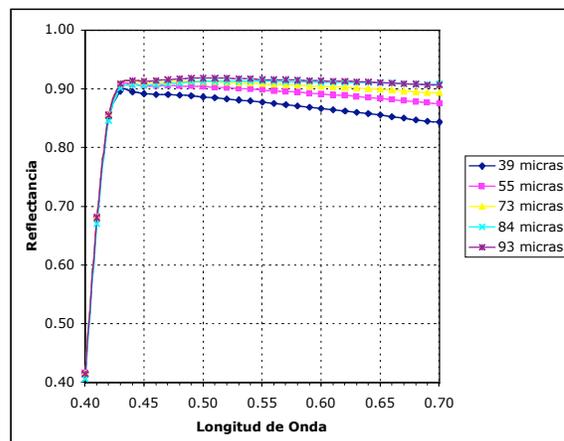
**Figura 2.8**

Diagrama del espectrofotómetro de esfera integradora  $d/8^\circ$ : se y :si usado en las mediciones de este trabajo (Minolta CM-3700d). Tanto la fuente como el detector se encuentran fuera de la esfera integradora y el sistema de lentes de el detector está diseñado para que toda la luz que el detector reciba provenga de la muestra. La superficie de la esfera es muy rugosa y está recubierta de sulfato de Bario. Finalmente la fuente de Xenón es pulsada y se puede elegir el número de pulsaciones a promediar en cada medición.

Hasta donde sabemos la discusión anterior no se encuentra en la literatura, aunque es casi seguro que los fabricantes de los espectrofotómetros están concientes de la importancia de las geometrías. Parece relevante mencionarlo aquí porque en muchos trabajos publicados (ver por ejemplo [11, 12]) no se considera la geometría exacta del espectrofotómetro con el que se miden las reflectancias, provocando que las predicciones coincidan o se separen de las mediciones de manera artificial simplemente porque se están comparando "peras con manzanas". Algunos trabajos incluso sacan conclusiones y deducen procesos físicos de diversos sistemas para explicar diferencias con el experimento, que simplemente no los necesitan [13], únicamente sucede que las mediciones siempre deben estar referidas a una geometría específica y las fórmulas que a menudo se usan corresponden a una geometría que dista mucho de ser la de un espectrofotómetro con esfera integradora. En la mayoría de los casos, la cuestión de la geometría de la medición es simplemente ignorada. El problema no es necesariamente trascendente, sólo es menester comparar cosas que tenga sentido comparar.

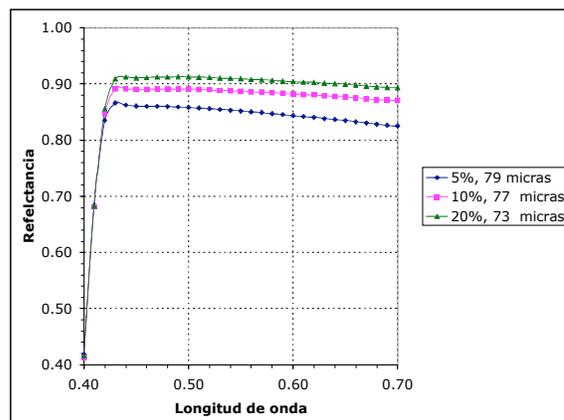
### ■ 2.1.3. Caracterización de pinturas blancas por medio de la reflectancia difusa

Sin un modelo como guía, en este punto sólo podemos decir que la reflectancia difusa de una pintura blanca depende de ciertos parámetros. El espesor de la película, la reflectancia del sustrato y la concentración volumétrica del pigmento, influyen todos en la reflectancia difusa como se ilustra en las Figs. 2.9 y 2.10. En ellas se muestran mediciones de resina con pigmento de  $TiO_2$  sobre sustrato negro a diferentes espesores y concentraciones volumétricas.



**Figura 2.9**

Espectro de reflectancia de películas de resina pigmentada con  $\text{TiO}_2$  (pintura) a diferentes espesores. La fracción de llenado volumétrica del pigmento es de 0.20.



**Figura 2.10**

Espectro de reflectancia de películas de resina a diferentes fracciones volumétricas de llenado de pigmento  $\text{TiO}_2$  y a espesor "constante". Los espesores no son exactamente los mismos ya que al variar la cantidad de pigmento varían los sólidos de la pintura y por lo tanto el espesor de la película al secar. Sin embargo, estas variaciones están dentro del 6% de incertidumbre que experimentalmente presentan las mediciones de espesor

Las películas fueron preparadas con  $\text{TiO}_2$  comercial de Kerr-McGee (CR-828) y resina A de Comex. Se depositaron con un rasador comercial de velocidad constante (10 cm/s) sobre un sustrato negro de cartón recubierto con una película impermeable y con reflectancia despreciable ( $< 0.5\%$ ) y se midieron con un espectrofotómetro de esfera integradora en la geometría  $d/8^\circ$ :se. Los espesores se midieron en seco por diferencia entre el espesor total del sustrato con la película y el sustrato sólo, con un medidor electromagnético de espesores (Elcometer 345). Cada medición de la reflectancia se llevó a cabo en la misma zona en que se midió el espesor y se obtuvo de una serie de tres pulsos del espectrofotómetro que son promediadas por el software del mismo equipo. Esto resulta en una incertidumbre experimental de menos del 0.4% en las mediciones de reflectancia. Por su parte, las

mediciones del espesor son el promedio de 10 mediciones en la misma zona y tienen una variación experimental entre ellas del 6% (desviación estándar).

Las mediciones muestran una serie de características espectrales y de dependencia con la concentración volumétrica de pigmento así como con el espesor, que son parte del objeto de estudio en el resto de este trabajo. En la Fig. 2.9 puede apreciarse que la reflectancia tiende a aumentar con el espesor hasta un cierto valor de saturación después del cual, sin importar cuánto se aumente el espesor, ya no afecta la reflectancia. Es interesante notar que la reflectancia máxima no llega a la unidad aún para los valores más altos de espesor. Curvas como todas las mostradas, con variaciones relativamente pequeñas en la mayor parte del espectro visible tienen una apariencia blanca para el ojo humano.

Otra característica interesante de las curvas en la Fig. 2.9, es que las más delgadas tienen una clara dependencia espectral después de  $0.43 \mu\text{m}$  que va desapareciendo al aumentar el espesor. Aunque todas las muestras medidas para esta gráfica visualmente se aprecian como blancas por separado, al compararlas entre sí presentan ligeras variaciones en su "coloración", cosa que se manifiesta en sus espectros. Aún sin un modelo que nos ilumine, es razonable suponer que la forma en que la luz es afectada por el pigmento dentro de la película, es diferente a distintas longitudes de onda. Se podría pensar que de alguna manera la interacción de la luz con el pigmento es tal que el rojo penetra más que el azul, llegando al sustrato negro en el que se absorbe toda radiación y produciendo entonces una menor reflectancia en el rojo que en el azul.

En la Fig. 2.10 se observa algo similar en función de la fracción volumétrica de llenado del pigmento. No obstante, en la Fig. 2.9 las curvas a diferentes espesores se separan mucho más entre sí en la parte del espectro correspondiente a grandes longitudes de onda, mientras que las de diferentes concentraciones volumétricas en la Fig. 2.10 tienen un espaciado más uniforme entre ellas.

Finalmente, una característica que sin duda llama la atención es el descenso pronunciado de la curva para longitudes de onda menores a  $0.43 \mu\text{m}$ . Si la reflectancia disminuye tanto y tan abruptamente para este pequeño intervalo del visible, es de esperarse que se deba a la absorción de algún componente en la película pigmentada. Ya que a simple vista la apariencia de las películas de resina sin pigmentar es transparente y sin color, parece lógico suponer que el responsable es el pigmento de  $\text{TiO}_2$ .

Es claro que antes de poder avanzar más en el entendimiento de los factores que dominan el comportamiento espectral de la apariencia en general y de la reflectancia en particular, es necesario hacer uso de modelos que nos guíen hacia los parámetros importantes del fenómeno de dispersión de luz

en películas inhomogéneas. Pero antes de iniciar tan interesante cruzada en el siguiente capítulo, terminamos éste con la caracterización óptica de las materias primas de las pinturas, con el objeto de dejar completamente descrito el sistema físico que es el objeto de estudio de la presente tesis.

---

## **2.2. Caracterización óptica y de tamaño para pigmentos y resinas.**

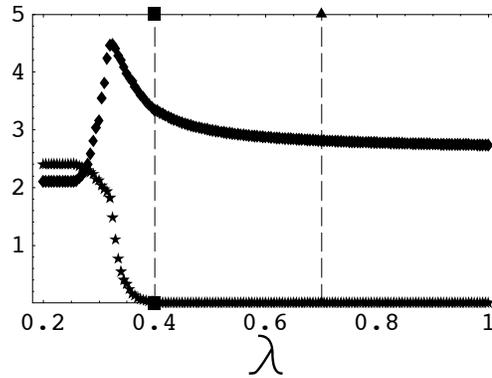
Es razonable suponer que cualquier modelo que describa las propiedades ópticas de una pintura estará en función de las propiedades ópticas y geométricas de los componentes de la película. Las propiedades ópticas de las que hablamos son propiedades macroscópicas en el sentido que describen la interacción de la materia con la radiación de una manera promedio o efectiva. Cuando se hable de caracterización óptica en este trabajo, se referirá a los índices de refracción de materiales homogéneos tal como se entienden en la teoría electromagnética macroscópica de Maxwell [14]. Por otro lado, cuando se hable de tamaño de partícula se entenderá el diámetro o radio de la o las partículas de pigmento.

### **■ 2.2.1. Dióxido de Titanio**

El  $\text{TiO}_2$  es un material cristalino transparente y birrefringente [15]. Su alto índice de refracción en el visible permite usarlo para la elaboración de pigmentos llamados blancos. Estos pigmentos tienen como característica que únicamente desvían o esparcen la luz por diferencia de índice de refracción del medio que los rodea y no absorben de manera significativa en el visible. Por otro lado, su alta absorción en el UV lo hace también un material ideal para protección UV de materiales o para bloqueadores solares de piel.

Desde el punto de vista óptico, las características más importantes del  $\text{TiO}_2$  (o de cualquier pigmento blanco) son el índice de refracción y el tamaño del pigmento. Las razones se aclararán un poco más adelante cuando tengamos un modelo de esparcimiento de partículas, pero por el momento nos limitamos a describir las características del material.

El índice de refracción promedio del  $\text{TiO}_2$  (recordemos que el  $\text{TiO}_2$  es birrefringente) que se usa en los cálculos de este trabajo, puede verse en la Fig. 2.11 y fué tomado de la literatura [15].

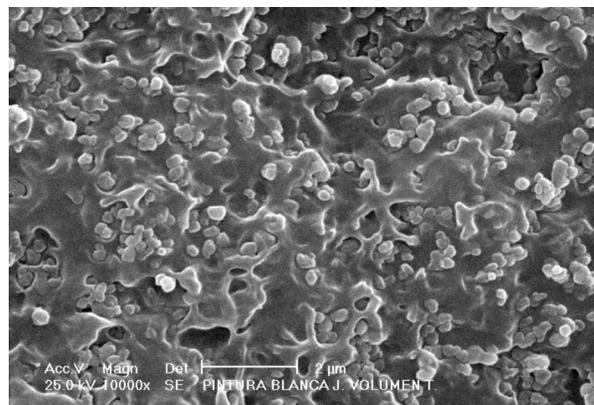


**Figura 2.11**

Índice de refracción del  $\text{TiO}_2$  rutilo. Los rombos son los datos experimentales de la parte real del índice de refracción y las estrellas son las mediciones de la parte imaginaria. Las líneas punteadas delimitan los límites aproximados que detecta el ojo humano y que se conoce como espectro visible. El  $\text{TiO}_2$  es un material birrefringente y los datos que se muestran aquí son para el promedio del índice ordinario y el índice extraordinario [15].

Se observa que la parte real del índice de refracción aumenta en la parte azul del espectro, mientras que la parte imaginaria es despreciable excepto por una zona en el azul ya muy cerca de  $0.4 \mu\text{m}$  y del ultravioleta. Esto podría explicar, al menos en parte, el hecho de que las reflectancias de películas blancas sea mayor en la parte azul del espectro (ver Fig. 2.9) y de hecho con los modelos veremos que este es el caso. Por lo pronto parece físicamente lógico que en ausencia de absorción, un índice de refracción más alto en la parte azul del espectro se traduzca en mayor esparcimiento de la luz (menor penetración en la película) y en mayor reflectancia en esa zona.

Otra característica importante para el desempeño del  $\text{TiO}_2$  como pigmento es el tamaño, por lo que es importante caracterizar bien las distribuciones de tamaño de las partículas de pigmento. En la Fig. 2.12 se muestra una imagen de microscopía SEM capturada expresamente para este trabajo [16] en donde se ven las partículas de pigmento distribuidas dentro de la resina.

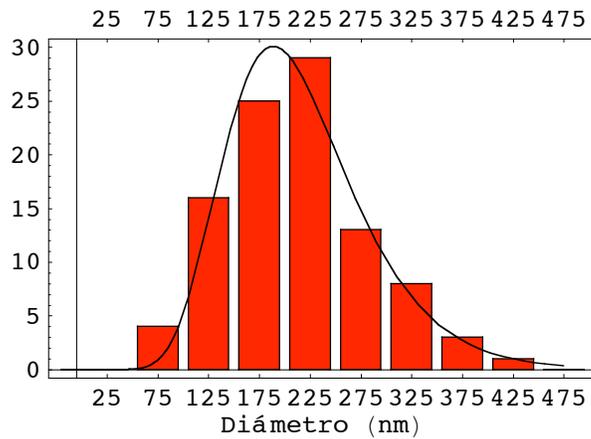


**Figura 2.12**

Imagen SEM de una pintura fabricada con resina y 20% en volumen de  $\text{TiO}_2$ .

Las imágenes en microscopía SEM fueron obtenidas por Luis Rendón y Patricia Santiago del IFUNAM, secando muestras de pintura depositadas por gravedad sobre un sustrato de mica al que posteriormente se congela con nitrógeno líquido. El material se hace quebradizo y puede fracturarse para analizar un corte transversal de la misma que puede prepararse para microscopía SEM.

Para obtener información sobre el tamaño de partícula, se analizaron 25 imágenes de este tipo en diferentes aumentos y regiones de las películas para obtener diagramas de frecuencia como el que se muestra en la Fig. 2.13. El diámetro de cada partícula se obtuvo analizando las imágenes en computadora midiendo el semieje mayor, el semieje menor y promediándolos. Cada grano de cristal distinguible se tomó como una partícula, independientemente de que estuviera aglomerada con otras partículas o no.



**Figura 2.13**

Distribución de tamaños de partícula de  $\text{TiO}_2$  generada a partir de imágenes de microscopía SEM de cortes transversales de películas de pintura.

Después de verificar que las medias y varianzas de los datos obtenidos de imágenes a distintas ampliaciones eran consistentes, se concentraron todos los datos y se ajustaron a una distribución log-normal (ver Fig. 2.13), obteniéndose los siguientes parámetros de ajuste:

$$\begin{aligned} 2\langle a_0 \rangle &= 0.225 \mu\text{m}, \\ \sigma &= 1.33, \end{aligned} \tag{2.10}$$

en donde  $2\langle a_0 \rangle$  es el diámetro promedio de las partículas para una distribución log-normal y  $\sigma$  es la desviación, también de una distribución log-normal  $D(z, a_0, \sigma)$  definida como

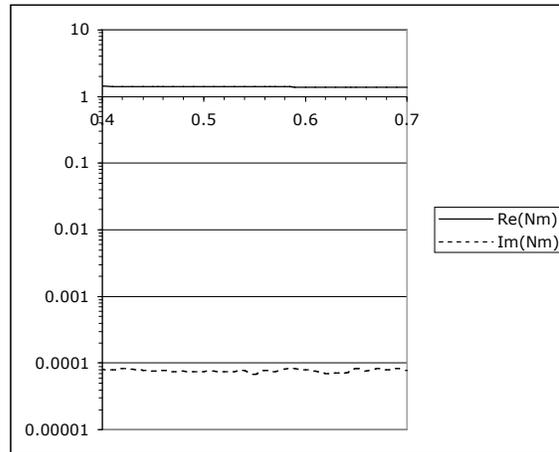
$$D[z, a_0, \sigma] := \frac{1}{z \text{Log}[\sigma] \sqrt{2\pi}} e^{-\left(\frac{\text{Log}[z/a_0]}{\sqrt{2} \text{Log}[\sigma]}\right)^2}.$$

### ■ 2.2.2. Resinas poliméricas

Las resinas poliméricas son la base que sostiene junta una película de pintura. En el caso de las pinturas base agua como las usadas en esta tesis, se utilizan polímeros sintetizados en forma de látex que tienen una apariencia blanca en su forma líquida pero que al solidificar por entrecruzamiento químico [17] presentan una apariencia transparente en películas delgadas (25-100  $\mu\text{m}$  de espesor). La apariencia blanca en la forma líquida se debe a que en un látex el polímero se encuentra en forma de partículas suspendidas en agua estabilizadas con tensoactivos, que al tener un índice de refracción distinto al del agua (1.33), esparcen la luz y provocan dicha apariencia. Al evaporarse el agua y secarse la película las partículas de látex coalescen entre sí para formar una sola estructura homogénea y transparente.

El polímero que se usa en las películas pigmentadas elaboradas para este trabajo tiene una base vinil-estérica (que en adelante llamaremos resina A) y es elaborado en Comex con tecnología original de su centro de investigación, el Centro de Investigación en Polímeros.

En la Fig. 2.14 se muestra el índice de refracción de una resina similar a la resina A, conocida como BA3, determinado a través de la inversión de los datos de transmitancia con el método del gradiente proyectado descrito en el Cap. 4 por el Dr. William Vargas de la Escuela de Física de la Universidad de Costa Rica [18]. La determinación con este método resultó problemática debido a que requería que las películas de resina fueran desprendidas del sustrato para ser medidas y esto estiraba las películas de manera que los espesores de las mismas no podían ser determinados con precisión y explican las variaciones de la curva de la parte imaginaria en la Fig. 2.14. Por esta razón se presentan aquí únicamente como referencia y para dar una idea de los valores de índice de refracción de las resinas poliméricas, pero como se verá más adelante, en esta tesis se decidió intentar otros métodos de determinación del índice de refracción para las resinas usadas en las películas pigmentadas elaboradas para validar los modelos que se proponen en esta tesis.



**Figura 2.14**

Índice de refracción  $N_m$  de la resina polimérica vinil-acrílica BA3 de Comex. Se escogió una escala logarítmica para poder graficar juntos los valores de la parte real y de la parte imaginaria. La parte real varía de un extremo a otro desde 1.412 hasta 1.368.

A continuación se describen los experimentos realizados para determinar el índice de refracción de la resina A en el Centro de Investigaciones en Óptica (CIO) de León, Guanajuato por parte del autor, en colaboración con el doctor Efraín Regalado y su estudiante Mariana Alfaro. El objetivo fue el de determinar por medio de la reflexión de luz polarizada en una película de polímero, su índice de refracción complejo (IDR) en todas las longitudes de onda del visible (400-700 nm). En realidad son dos series independientes de experimentos que se fundamentan en principios distintos. Originalmente se pensó que estos métodos se complementarían, pero en realidad uno de ellos no resultó ser muy sensible a la absorción presente en las resinas analizadas. Este primer método involucra mediciones de reflexión a ángulos cercanos al ángulo de Brewster y el segundo se basa en reflexión interna total atenuada.

■ **2.2.2.1. Medición del índice de refracción de resinas por reflexión cercana al ángulo de Brewster.**

Si se hace incidir luz no polarizada sobre una superficie plana, se encontrará que la intensidad reflejada varía con el ángulo de incidencia de la luz sobre la superficie. Si además se analiza esta variación para diferentes polarizaciones de la luz, se notará que para luz polarizada en el plano de incidencia, la intensidad reflejada presenta un mínimo a un ángulo determinado. Si el material no absorbe, este mínimo de intensidad llega a cero. El ángulo al cual sucede lo anterior es conocido como *ángulo de Brewster* [19]. Es posible demostrar que en mediciones en aire este mínimo está relacionado con el índice de refracción del material por medio de la relación  $\tan\theta_i = N$ , en donde  $N$  es el índice de refracción (en general complejo) del material y  $\theta_i$  es el ángulo de incidencia. En principio, este efecto de polarización por reflexión puede usarse para la determinación del índice de refracción de materiales.

El problema teórico es el de obtener el IDR complejo de una película sobre un sustrato a partir de la medición angular de la intensidad reflejada por la película sobre un sustrato de vidrio transparente.

Ya que el espesor del sustrato es de pocos milímetros y el ancho del haz es de unos pocos cientos de micras, las señales secundaria del haz incidente se separan algunos milímetros de la primaria al emerger de la superficie de la película, de manera que puede ser bloqueada fácilmente al medir la intensidad reflejada. Esto nos permite tratar el problema como si fuera de sólo tres medios en donde el sustrato puede ser considerado como semiinfinito. El problema tiene una solución en donde la reflectancia  $|r|^2$  puede calcularse por medio de la fórmula para el coeficiente de reflectancia [19]:

$$r = \frac{r_{12} [\theta_i, n_1, n_2] e^{-2i\psi[\lambda, h, n_2, \theta_i]} + r_{23} [\theta_i, n_1, n_2, n_3]}{e^{-2i\psi[\lambda, h, n_2, \theta_i]} + r_{12} [\theta_i, n_1, n_2] r_{23} [\theta_i, n_1, n_2, n_3]} \quad (2.11)$$

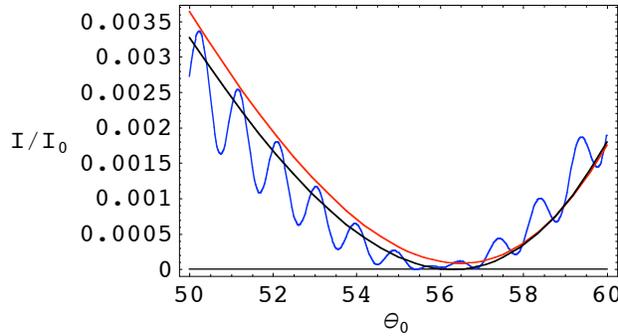
en donde  $r_{12}$  corresponde a los coeficientes de reflectancia de Fresnel para polarización paralela (al plano de incidencia) entre el aire y la película,  $r_{23}$  son los coeficientes de reflexión de Fresnel entre la película y el sustrato para la misma polarización y  $\psi$  está definida como

$$\psi = \frac{2\pi}{\lambda} h \sqrt{n_2^2 - \sin^2[\theta_i]}, \quad (2.12)$$

con  $\theta_i$  definido como el ángulo del haz incidente y  $n_1$ ,  $n_2$ , y  $n_3$  son los índices de refracción del aire, la película y el sustrato respectivamente. Los índices  $n_2$  y  $n_3$  pueden ser en general complejos.

Con la fórmula de la Ec. (2.11) es posible predecir la intensidad relativa reflejada en función del ángulo incidente para la configuración del experimento de la Fig. 2.18. La Fig. 2.15 ilustra, con línea azul, el resultado de la simulación para un índice de refracción del sustrato de

$N_{\text{Sust}} = 1.51 + 0.05 i$  y para uno de la película de  $N_{\text{Pel}} = 1.48 + 0.0005 i$ , a una longitud de onda de  $0.6328 \mu\text{m}$ . El ángulo incidente  $\theta_i$  se grafica de 50 a 60 grados contra la intensidad relativa  $I_0$ , que es la que recibiría el detector si se colocara frente a la fuente sin ningún obstáculo.



**Figura 2.15**

Reflexión de una película sobre un sustrato transparente de espesor mucho mayor que el de la película, calculado con la Ec. (2.11) para tres diferentes situaciones. En negro se presenta un sustrato sin película e índice de refracción 1.51. En rojo está la simulación de un sustrato sin película con índice de refracción  $1.51+i 0.05$  y en azul se presenta la simulación de una película de  $50 \mu\text{m}$  sobre el sustrato descrito por la línea en negro. La longitud de onda a la que se realizaron estas simulaciones es de  $632.8 \text{ nm}$ .

La línea negra corresponde a un sustrato sin película con índice de refracción  $N_{\text{Sust}} = 1.51$ . El mínimo, con cero de intensidad se da al ángulo de Brewster, en donde se cumple que  $\tan \theta_i = N_{\text{Sust}}$ . La línea roja corresponde a la simulación de la intensidad relativa reflejada por el sustrato solo con  $N_{\text{Sust}} = 1.51 + 0.05 i$ . En todos estos casos la longitud de onda es  $0.6328 \mu\text{m}$  que es la que corresponde a la generada con un láser de He-Ne.

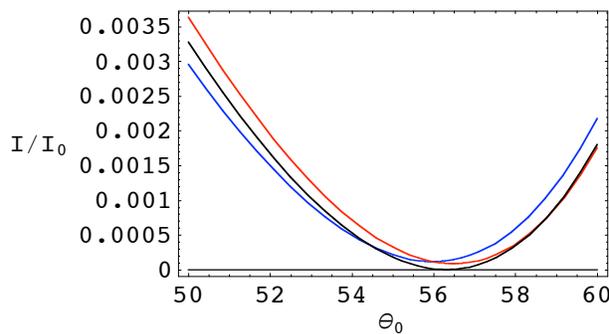
Aunque se sigue manifestando un mínimo, el mínimo ocurre a un ángulo ligeramente distinto y la intensidad relativa ya no es cero debido a la absorción presente [20]. Como se menciona arriba, la línea en azul es la simulación de la película sobre el sustrato generada con la Ec.2.11. Los máximos y mínimos que aparecen en la curva son una manifestación de la interferencia de las múltiples reflexiones secundarias dentro de la película de polímero. No obstante, las curvas experimentales (ver Fig. 2.19) no muestran este tipo de oscilaciones.

Para explicar la ausencia de interferencias en el experimento, debemos darnos cuenta de las dimensiones en las que se daría esta interferencia. El espesor de las películas analizadas es de alrededor de  $50 \mu\text{m}$ , lo cual significa que todas las contribuciones secundarias están separadas de la principal unos  $50 \mu\text{m}$ , y como el haz se enfoca para que el haz incidente tenga menos de  $10 \mu\text{m}$  de ancho, la distancia entre haces es suficiente para que no interfieran entre sí. Por otro lado existen otros factores como irregularidades (rugosidad) en la superficie de la película, y el desenfocamiento del haz en la posición del detector de  $6 \text{ mm}$  de diámetro usado, que evitan que se presente la interferencia.

La conclusión es que no debemos sumar campos sino intensidades en la obtención de una fórmula de reflectancia que sustituya a la Ec. 2.11. Es fácil demostrar que en ese caso la Ec. 2.11 se transforma en:

$$|r|^2 = \frac{|r_{12}[\theta_i, n_1, n_2]|^2 + |r_{23}[\theta_i, n_1, n_2, n_3]|^2}{1 + |r_{12}[\theta_i, n_1, n_2] r_{23}[\theta_i, n_1, n_2, n_3]|} \quad (2.13)$$

La Fig. 2.16 ilustra las mismas reflectancias que la Fig. 2.15 pero calculando la reflectancia del sistema película-sustrato con la Ec. (2.13), en donde las intensidades de los campos se suman de manera incoherente, tal como debería estar sucediendo en el experimento.

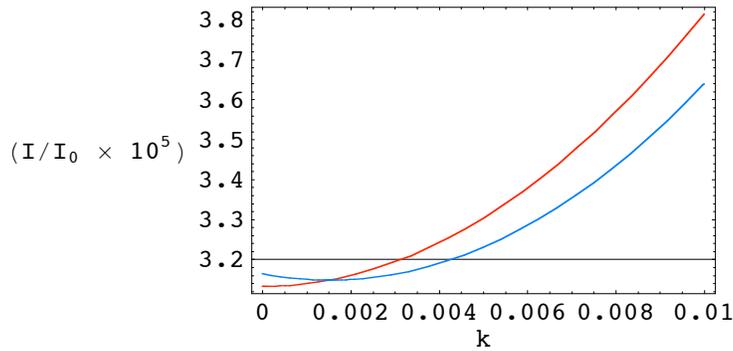


**Figura 2.16**

Mismas gráficas que en la Fig. 2.15 pero con adición incoherente de las ondas reflejadas.

Podemos ver que las oscilaciones en la intensidad reflejada han desaparecido (línea azul). El efecto de la absorción en la película, introducido a través de la parte imaginaria del índice de refracción del polímero, es un desplazamiento del mínimo de intensidad. Adicionalmente, este mínimo ya no llega a cero.

En el cálculo de la Fig. 2.16, se supuso una absorción relativamente grande ( $10^{-2}$ ). En estas condiciones, una película real presentaría un aspecto oscuro o de color incluso para películas muy delgadas de pocos cientos de micras. De esto es posible estimar que la parte imaginaria del índice de refracción en nuestras películas debe ser menor a  $10^{-3}$  ó  $10^{-4}$ . En la Fig. 2.17 se muestra la dependencia de la intensidad relativa  $I/I_0$  con la parte imaginaria del índice de refracción  $k$ , nuevamente para una longitud de onda de  $0.6328 \mu\text{m}$ . El ángulo que se usó para este cálculo es de 56 grados (cerca del mínimo) y la parte real del índice de refracción de la película se fijó en 1.51.

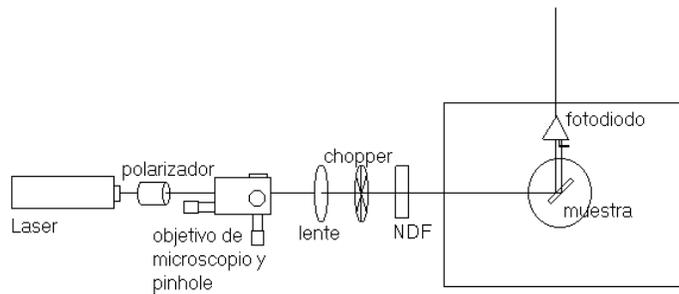


**Figura 2.17**

Dependencia de la intensidad relativa reflejada  $I/I_0$  con la parte imaginaria del índice de refracción  $k$  para una longitud de onda de  $0.6328 \mu\text{m}$ . El ángulo que se usó para este cálculo es de 56 grados (cerca del mínimo) y la parte real del índice de refracción de la película se fijó en 1.51.

La línea roja está calculada para un sustrato de índice de refracción  $N_{\text{Sust}} = 1.51 + 0.0000 i$ , mientras que en la línea azul se calculó con  $N_{\text{Sust}} = 1.51 + 0.0005 i$ . Es claro que en ambos casos la intensidad relativa es muy poco sensible a  $k$ . Una diferencia de varios órdenes de magnitud en  $k$  produce un cambio en  $I/I_0$  de  $0.7 \times 10^{-5}$ , lo cual es muy poco para ser detectado experimentalmente con esta técnica. En la zona de  $k < 2 \times 10^{-3}$ , la diferencia en  $I/I_0$  es todavía más insignificante. Parece claro que este método no es el adecuado para la medición de la parte imaginaria del índice de refracción de las películas de polímero, sin embargo se pueden obtener valores muy precisos de la parte real.

El arreglo experimental usado se ilustra en la Fig. 2.18:



**Figura 2.18**

Arreglo experimental para la medición del índice de refracción por transmisión. El arreglo de la muestra, platinas y detector se encuentran dentro de una caja cerrada para evitar posible ruido de iluminación exterior. La muestra consiste en un sustrato plano de material óptico BK7 sobre el que se deposita y seca una película polimérica sobre la que incide el haz del láser. La distancia del láser a la muestra es de 50 cm y la de la muestra al detector es de 20 cm. El ancho del haz a la altura del detector era de 1 mm aproximadamente ya que el haz se enfocaba en la muestra de manera que el ancho allí era inferior a  $10 \mu\text{m}$ .

El arreglo consiste en un láser de 632.8 nm de longitud de onda y de 4 mW, con polarización p (paralela al plano de incidencia), alineado de manera que el haz pase por las siguientes componentes ópticas:

a) un polarizador Glann Thompson de 10 mm, cuyo objetivo es tratar de eliminar por completo la polarización s para poder obtener un mínimo en los resultados

b) Un objetivo de microscopio y un "pinhole", que sirve para limpiar el haz gaussiano proveniente del láser

c) Una lente con la que se centra el máximo principal del patrón de difracción; esta lente se coloca para enfocar el haz sobre la muestra y poder obtener las reflexiones mas puntuales

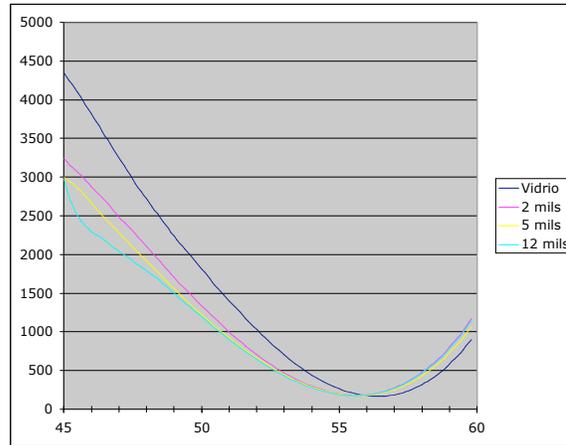
d) Un "chopper" y un lock-in a 290 Hz con el fin de tener una señal más limpia de ruido externo (corriente alterna, emisiones de radio etc.)

e) Un filtro de densidad neutra (NDF), cuyo objetivo es disminuir la intensidad de la señal y evitar que el detector se sature.

La muestra y el detector se colocan dentro de una caja negra para eliminar luces o reflejos externos que pudieran ocasionar un ruido en la señal, y aunque con el "chopper" el ruido es eliminado, se tiene esta precaución para asegurar el aislamiento del sistema y resultados más confiables. Adicionalmente, la muestra se coloca sobre un goniómetro  $\theta$ - $2\theta$ , el cual es controlado por una PC (software propietario del CIO), y movido por medio de un motor de pasos. El movimiento del sistema es en proporción 1 a 2, mientras la muestra se mueve un grado el detector se mueve 2, esto para poder seguir la reflexión del haz ocasionada por la muestra. La abertura numérica de la lente usada fue de 0.1 y la distancia láser lente fue de 25 cm. Frente al fotodiodo se colocó una lente de 1.5 cm de diámetro para garantizar que se colectara toda la luz en el detector.

La muestra es una película delgada de resina látex A con espesores de 2, 5 ó 12 mils (un mil es la milésima parte de un pulgada y equivale a  $25 \mu\text{m}$ ) en húmedo, o de alquidial-A con los mismos espesores, colocada sobre un vidrio para microscopio. La muestra se gira desde  $45^\circ$  a  $60^\circ$ , tomando medidas cada  $0.2^\circ$ . Debido al espesor del sustrato en que se coloca la película (2 mm), se producen múltiples reflexiones en el haz que son bloqueadas con material opaco antes del detector. De esta forma, únicamente se capta la reflexión ocasionada por la capa de muestra en la cara iluminada del sustrato.

La Fig. 2.19 muestra los resultados de las mediciones de intensidad llevadas a cabo sobre las muestras de resina A.



**Figura 2.19**

Mediciones de intensidad llevadas a cabo sobre las muestras de resina A con el arreglo experimental de la Fig. 2.18. La escala vertical de la gráfica tiene unidades arbitrarias.

La línea azul, que corresponde al vidrio sin polímero, presenta un mínimo en 56.5 grados, lo que corresponde a un IDR (parte real) de 1.511. Las otras tres líneas corresponden a mediciones de vidrio con película de A a diferentes espesores. El cruce de estas últimas curvas (entre ellas) es diferente en cada caso, lo cual es consistente con la presencia de absorción, pero la diferencia entre ellas está dentro de la incertidumbre experimental, por lo cual no es viable deducir de ellas, de manera confiable, la parte imaginaria del IDR de la película.

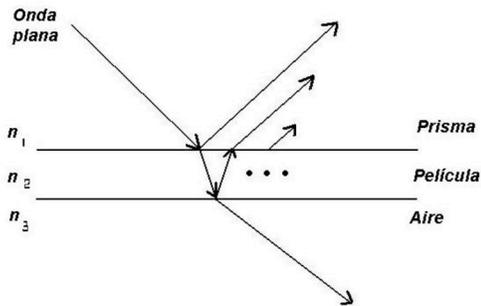
En consecuencia no es posible medir el índice de refracción completo de las resinas por este método que resultó ser poco sensible a la absorción de la resina. La siguiente subsección describe una técnica con base en reflexión total atenuada (RTA) que sí es lo suficientemente sensible y permitió medir de manera muy confiable el índice de refracción completo de las resinas estudiadas.

■ **2.2.2.2. Medición del índice de refracción de resinas por reflexión total atenuada.**

La técnica de reflexión total atenuada (RTA) es muy usada en la caracterización de ciertas propiedades de metales como por ejemplo, la determinación de la relación de dispersión de plasmones de superficie. En el transcurso de este trabajo se implementó una variante de RTA para medir la reflexión en una película de resina polimérica seca a diferentes ángulos y a distintas polarizaciones, datos de los cuales, junto con el conocimiento del espesor de la película pueden invertirse para obtener el índice de refracción complejo de la resina.

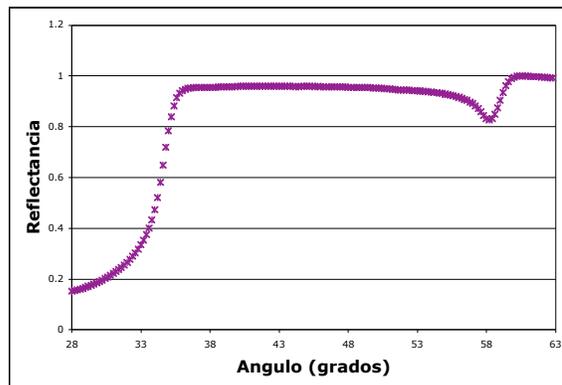
Si se hace incidir luz linealmente polarizada a través de un prisma con una superficie plana, sobre la que se deposita una película transparente de menor índice de refracción (Fig. 2.20), y se mide la intensidad reflejada como función del ángulo de incidencia, se encontrará que entre los dos ángulos

críticos prisma-película y película-aire el valor de la reflectancia (Fig. 2.21) está fuertemente relacionado con la absorción de la película. En principio, este efecto puede usarse para la determinación del índice de refracción complejo de materiales, como se describe más abajo.



**Figura 2.20**

Esquema de la reflectancia en tres medios. Si las dimensiones del ancho del haz son mucho menores a las del espesor de la película con índice de refracción  $n_2$ , o si la superficie presenta una rugosidad importante, el haz primario y los secundarios son reflejados de manera incoherente en dirección del detector.



**Figura 2.21**

Resultado típico de una medición experimental de la reflectancia atenuada (polarización s) en función del ángulo de incidencia sobre un sistema de 3 medios con diferentes índices de refracción para una longitud de onda específica. Las curvas resultaron no ser muy sensibles a la temperatura ya que eran reproducibles dentro de la variación de temperatura que se tiene en el laboratorio y que es de entre 17° y 25° C.

Se puede observar que la curva en la Fig. 2.21 tiene dos discontinuidades en la pendiente que corresponden a los ángulos de reflexión críticos de las dos fronteras del sistema. También puede observarse que a medida que aumenta el ángulo entre estos dos límites (de 37 a 59 grados aproximadamente) la reflectancia disminuye. Esto es consecuencia de que el camino de los diferentes haces reflejados entre las películas aumenta al aumentar el ángulo incidente.

Ahora, si suponemos la incidencia de una onda plana, la expresión que describe la reflexión en un sistema de tres medios es [23]

$$R_{\theta} = \left| \frac{r_{12} + r_{23} \text{Exp}(2 I \alpha)}{1 + r_{12} r_{23} \text{Exp}(2 I \alpha)} \right|^2 \quad (2.14)$$

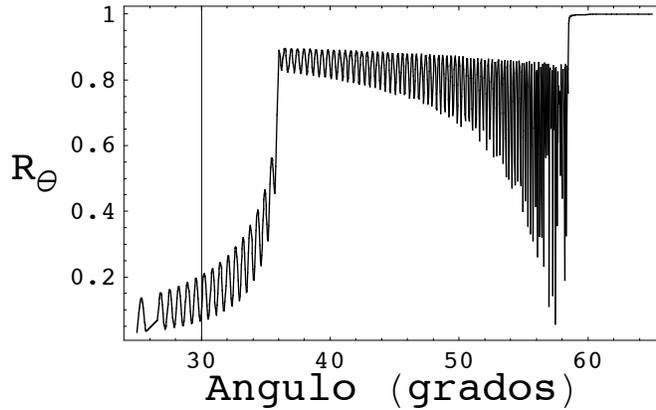
en donde  $r_{12}$  y  $r_{23}$  son los coeficientes de reflexión de dos medios definidos como

$$\begin{aligned} r_{12} &= \frac{Z_1 - Z_2}{Z_1 + Z_2}, \\ r_{23} &= \frac{Z_2 - Z_3}{Z_2 + Z_3}, \end{aligned} \quad (2.15)$$

donde  $Z_1$ ,  $Z_2$  y  $Z_3$  son las impedancias superficiales,  $Z_i = 1/(n_i \cos(\theta_i))$ ,  $\alpha = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 \cos(\theta_2) d$ ,  $d$  el espesor de la película (medio 2) y los ángulos  $\theta_i$  están definidos por la ley de Snell para cada interfaz por

$$n_i \text{sen}(\theta_i) = n_{i+1} \text{sen}(\theta_{i+1}), \quad i = 1, 2. \quad (2.16)$$

Estas fórmulas pueden aplicarse igualmente para polarización s ó p mientras se usen los coeficientes pertinentes de  $r_{12}$  y  $r_{23}$  para cada polarización. Con la fórmula (2.14) se obtiene la reflexión en términos del ángulo incidente como se muestra en la Fig. 2.22.



**Figura 2.22**

Resultado teórico de la reflectancia (polarización s) en función del ángulo de incidencia sobre un sistema de 3 medios.

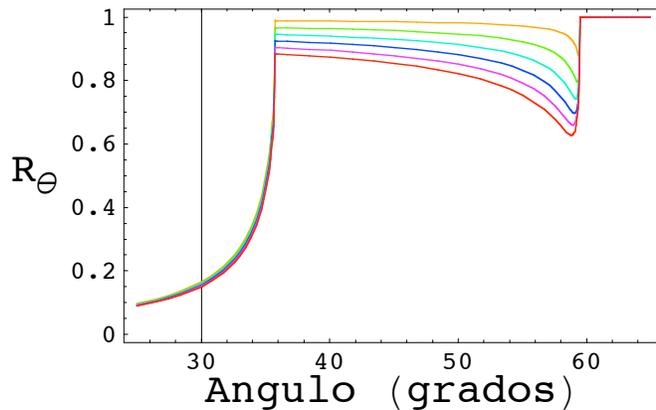
En la práctica una curva de este tipo sería difícil de obtener con precisión en el laboratorio así como compararla con el modelo ya que las oscilaciones son muy sensibles a pequeños cambios en el espesor, concentración del haz del láser y al ángulo de incidencia. Además, el hecho de que el haz incidente tenga un ancho finito que no está perfectamente colimado, provoca que esta interferencia se vea promediada angularmente y se suavice. (ver Fig. 2.21). Por lo tanto, es más sencillo imponer condiciones en el arreglo experimental para que estas oscilaciones desaparezcan, como por ejemplo

cierta rugosidad en la superficie de la película, un ancho de haz muy pequeño comparado con el espesor de la película o el enfoque del láser al incidir sobre la película y el prisma.

Las oscilaciones provienen de la interferencia de las ondas planas reflejadas un sinúmero de ocasiones dentro de la película, por lo que desde el punto de vista teórico lo más sencillo para eliminar estas oscilaciones consiste en aplicar la receta de sumar de manera incoherente la infinidad de ondas planas reflejadas entre las fronteras [5]. Tal como se realizaron los experimentos es más realista suponer que en realidad el ancho finito del haz, la rugosidad de la superficie y su enfoque sobre la muestra son los responsables de un promediado de las oscilaciones que resultan en el suavizado de las curvas experimentales. En el Apéndice de este capítulo se describe este efecto para un haz finito gaussiano, pero aquí mostramos únicamente el ajuste con una suma incoherente de haces, ya que los resultados son prácticamente indistinguibles. La suma incoherente de los haces reflejados dentro de la película resulta en una fórmula similar a la Ec. (2.14):

$$R_{\theta} = \frac{(|r_{12}|)^2 + (1 - 2(|r_{12}|)^2)(|r_{23}|)^2 \text{Exp}(-4 \text{Im}[\alpha])}{1 - (|r_{12}|)^2(|r_{23}|)^2 \text{Exp}(-4 \text{Im}[\alpha])}, \quad (2.17)$$

y que produce curvas similares a las experimentales que se mostraron antes (Fig. 2.21). En la gráfica de la Fig. 2.23 se muestran una serie de gráficas del modelo implícito en la Ec. (2.17) para diferentes absorciones a un espesor típico usado en los experimentos para las películas de resina polimérica ( $240 \mu\text{m}$ ).

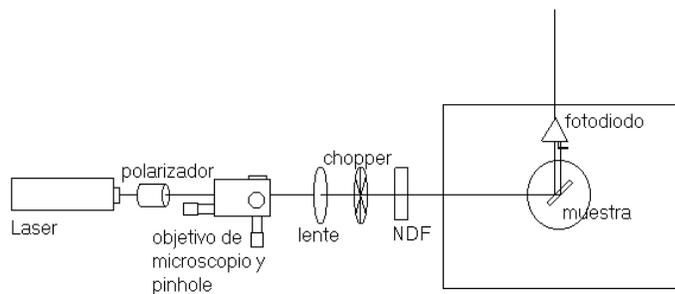


**Figura 2.23**

Reflectancia incoherente teórica de polarización  $s$  en función del ángulo de incidencia para un sistema de tres medios en los que el medio intermedio es absorbente, el medio de incidencia tiene un índice de refracción real igual a 1.71 y el tercer medio es el aire. La gráfica muestra reflectancias para ángulos entre 25 y 65 grados, a una longitud de onda de 550 nm y a un espesor de  $240 \mu\text{m}$ . La línea en rojo corresponde a una absorción de la película intermedia caracterizada por un índice de refracción de  $1.4732 + i 10^{-5}$ , disminuyendo en las siguientes curvas a una parte imaginaria de  $10^{-6}$  al llegar a la curva naranja. Las curvas intermedias entre la roja y la naranja (en ese orden) van disminuyendo su parte imaginaria en incrementos de  $0.2 \times 10^{-6}$ .

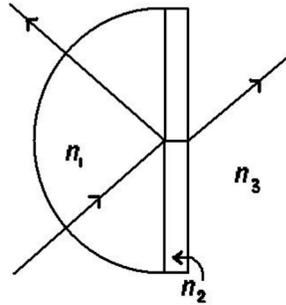
La curva más alta corresponde a una película con un índice de refracción  $1.4732 + i 10^{-6}$ , mientras que la más baja corresponde a una con índice  $1.4732 + i 10^{-5}$ , por lo que es evidente que esta técnica, en principio, debe ser capaz de distinguir fácilmente un orden de magnitud para películas caracterizadas por índices de refracción mayores a  $10^{-7}$ . El espesor usado en el cálculo fue de  $240 \mu\text{m}$  y a una longitud de onda de  $550 \text{ nm}$  en polarización *s*. El medio incidente ( $n_1$  en la Fig. 2.20) se supuso con un índice de refracción de 1.71, y para el medio de "salida" ( $n_3$  en la Fig. 2.20) se usó el índice de refracción unitario del aire. Las dos discontinuidades en la pendiente de las gráficas es producto de la reflexión total a los ángulos críticos en ambas interfases.

Para obtener curvas del tipo de las mostradas en la Fig. 2.23 se usó el arreglo experimental mostrado en la Fig. 2.24. Este arreglo se montó en el Centro de Investigaciones en Optica de León, Guanajuato, en colaboración con los doctores Efraín Regalado y José Alberto Olivares. La muestra se aplicó sobre un prisma semicilíndrico de material SF64 con un índice de refracción de 1.71 a  $550 \text{ nm}$  como el mostrado en la Fig. 2.25 y que tiene una parte imaginaria en el índice de refracción de  $10^{-8}$  o menor en todo el visible. El "chopper" o segmentador asegura que no se tenga ruido en el detector por frecuencias correspondientes a la corriente alterna de alimentación así como que la medición no sea afectada por iluminación exterior que pudiera penetrar al detector desde afuera. Este arreglo y geometría, junto con películas de entre  $50 \mu\text{m}$  y  $250 \mu\text{m}$  (medidas en seco con un micrómetro mecánico) se usaron para medir la reflectancia como función del ángulo en dos polarizaciones distintas, *s* y *p*. El experimento era reproducible dentro de el intervalo de temperaturas del laboratorio (de 17 a 25 grados centígrados) y por lo tanto debemos asumir que en este intervalo de temperaturas la medición no es muy sensible a la temperatura.



**Figura 2.24**

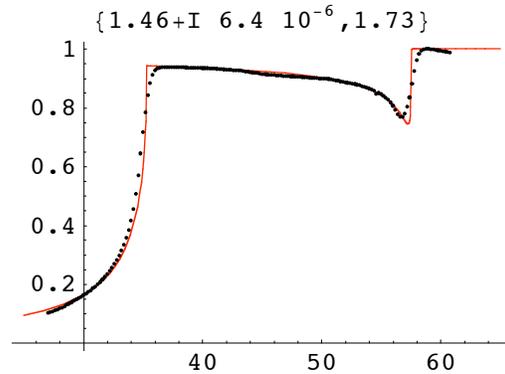
Arreglo experimental para la medición del índice de refracción por ATIR. El arreglo de la muestra, platinas y detector se encuentran dentro de una caja cerrada para evitar posible ruido de iluminación exterior. Este diagrama es similar al de la Fig. 2.18 ya que se usó el mismo tipo de arreglo, lo que cambia en este caso es que en vez de un sistema vidrio-película se tiene en el centro de la caja una película depositada sobre un prisma semicircular de índice de refracción mayor al de la película (Ver Fig. 2.25).



**Figura 2.25**

Detalle del prisma en el que se depositaron las películas de polímero para su medición de reflectancia. Los índices corresponden  $n_1$ ,  $n_2$  y  $n_3$  corresponden al del prisma, la película de polímero y al aire respectivamente. El haz se alinea de manera que el camino óptico de los haces reflejados caigan en el centro del prisma y el camino óptico dentro del prisma sea el mismo en la entrada y en la salida.

Para obtener el índice de refracción complejo de la película de polímero se ajustaron curvas para cada espesor de película, polarización y longitud de onda cada 50 nm entre 400 nm y 700 nm con luz blanca filtrada con filtros interferométricos y con láser He-Ne para 632.8 nm. En la Fig. 2.26 se muestra el ajuste por mínimos cuadrados de una curva generada teóricamente con la Ec. (2.17) a la curva experimental de reflexión de una película de polímero A iluminada con luz láser a 632.8 nm de polarización  $s$  que tenía un espesor de 158  $\mu\text{m}$ . En la parte superior de la gráfica se aprecian los resultados del ajuste de la curva completa y el índice de refracción del prisma (1.70014) a la longitud de onda del láser. El índice de refracción obtenido es de  $1.492 + i 5 \times 10^{-6}$ .

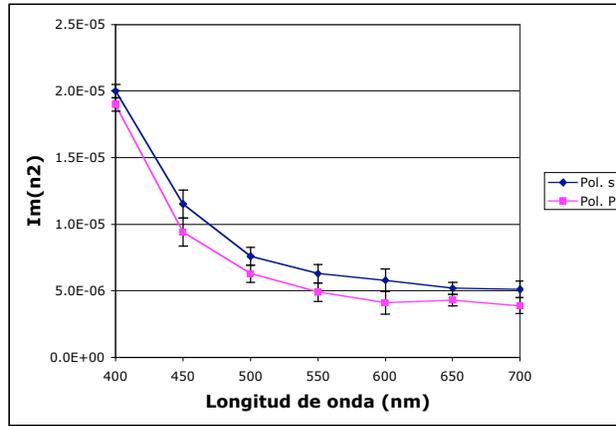


**Figura 2.26**

Ajuste de la curva de reflectancia con el modelo de la ecuación 2.17. La curva continua corresponde al ajuste y la punteada a las mediciones experimentales cada 0.2 grados.

Una vez ajustadas las curvas para cada longitud de onda, polarización y espesor, se generó el espectro tanto de la parte imaginaria como de la parte real del índice de refracción de las películas de polímero. En la Fig. 2.27 se puede observar la consistencia de los ajustes para las polarizaciones  $s$  y

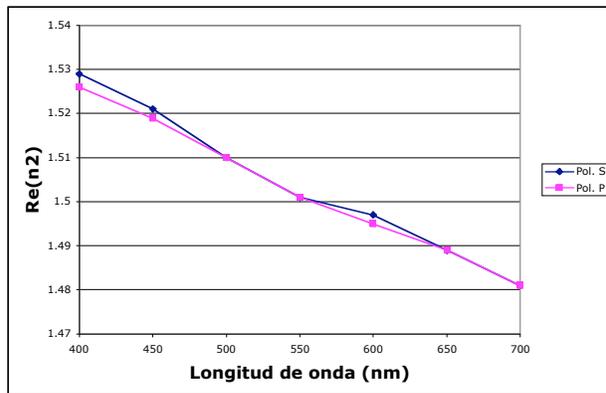
p medidas sobre la misma película de A de  $150 \mu\text{m}$  de espesor. Las barras de error reflejan la variación máxima entre las dos mediciones que se hicieron a cada longitud de onda para cada polarización.



**Figura 2.27**

Comparación del espectro del índice de refracción en el visible obtenido del ajuste independiente de las mediciones en polarización s y p. El espesor de la película en ambos casos es de  $150 \mu\text{m}$ .

Aunque el error entre las barras de las curvas para cada polarización se traslapan y hacen pensar que las mediciones independientes con polarizaciones s y p coinciden, es necesario señalar que existen de hecho errores que no se manifiestan en las barras y que tienen que ver con los errores de alineación y de colimación de haz que se tienen necesariamente cada vez que se aplica una nueva película en el prisma. En la Fig. 2.28 se presenta el mismo ajuste pero para la parte real del índice de refracción del polímero.



**Figura 2.28**

Comparación del espectro del índice de refracción en el visible obtenido del ajuste independiente de las mediciones en polarización s y p. El espesor de la película en ambos casos es de  $150 \mu\text{m}$ .

Las dos curvas son consistentes dentro del error experimental esperado, lo que permite confiar en la técnica para la medición del índice complejo de la matriz. Adicionalmente, también se encontró que

las mediciones y ajustes son consistentes a diferentes espesores, lo que refuerza aun más la idea de que el método es sensible, preciso y consistente para medir el índice de refracción complejo de materiales poliméricos "transparentes".

Una parte compleja de  $10^{-5}$  ó  $10^{-6}$  puede parecer muy pequeña, pero en realidad es tres o cuatro órdenes de magnitud mayor que la que tiene el agua en el visible ( $10^{-8} - 10^{-9}$ ) y en el Capítulo 4 se mostrará que este valor de la parte compleja del índice de refracción produce cambios muy significativos en la reflectancia de películas pigmentadas blancas.

---

### 2.3. Apéndice: Reflexión de un haz gaussiano en una superficie plana.

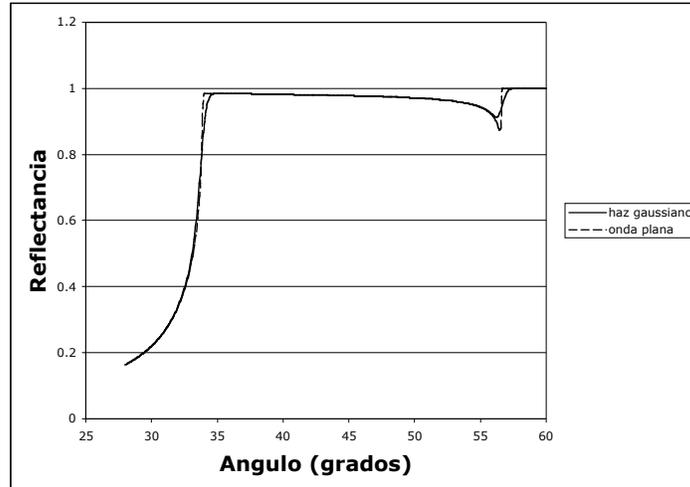
La reflexión de haces finitos gaussianos en superficies planas ha sido descrita en la literatura con anterioridad [25] y no es mi intención repetirlas aquí. En este apéndice mas bien se pretende mostrar que en las condiciones en las que se hicieron los experimentos de reflectancia atenuada, el cálculo de la reflexión de un haz gaussiano en una superficie es similar desde el punto de vista cuantitativo, a sumar de manera incoherente un conjunto de ondas planas tal como se hizo en la Ec. 2.17. En esta tesis se hicieron los cálculos para la inversión con la suma incoherente de ondas planas reflejadas en la superficie únicamente por simplicidad.

García-Valenzuela et. al. [25] mostraron que la reflectancia  $R_{\text{gauss}}$  de un haz gaussiano de cintura  $\chi_0$  en una superficie plana está dado por

$$R_{\text{gauss}} = \frac{k \chi_0}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\pi/2} \exp\left[-\frac{\chi_0^2 k^2}{2} (\theta - \theta_i)^2\right] (|f(\theta)|)^2 d\theta, \quad (2.18)$$

en donde  $k$  es la magnitud del vector de onda incidente,  $\theta_i$  es el ángulo del haz incidente medido desde la normal a la superficie y  $f(\theta)$  es el coeficiente de reflexión de una onda plana en una superficie al ángulo  $\theta$ , dado por las expresiones de Fresnel.

La Fig. 2.29 muestra las curvas de la reflectancia teórica calculada tanto con la Ec. 2.17 como con la Ec. 2.18 que corresponden a una suma incoherente de ondas planas y a un haz gaussiano respectivamente.



**Figura 2.29**

Reflectancia teórica sobre la superficie de una película de 150  $\mu\text{m}$  de espesor para un haz gaussiano y para una onda plana. El índice de refracción usado para la película es de  $n_m = 1.46 + i 6.4 \times 10^{-6}$  y para el prisma  $n_{\text{pris}} = 1.73$ .

Puede verse que ambas curvas coinciden bastante bien. De hecho este es el caso para todas las curvas con las que probamos la comparación y que estaban dentro del intervalo de  $10^{-5}$  a  $10^{-6}$ . Esto nos da la confianza para usar la más simple expresión 2.17 en las inversiones.

---

## 2.4. Referencias.

- [1] Wicks Z. W., Jones F. N., Pappas S.P., Organic coatings: science and technology, John Wiley & Sons, 1992.
- [2] Ver por ejemplo Ref [1], Cap. 3, 4 y 5.
- [3] Binnig, G., Quate, C.F., and Gerber, Ch. "Atomic force microscope", Phys. Rev. Lett. 56(9), 930-933, 1986.
- [4] Albrecht, T.R., Grotter, P., Horne, D., and Rugar, D., "Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity" J. Appl. Phys. 69(2), 668-673, 1991.
- [5] Bohren C.F., Huffman D.R., "Absorption and scattering of light by small particles", John Wiley and Sons, 1983.
- [6] Lewis P. A., Ed., Pigment handbook, 2nd Ed., Vol. I, Wiley-Interscience, 1989.
- [7] Billmeyer F. W., Saltzman M., Principles of color technology, 2nd. Ed., Wiley-Interscience, 1981.
- [8] Jönsson B., Lindman B., Surfactants and polymers in aqueous solution, John Wiley & Sons, 1998.
- [9] Brock T., Groteklaes M., Mischke P., "European coatings handbook", Vincentz Verlag, 2000.
- [10] Ver Ref. [7], Cap. 11.
- [11] Vargas W. E., Niklasson G. A., "Aplicability conditions of the Kubelka-Munk theory", Appl. Opt., Vol. 36, pp. 5580-5586, 1997.
- [12] McNeil L. E., French R. H., "Multiple scattering from rutile TiO<sub>2</sub> particles", Acta mater. 48, pp. 4571-4576, 2000.
- [13] Martínez V., "Study of the optical properties of architectural paint films", MaterialsScience Dept. ISTG/Centro de Investigación en Polímeros, 2002.
- [14] Jackson J. D., Classical Electrodynamics, 2nd Ed., John Wiley and Sons, 1975.
- [15] Palik E., Ed., Handbook of Optical Constants of Solids, Academic Press, 1997.
- [16] Todas las imágenes de microscopía SEM y TEM fueron requeridas por nosotros (autor y asesor), expresamente para este trabajo, al laboratorio de microscopía electrónica del Instituto de Física de la UNAM con el apoyo de la Dra. Patricia Santiago y de Luis Rendón.
- [17] Ver Ref. [1], Cap. 3.
- [18] Estos datos se obtuvieron en el laboratorio de Física de la Universidad de Costa Rica y se hicieron en colaboración con el Dr. William Vargas. Para la inversión de los datos de transmitancia se usó el método del gradiente proyectado descrito en la ref [28] del Cap. 4.
- [19] L.D. Landau and E.M. Lifshitz, *Electrodynamics of continuous media*, 2nd ed., Pergamos Press 1984, pp. 293-299.
- [20] C. Jung and B. K. Rhee, "Simultaneous determination of thickness and optical constants of polymer thin film by analyzing transmittance", Applied Optics **41**, 3861-3865 (2002).
- [21] M. Hacskaylo, "Determination of the Refractive Index of Thin Dielectric Films", JOSA 54(2), 198-203 (1964).
- [22] J. M. Siqueiros, R. Machorro, L. E. Regalado, "Determination of the optical constants of MgF<sub>2</sub> and ZnS from spectrophotometric measurements and the classical oscillator method", Appl. Optics 27(12), 2549-2553 (1988).
- [23] Ver Ref [19], Sec. 86.
- [24] R. Machorro, L. E. Regalado, "Optical properties of Parylene and its use as a substrate in beam splitters", Appl. Optics 30(19), 2778-2781 (1991).
- [25] A. García-Valenzuela, M. C. Peña-Gomar, J. Villatoro, "Sensitivity analysis of angle-sensitive detectors based on a film resonator", Opt. Eng. 42, Vol. 4, pp. 1084-1092.
- [26] J. W. Pickering, C.J.M. Moes, "Two integrating spheres with an intervening scattering sample", J. Opt. Soc. Am. A, Vol 9, No. 4, 1992.

# Capítulo 3. Modelos de transferencia radiativa aplicados a pintura blanca.

---

## Introducción

El esparcimiento y absorción de luz en una película con inclusiones granulares es un problema complejo de muchas partículas en interacción con el campo electromagnético que incide sobre ellas, así como con el que las partículas mismas generan. Históricamente, el problema de la propagación de ondas a través de medios con inhomogeneidades o con partículas esparcidoras se ha investigado desde dos puntos de vista muy diferentes. Uno es la *teoría de transporte radiativo* (TTR) y el otro es lo que se conoce como *teoría de esparcimiento múltiple* (TEM) o teoría de dispersión múltiple.

La TTR describe el comportamiento de la propagación de las intensidades del campo electromagnético en un medio, en vez de describir el comportamiento de las amplitudes. La ecuación diferencial básica de la TTR se conoce como la ecuación de transporte radiativo y es análoga a la ecuación de Boltzmann en la teoría cinética de los gases y en la teoría de difusión de neutrones [1]. Esta se ha empleado con éxito en problemas de física atmosférica, física y biología marina, óptica de tejidos biológicos y en la propagación de energía radiante en las atmósferas de planetas, estrellas y galaxias [2-8]. La desventaja de este enfoque es que al trabajar con intensidades se pierde información sobre las fases del campo y por tanto únicamente se puede describir el comportamiento de la radiación difusa, excluyendo efectos posibles como el reforzamiento en la retrodispersión debida a efectos de coherencia en el esparcimiento múltiple.

En contraste con la TTR, la TEM es una teoría analítica que parte de una ecuación de onda, obtiene soluciones para el esparcimiento de una sola partícula, introduce los efectos de interacción de muchas partículas y considera después promedios estadísticos [9, 10]. Este enfoque es, en principio, exacto y muy útil cuando se considera la dispersión por sistemas compuestos por un conjunto de partículas asociadas en forma de grumos o aglomerados de unas pocas decenas de elementos [10]. Sin embargo, como suele suceder con teorías exactas, aunque puedan plantearse, en principio, problemas muy generales y complejos, resolverlos o extraer información útil de las inevitables aproximaciones y de los consecuentes cálculos numéricos, puede requerir demasiado tiempo de CPU o recursos de cómputo prohibitivos.

En esta tesis se escogió utilizar modelos de transporte radiativo como base. Como veremos en este capítulo y en el siguiente, la TTR permite modelar y predecir muy bien propiedades ópticas de

películas de pintura sin incurrir en los problemas inherentes a las teorías exactas de esparcimiento múltiple y que poco contribuyen al entendimiento físico de los fenómenos que se estudian aquí. Las otras dos aproximaciones que se hacen en la tesis son: (i) para describir el esparcimiento de la luz por las partículas del pigmento se modelan como si fueran esféricas, y (ii) se ignoran los efectos relacionados con la polarización de la luz incidente. La primera suposición se justifica con las formas de los cristales que aparecen en las fotografías de microscopía electrónica mostradas en el capítulo anterior y en el hecho de que los cristales se encuentran orientados al azar, por lo que sus propiedades de esparcimiento requerirían de un promedio orientacional lo que las acercaría, en una cierta medida, a la simetría esférica. Por otro lado, los resultados experimentales coinciden bastante bien con las predicciones de modelos con esparcidores esféricos (ver Cap. 4). La segunda suposición se justifica con el hecho de que el sistema de interés se ilumina con luz difusa no polarizada, como en la mayoría de las situaciones de iluminación natural.

El capítulo está organizado de la siguiente manera. En la Sección 3.1, se presentan los conceptos básicos necesarios para entender el esparcimiento de radiación electromagnética por partículas aisladas. Este tratamiento es abreviado aquí, ya que el tema se encuentra descrito exhaustivamente en la literatura [10, 11]. En la Sección 3.2 se desarrolla la TTR. Se introduce el concepto de intensidad específica y se deducen tanto la ecuación de transporte radiativo como los métodos y técnicas de solución relevantes a nuestro problema. Se contemplan también algunas aproximaciones útiles para entender la física del sistema y finalmente se conecta el esparcimiento de luz por partículas independientes con la propagación de los flujos de campo electromagnético de la teoría de transporte.

---

## **3.1. Esparcimiento y absorción de ondas electromagnéticas por una partícula**

### **■ 3.1.1. Secciones eficaces y amplitud de esparcimiento**

Cuando una onda electromagnética que atraviesa un medio cualquiera encuentra una partícula o inhomogeneidad, en general sufre dos cambios; es absorbida parcialmente y es esparcida en todas direcciones. Las características de estos dos fenómenos, el de absorción y el de esparcimiento, pueden representarse de manera muy conveniente suponiendo que tenemos una onda plana incidiendo sobre la partícula, ya que un campo incidente cualquiera siempre puede ser representado como una superposición de ondas planas.

El campo eléctrico de una onda plana linealmente polarizada propagándose con frecuencia angular  $\omega$  en un medio (el vacío) con función dieléctrica  $\epsilon_0(\omega)$  y permeabilidad magnética  $\mu_0(\omega)$  es (sistema SI de unidades)

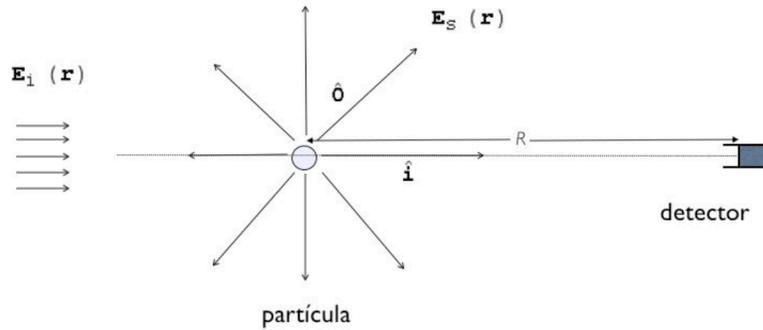
$$\mathbf{E}_i(\mathbf{r}; \omega) = \hat{\mathbf{e}}_i E_i(\omega) e^{i k \hat{\mathbf{i}} \cdot \mathbf{r}}, \quad (3.1)$$

en donde  $E_i$  es la amplitud  $E_i = |\mathbf{E}_i|$  del campo,  $k = \omega \sqrt{\mu_0(\omega) \epsilon_0(\omega)} = 2\pi/\lambda$  es el número de onda,  $\lambda$  es la longitud de onda en el medio,  $\hat{\mathbf{i}}$  es un vector unitario en la dirección de propagación de la onda y  $\hat{\mathbf{e}}_i$  es un vector unitario en la dirección de polarización. Este campo  $E_i(\omega)$  se puede pensar como la componente de Fourier  $\omega$  del campo  $\mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t)$  real (con el que no debe ser confundido) y que tiene, en principio, una dependencia con la frecuencia  $\omega$ .

Supongamos que esta onda incide sobre una partícula cuya función dieléctrica relativa está dada por  $\epsilon(\omega)$ , que depende de la frecuencia y es, en general, compleja (ver Fig. 3.1). El campo a una distancia  $R$  medida desde algún punto de referencia (normalmente dentro de la partícula) y en la dirección del vector unitario  $\hat{\mathbf{O}}$  comprende la suma de los campos incidente  $\mathbf{E}_i$  y el esparcido por la partícula  $\mathbf{E}_s$ . Cuando la distancia  $R$  es mucho mayor al tamaño característico del dispersor, y a la longitud de onda del campo incidente, el campo dispersado se comporta como una onda esférica dada por

$$\mathbf{E}_s(\mathbf{r}) = \mathbf{f}(\hat{\mathbf{O}}, \hat{\mathbf{i}}) \frac{e^{i k R}}{R}, \quad (3.2)$$

en donde  $\mathbf{f}(\hat{\mathbf{O}}, \hat{\mathbf{i}})$  es la *amplitud de esparcimiento* que contiene información de la amplitud, fase y de la polarización de la onda dispersada en el campo lejano en la dirección  $\hat{\mathbf{O}}$ , cuando la partícula es iluminada por una onda plana propagándose en la dirección  $\hat{\mathbf{i}}$ . En general aunque la onda incidente sea una onda plana linealmente polarizada, la onda esparcida está elípticamente polarizada.



**Figura 3.1**

Concepto de sección eficaz de esparcimiento para una partícula.

La cantidad física que más nos interesa para describir el esparcimiento por una partícula es el flujo de energía transferido de un punto a otro por una onda, en donde entendemos por flujo de energía la cantidad  $\mathbf{S} \cdot \hat{n}$  en donde  $\mathbf{S} = \frac{1}{2} (\mathbf{E} \times \mathbf{H}^*)$  es el vector de Poynting y  $\hat{n}$  es un vector unitario en la dirección requerida. Consideremos el flujo dispersado  $S_s$  en la dirección  $\hat{\mathbf{o}}$ , a una distancia  $R$  de la partícula, originado por un flujo incidente  $S_i$  en la dirección  $\hat{\mathbf{i}}$ . La *sección eficaz diferencial de esparcimiento*  $d\sigma_s/d\Omega$  se define como

$$\frac{d\sigma_s}{d\Omega} (\hat{\mathbf{o}}, \hat{\mathbf{i}}) = \lim_{R \rightarrow \infty} \left[ \frac{(R^2 S_s)}{S_i} \right] = |f(\hat{\mathbf{o}}, \hat{\mathbf{i}})|^2 \quad (3.3)$$

en donde  $S_s$  y  $S_i$  son las magnitudes de los vectores de Poynting incidentes y esparcidos:

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_i &= \frac{1}{2} (\mathbf{E}_i \times \mathbf{H}_i^*) = \frac{|E_i|^2}{2\eta} \hat{\mathbf{i}}, \\ \mathbf{S}_s &= \frac{1}{2} (\mathbf{E}_s \times \mathbf{H}_s^*) = \frac{|E_s|^2}{2\eta} \hat{\mathbf{o}} \end{aligned} \quad (3.4)$$

y con  $\eta = \sqrt{\mu_0(\omega)/\epsilon_0(\omega)}$ . La sección  $d\sigma_s/d\Omega$  tiene unidades de área por ángulo sólido y físicamente puede interpretarse como el área efectiva que atraviesa el flujo radiativo en la dirección  $\hat{\mathbf{o}}$ , medido en relación al área que atraviesa (sección transversal) la onda plana para abarcar completa-

mente a la partícula. La integral de esta cantidad sobre todas las direcciones posibles de esparcimiento es

$$\sigma_s = \int_{4\pi} \frac{d\sigma_s}{d\Omega} d\Omega = \int_{4\pi} ( | \mathbf{f}(\hat{\boldsymbol{\theta}}, \hat{\mathbf{i}}) | )^2 d\Omega \quad (3.5)$$

donde  $d\Omega$  es el diferencial de ángulo sólido. A  $\sigma_s$  se le conoce como la *sección eficaz de esparcimiento* y tiene unidades de área.

Además de esparcir radiación, una partícula puede también absorber parte de ésta. Es natural entonces definir ahora una *sección eficaz de absorción*  $\sigma_a$  que involucra la potencia (energía por unidad de tiempo) extinguida por absorción (ver Fig. 3.1) y una *sección eficaz total*  $\sigma_t$  de una partícula como

$$\sigma_t = \sigma_s + \sigma_a. \quad (3.6)$$

Imaginemos que se coloca una fuente de flujo radiativo y un detector a una gran distancia  $R$  ( $R \gg \lambda$ ) junto con una partícula justo entre ambos (Fig. 3.1). A la cantidad  $\sigma_t$  se le conoce como la sección eficaz de extinción y representa el área de la sombra geométrica que tendría que proyectarse sobre el detector, para que el flujo radiativo incidente en él coincidiera con el que se pierde por la absorción y el esparcimiento de la onda al interponer la partícula. Esto describe de manera completa las características de esparcimiento y absorción de una onda por una partícula en un medio. Las expresiones de las Ecs. (3.1-3.6) son totalmente generales para cualquier combinación de constantes  $\epsilon(\omega)$  y  $\mu(\omega)$  tanto de la partícula como del medio, siempre y cuando las del medio sean reales, es decir, el esparcimiento por una partícula se lleve a cabo en un medio no absorbente.

También es útil y conveniente definir el *albedo*  $W_0$  de una partícula como

$$W_0 = \frac{\sigma_s}{\sigma_t} = \frac{1}{\sigma_t} \int_{4\pi} ( | \mathbf{f}(\hat{\boldsymbol{\theta}}, \hat{\mathbf{i}}) | )^2 d\Omega = \frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} p(\hat{\boldsymbol{\theta}}, \hat{\mathbf{i}}) d\Omega \quad (3.7)$$

en donde  $p(\hat{\boldsymbol{\theta}}, \hat{\mathbf{i}})$  es una función adimensional conocida como la *función de fase* y está definida matemáticamente por la Ec. (3.7).

Las secciones eficaces tienen varias propiedades generales que se discuten en detalle en la literatura [12], pero la que vale la pena mencionar explícitamente para los propósitos de este trabajo, es la que involucra lo que se conoce como el *teorema óptico* y que se expresa como:

$$\sigma_t = (4 \pi / k) \operatorname{Im}[\mathbf{f}(\hat{\mathbf{i}}, \hat{\mathbf{i}})] \cdot \hat{\mathbf{e}}_i. \quad (3.8)$$

El teorema óptico afirma que la sección eficaz total  $\sigma_t$  está relacionada con la parte imaginaria de la amplitud de esparcimiento  $\mathbf{f}(\hat{\mathbf{i}}, \hat{\mathbf{i}})$  en la dirección frontal o de incidencia. Este teorema se usa para calcular la sección eficaz total cuando la amplitud de esparcimiento es conocida.

### ■ 3.1.2. Teoría de Mie: esparcimiento de luz por partículas esféricas

La teoría de Mie comprende la solución exacta de las ecuaciones de Maxwell para una onda electromagnética plana linealmente polarizada incidiendo sobre una esfera homogénea e isotrópica y fue obtenida por Gustav Mie en 1908 [13].

Considérese una esfera con una función dieléctrica relativa  $\epsilon_r(\omega) = \epsilon(\omega)/\epsilon_0(\omega)$  respecto al medio  $\epsilon_0$ , y una onda incidente propagándose en la dirección  $z$  y polarizada en la dirección  $x$ :

$$\mathbf{E}_{inc} = \hat{\mathbf{x}} E_i e^{i k z}. \quad (3.9)$$

Dentro de un sistema coordenado esférico, es posible expresar cualquier campo electromagnético con divergencia cero, en función de dos funciones escalares  $\Pi_1$  y  $\Pi_2$  que son las componentes radiales de los vectores eléctrico y magnético de Hertz respectivamente:

$$\Pi_e = \Pi_1 \hat{\mathbf{r}}, \quad \Pi_m = \Pi_2 \hat{\mathbf{r}}. \quad (3.10)$$

Tanto  $\Pi_1$  como  $\Pi_2$  satisfacen la ecuación escalar de onda

$$\begin{aligned} (\nabla^2 + k^2) \Pi &= 0, & \text{fuera de la esfera,} \\ (\nabla^2 + k^2 m^2) \Pi &= 0, & \text{dentro de la esfera.} \end{aligned} \quad (3.11)$$

y con  $m = \sqrt{\epsilon_r}$  el índice de refracción relativo.

Los campos eléctricos y magnéticos correspondientes están dados entonces por

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \nabla \times \nabla \times (\mathbf{r} \Pi_1 \hat{\mathbf{r}}) + i\omega\mu_0 \nabla \times (\mathbf{r} \Pi_2 \hat{\mathbf{r}}), \\ \mathbf{H} &= -i\omega\epsilon \nabla \times (\mathbf{r} \Pi_1 \hat{\mathbf{r}}) + \nabla \times \nabla \times (\mathbf{r} \Pi_2 \hat{\mathbf{r}}), \end{aligned} \quad (3.12)$$

en donde  $\epsilon = \epsilon_0$  fuera de la esfera y  $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$  dentro de la esfera.

El campo incidente (3.9) puede ser escrito en términos de las dos funciones escalares  $\Pi_1^i, \Pi_2^i$  y ser expresado en una base esférica como [14]

$$\begin{aligned}
r \Pi_1^i &= \frac{1}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{i^{n-1} (2n+1)}{n(n+1)} \psi_n(kr) P_n^1(\cos\theta) \cos\phi \\
r \Pi_2^i &= \frac{1}{\eta k^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{i^{n-1} (2n+1)}{n(n+1)} \psi_n(kr) P_n^1(\cos\theta) \sin\phi
\end{aligned} \tag{3.13}$$

en donde las funciones  $\psi_n = x j_n(x) = \sqrt{\pi x/2} J_{n+\frac{1}{2}}(x)$  son las funciones de Bessel-Ricatti y  $\eta = \sqrt{\mu_0(\omega)/\epsilon_0(\omega)}$ . Aquí  $J_n$  denota la función de Bessel de orden  $n$  y  $j_n$  las funciones de Bessel esféricas del mismo orden y  $P_n^m$  denotan los polinomios asociados de Legendre de orden  $(n,m)$ .

Se pueden escribir expresiones generales en una base esférica para los campos esparcidos en la región  $r > a$  como:

$$\begin{aligned}
r \Pi_1^s &= \frac{(-1)}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{i^{n-1} (2n+1)}{n(n+1)} a_n \zeta_n(kr) P_n^1(\cos\theta) \cos\phi \\
r \Pi_2^s &= \frac{(-1)}{\eta k^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{i^{n-1} (2n+1)}{n(n+1)} b_n \zeta_n(kr) P_n^1(\cos\theta) \sin\phi
\end{aligned} \tag{3.14}$$

en donde  $a_n$  y  $b_n$  son constantes arbitrarias,  $\zeta_n = x h_n^1(x) = \sqrt{\frac{\pi x}{2}} H_{n+\frac{1}{2}}(x)$ . Aquí  $H_n$  denota la función de Hankel de orden  $n$  y  $h_n$  las funciones de Hankel esféricas del mismo orden. Dentro de la esfera ( $r < a$ ), las expresiones correspondientes están dadas por,

$$\begin{aligned}
r \Pi_1^r &= \frac{1}{(km)^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{i^{n-1} (2n+1)}{n(n+1)} c_n \psi_n(kmr) P_n^1(\cos\theta) \cos\phi, \\
r \Pi_2^r &= \frac{1}{\eta k^2 m} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{i^{n-1} (2n+1)}{n(n+1)} d_n \psi_n(kmr) P_n^1(\cos\theta) \sin\phi.
\end{aligned} \tag{3.15}$$

en donde  $c_n$  y  $d_n$  son constantes arbitrarias.

Las expresiones (3.13-3.15) determinan completamente los campos  $\mathbf{E}$  y  $\mathbf{H}$  en todos los puntos del espacio si se conoce el valor de las constantes  $a_n$ ,  $b_n$ ,  $c_n$ ,  $d_n$ . Para determinar estas últimas, se utilizan las condiciones de frontera que demandan la continuidad de los campos  $E_\theta$ ,  $E_\phi$ ,  $H_\theta$  y  $H_\phi$  a través de la frontera en  $r = a$  [15]. El aplicar estas condiciones de frontera a las Ec. (3.13-3.15) resulta

$$\begin{aligned}
a_n &= \frac{\psi_n(\alpha) \psi_n'(\beta) - m \psi_n(\beta) \psi_n'(\alpha)}{\xi_n(\alpha) \psi_n'(\beta) - m \psi_n(\beta) \xi_n'(\alpha)} \\
b_n &= \frac{m \psi_n(\alpha) \psi_n'(\beta) - \psi_n(\beta) \psi_n'(\alpha)}{m \xi_n(\alpha) \psi_n'(\beta) - \psi_n(\beta) \xi_n'(\alpha)}
\end{aligned} \tag{3.16}$$

donde  $\alpha = ka$  y  $\beta = kma$ . Así, los campos dispersados lejos ( $r \gg a$ ) de la esfera esparcidora no tienen componente radial, son transversales, y  $E_\phi$  y  $E_\theta$  están dados por

$$\begin{aligned}
E_\phi &= -\frac{i e^{i k r}}{k r} S_1(\theta) \operatorname{sen} \phi, \\
E_\theta &= \frac{i e^{i k r}}{k r} S_2(\theta) \operatorname{cos} \phi,
\end{aligned} \tag{3.17}$$

con

$$\begin{aligned}
S_1(\theta) &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(2n+1)}{n(n+1)} [a_n \pi_n(\operatorname{cos} \theta) + b_n \tau_n(\operatorname{cos} \theta)], \\
S_2(\theta) &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(2n+1)}{n(n+1)} [a_n \tau_n(\operatorname{cos} \theta) + b_n \pi_n(\operatorname{cos} \theta)]
\end{aligned} \tag{3.18}$$

y en donde

$$\begin{aligned}
\pi_n(\operatorname{cos} \theta) &= \frac{P_n^1(\operatorname{cos} \theta)}{\operatorname{sen} \theta}, \\
\tau_n(\operatorname{cos} \theta) &= \frac{d}{d\theta} P_n^1(\operatorname{cos} \theta).
\end{aligned} \tag{3.19}$$

La sección eficaz total  $\sigma_t$  puede ahora ser obtenida usando el teorema óptico ya que en general el campo esparcido en el límite lejano  $r \gg a$  tiene la forma  $\mathbf{E}_s = \mathbf{f}(\hat{\mathbf{0}}, \hat{\mathbf{i}}) \exp(ikr)/r$ , que es precisamente la Ec. (3.17). Identificando en (3.17) a  $\mathbf{f}(\hat{\mathbf{i}}, \hat{\mathbf{i}})$ , el teorema óptico (Ec. 3.8) implica que en el caso de la esfera la sección eficaz total esté dada por:

$$\sigma_t = (2\pi a^2 / \alpha) \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}[a_n + b_n]. \tag{3.20}$$

Con ayuda de la Ec. (3.7) es posible obtener también una expresión para la sección eficaz de esparcimiento  $\sigma_s$  de manera similar:

$$\sigma_s = (2\pi a^2 / \alpha^2) \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2). \tag{3.21}$$

Para propósitos de cálculo, con (3.20) y (3.21) la sección eficaz de absorción se obtiene a través de la definición (3.6).

### ■ 3.1.3. Parámetros de Stokes y la luz natural [2, 7]

Aunque hasta ahora se ha considerado únicamente luz linealmente polarizada, la luz puede estar en el caso más general con polarización elíptica. Considérese una onda plana propagándose en la dirección  $z$ , cuyas componentes del campo electromagnético están dadas por

$$\begin{aligned} E_x &= \text{Re} (E_1 e^{-i \omega t}) \\ E_y &= \text{Re} (E_2 e^{-i \omega t}) \\ E_z &= 0 \end{aligned} \quad (3.22)$$

en donde  $\omega$  es la frecuencia y  $E_1$  y  $E_2$  son las amplitudes asociadas a la representación compleja exponencial de los campos  $E_x$  y  $E_y$ , en cuyo caso, el extremo del vector  $\mathbf{E} = E_x \hat{\mathbf{x}} + E_y \hat{\mathbf{y}}$  traza una elipse. Aunque esta representación describe completamente a una onda plana de polarización elíptica, no es la más conveniente. En 1852 G. G. Stokes introdujo una descripción más práctica y más operacional para una onda plana elípticamente polarizada. Dicha descripción está basada en lo que se conoce como los parámetros de Stokes y que están definidos como

$$\begin{aligned} I &= |E_1|^2 + |E_2|^2, \\ Q &= |E_1|^2 - |E_2|^2, \\ U &= 2 \text{Re} (E_1 E_2^*), \\ V &= 2 \text{Im} (E_1 E_2^*). \end{aligned} \quad (3.23)$$

Estos cuatro parámetros no son independientes y están relacionados por medio de la relación

$$I^2 = Q^2 + U^2 + V^2, \quad (3.24)$$

lo cual deja únicamente tres cantidades independientes que definen totalmente a una onda elípticamente polarizada.

Las definición de una onda plana, Ec. (3.9), junto con las Ecs. (3.22), implican que la amplitud compleja  $\mathbf{E}$ , y por lo tanto las cantidades  $E_1$ ,  $E_2$  y  $\omega$ , son constantes. En realidad, estas cantidades en general fluctúan con el tiempo. Aunque la frecuencia típica de estas fluctuaciones es mucho más pequeña que la frecuencia angular  $\omega$ , es aún lo suficientemente alta como para que la mayoría de los dispositivos ópticos sean incapaces de detectar las fluctuaciones instantáneas de los parámetros de Stokes. Así, lo que se mide realmente en la mayoría de los aparatos son promedios de estos parámetros sobre periodos de tiempo relativamente largos. Por esta razón las definiciones de los

parámetros de Stokes deben ser modificadas para un haz de ondas de este tipo, conocido como *cuasi-monocromático*:

$$\begin{aligned}
 I &= \langle |E_1|^2 \rangle + \langle |E_2|^2 \rangle, \\
 Q &= \langle |E_1|^2 \rangle - \langle |E_2|^2 \rangle, \\
 U &= 2 \operatorname{Re} \langle E_1 E_2^* \rangle, \\
 V &= 2 \operatorname{Im} \langle E_1 E_2^* \rangle.
 \end{aligned}
 \tag{3.25}$$

En estas definiciones,  $\langle \rangle$  denota el promedio temporal y que para simplificar la notación omitiremos a partir de este punto.

Para el caso de un haz cuasi-monocromático, la Ec. (3.24) ya no es válida siempre y puede demostrarse [16] que la relación que los parámetros de Stokes de la Ec. (3.25) cumplen en general es

$$I^2 \geq Q^2 + U^2 + V^2. \tag{3.26}$$

La igualdad se cumple sólo si las componentes  $E_1$  y  $E_2$  están completamente correlacionadas. En tal caso se dice que el haz de luz está totalmente polarizado. Esta definición incluye una onda monocromática, pero es más general. Por otro lado si  $E_1$  y  $E_2$  no están correlacionados, entonces  $|E_1|^2 = |E_2|^2$  y  $Q=U=V=0$  y entonces se dice que el haz de luz es no polarizado o bien que es un haz de *luz natural*. Esto significa que los parámetros que describen la elipse de polarización eléctrica del vector eléctrico fluctúan de tal manera que no hay una elipse de vibración preferencial.

En la teoría de transferencia radiativa es más común usar en vez de la definición de los parámetros de Stokes dados en la Ec. (3.23) (ver Sec. 3.1.4 abajo), lo que se conoce como los *parámetros de Stokes modificados* definidos como

$$I_1 = |E_1|^2, \quad I_2 = |E_2|^2, \quad U = 2 \operatorname{Re} (E_1 E_2^*), \quad V = 2 \operatorname{Im} (E_1 E_2^*), \tag{3.27}$$

que describen también de manera completa un haz de luz cuasi-monocromático polarizado elípticamente.

Los vectores de Stokes, que se definen como aquellos que tienen como componentes las definidas en la Ec. (3.27) o la Ec. (3.25), tienen algunas propiedades que los hacen relevantes para las teorías de propagación de ondas en medios inhomogéneos. Cuando dos o más haces cuasi-monocromáticos que se propagan en la misma dirección se mezclan incoherentemente, es decir, sin que exista una relación permanente entre las fases, el vector de Stokes  $\mathbf{I} = (I, Q, U, V)^T$  (la notación  $(\dots)^T$  denota transpuesto) de la mezcla es igual a la suma de los vectores de Stokes de los  $n$  haces individuales  $I_n$  [17]:

$$\mathbf{I} = \sum_n \mathbf{I}_n. \quad (3.28)$$

Un ejemplo importante que demuestra la aplicación de la Ec. (3.28) es el esparcimiento de luz por un pequeño volumen de partículas posicionadas al azar. Las fases de las ondas individuales esparcidas por las partículas dependen de las posiciones de las partículas. Si la distribución de las partículas es lo suficientemente aleatoria y la iluminación es natural (incoherente), entonces las ondas esparcidas individuales serán incoherentes y los vectores de Stokes de las ondas individuales se sumarán. Este punto es de gran importancia, ya que es la base de la justificación para usar una teoría escalar de transporte para propagar ondas electromagnéticas.

Finalmente, a la luz de la desigualdad en la Ec. (3.26), siempre es posible descomponer matemáticamente cualquier haz cuasi-monocromático como la suma de dos vectores de Stokes, uno no polarizado

$$(I - \sqrt{Q^2 + U^2 + V^2}, 0, 0, 0)^T$$

y otro totalmente polarizado

$$(\sqrt{Q^2 + U^2 + V^2}, Q, U, V)^T.$$

De esta manera, la intensidad de la componente totalmente polarizada es  $\sqrt{Q^2 + U^2 + V^2}$ , y conviene definir el *grado de polarización elíptica*  $P$  de un haz cuasi-monocromático como

$$P = \frac{\sqrt{Q^2 + U^2 + V^2}}{I} \quad (3.29)$$

El valor  $P=I$  se da para polarización elíptica total,  $0 < P < I$  para polarización parcial y  $P=0$  para luz no polarizada o natural.

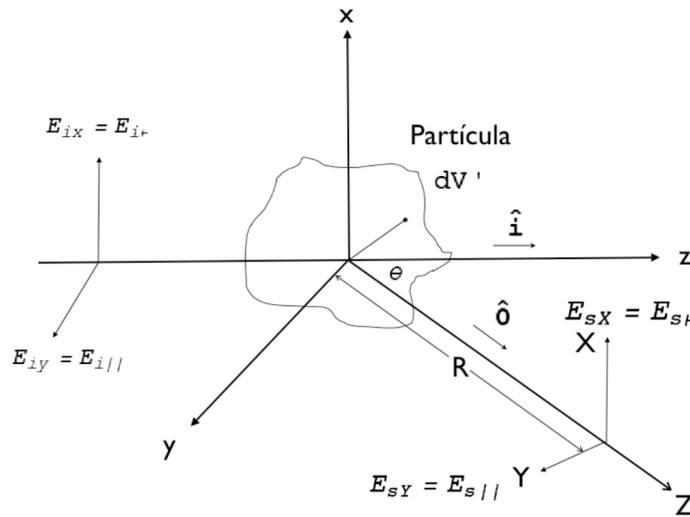
La aplicación importante que se hará en este trabajo de los parámetros de Stokes, será aprovechar la "aditividad" de los mismos para ondas independientes al modelar la propagación de ondas en medios inhomogéos aleatorios (como una pintura, una nube o partículas suspendidas en atmósferas).

### ■ 3.1.4. Funciones de amplitud de esparcimiento y matriz de Stokes

La amplitud de dispersión  $f(\hat{\mathbf{0}}, \hat{\mathbf{i}})$  se definió a través de

$$E_s = f(\hat{\mathbf{0}}, \hat{\mathbf{i}}) \exp(ikr)/r, \quad (3.30)$$

para una onda incidente linealmente polarizada dada por la Ec. (3.9). Para generalizar la descripción de una onda esparcida para ondas elípticamente polarizadas, parcialmente polarizadas y no polarizadas, se necesita una relación similar para todas las componentes del vector de Stokes. Es entonces conveniente escoger el siguiente sistema de coordenadas: se escoge el eje  $z$  en la dirección de la onda incidente y el plano  $yz$  como el plano de esparcimiento, definido como el plano generado por el vector  $\hat{i}$  de la onda incidente y el  $\hat{\theta}$  de la dirección de observación (Fig. 3.2).



**Figura 3.2**

Sistema coordinado para definir la matriz de esparcimiento de Stokes.

La onda incidente tiene dos componentes  $E_{ix} = E_{i\perp}$  y  $E_{iy} = E_{i\parallel}$  en la dirección perpendicular y paralela respectivamente, al plano de esparcimiento. La onda esparcida en la dirección  $\hat{\theta}$  tiene dos componentes,  $E_{sX} = E_{s\perp}$  y  $E_{sY} = E_{s\parallel}$  perpendiculares y paralelos respectivamente, al plano de esparcimiento.

Es claro que  $E_{s\perp}$  y  $E_{s\parallel}$  están relacionados de manera lineal con  $E_{i\perp}$  y  $E_{i\parallel}$  y por lo tanto se puede escribir:

$$\begin{pmatrix} E_{s\perp} \\ E_{s\parallel} \end{pmatrix} = \frac{e^{i k R}}{R} \begin{pmatrix} f_{11} & f_{12} \\ f_{21} & f_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{i\perp} \\ E_{i\parallel} \end{pmatrix}. \quad (3.31)$$

Las componentes  $E_{i\perp}$  y  $E_{i\parallel}$  son evaluadas en el origen  $x=y=z=0$  y  $E_{s\perp}$  y  $E_{s\parallel}$  son evaluadas a una distancia  $R$  del origen. Por su parte,  $f_{11}$ ,  $f_{12}$ ,  $f_{21}$ ,  $f_{22}$  son funciones de  $\theta$  y  $\phi$ , y en el caso de una esfera  $f_{12} = f_{21} = 0$  y  $f_{11}$ ,  $f_{22}$  están relacionadas con los elementos de la matriz de esparcimiento  $S_1$ ,  $S_2$  como (ver Ec. (3.18)):

$$f_{11} = \frac{i}{k} S_1, \quad f_{22} = \frac{i}{k} S_2. \quad (3.32)$$

Con esto, el teorema óptico de la Ec. (3.8) se convierte ahora en

$$\sigma_t = (4\pi/k) \operatorname{Im} f_{11}(0) = (4\pi/k) \operatorname{Im} f_{22}(0). \quad (3.33)$$

Si las funciones de esparcimiento son conocidas y si la onda incidente tiene un estado de polarización arbitrario con sus parámetros de Stokes dados por  $I_{1i}$ ,  $I_{2i}$ ,  $U_i$  y  $V_i$ , de acuerdo a la definición (3.27), los parámetros de Stokes de la onda dispersada,  $I_{1s}$ ,  $I_{2s}$ ,  $U_s$  y  $V_s$  pueden relacionarse con éstos por medio de las Ecs. (3.31) y (3.27) a través de la *matriz de Stokes*  $\tilde{\sigma}$ :

$$I_s = (1/R^2) \tilde{\sigma} I_i \quad (3.34)$$

en donde  $I_s$ ,  $I_i$  y  $\tilde{\sigma}$  (de la esfera) son, respectivamente, los vectores columna y la matriz 4×4:

$$I_s = \begin{pmatrix} I_{1s} \\ I_{2s} \\ U_s \\ V_s \end{pmatrix}, \quad I_i = \begin{pmatrix} I_{1i} \\ I_{2i} \\ U_i \\ V_i \end{pmatrix}, \quad (3.35)$$

y

$$\tilde{\sigma} = \begin{pmatrix} |f_{11}|^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & |f_{22}|^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \operatorname{Re}(f_{11} f_{22}^*) & -\operatorname{Im}(f_{11} f_{22}^*) \\ 0 & 0 & \operatorname{Im}(f_{11} f_{22}^*) & \operatorname{Re}(f_{11} f_{22}^*) \end{pmatrix}. \quad (3.36)$$

Es precisamente esta representación matricial la que se usará más adelante en la descripción de transporte de ondas con polarización arbitraria. En el caso de una esfera, de las Ecs. (3.32) y (3.36) es claro que la matriz de Stokes sólo de combinaciones de los elementos  $S_1$  y  $S_2$  de la matriz de esparcimiento y la matriz tiene únicamente cuatro componentes independientes. Así, en general, además de la intensidad del flujo radiativo en un medio, éste podría caracterizarse también por su estado de polarización.

---

## 3.2. Transporte de ondas en medios inhomogéneos con esparcidores distribuidos aleatoriamente [2]

La TTR trata directamente con el transporte de energía a través de un medio que contiene esparcidores como lo son partículas con un índice de refracción distinto al del medio. El desarrollo original de la teoría es heurístico y no tiene todo el rigor de una teoría analítica como la TEM. Aunque los efectos de difracción e interferencia se incluyen en las características de esparcimiento de una sola partícula, la teoría de transporte en sí no incluye efectos de difracción debidos al esparcimiento proveniente de varias partículas. En la TTR se supone que no hay correlación entre los campos esparcidos, y por lo tanto, existe adición de intensidades.

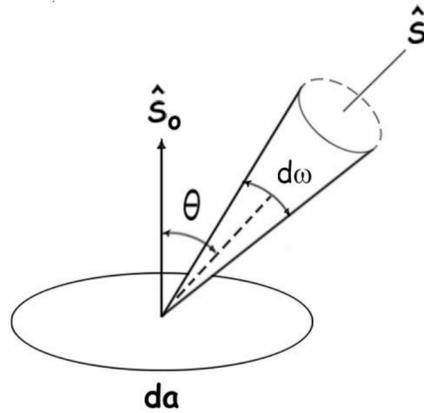
La polarización sin embargo, sí se puede incluir a través de los parámetros de Stokes tratados en la Sec. 3.1. No obstante, en la mayor parte de esta sección se ignorará la polarización por claridad en la presentación. No será sino hasta el final cuando ésta se incorporará a través de la matriz de Stokes, en la ecuación básica de la TTR.

### ■ 3.2.1. Intensidad específica, flujo y densidad de energía

La cantidad fundamental en la TTR es la *intensidad específica* o simplemente la intensidad. La potencia o energía por unidad de tiempo  $dP$  fluyendo dentro de un ángulo sólido  $d\omega'$  y a través de un área  $da$  en un intervalo de frecuencia  $(\nu, \nu+d\nu)$  está dado, en términos de la intensidad específica  $I(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{s}})$  como

$$dP = I(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{s}}) \cos \theta da d\omega' d\nu, \quad (3.37)$$

en donde el ángulo  $\theta$  es el que hace la dirección  $\hat{\mathbf{s}}$  del ángulo sólido  $d\omega'$  con el vector  $\hat{\mathbf{s}}_0$  normal al área  $da$  en un intervalo de frecuencia  $d\nu$  (Fig. 3.3).



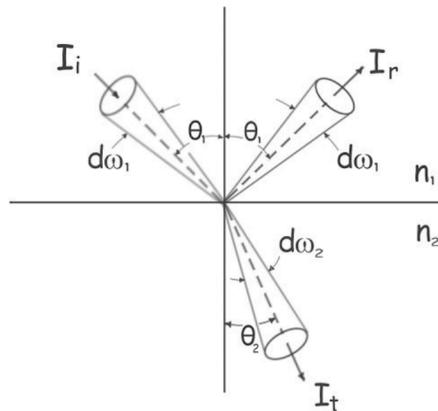
**Figura 3.3**

Intensidad específica  $I(r, \hat{s})$  en un punto  $r$  del espacio.

La intensidad tiene entonces unidades de potencia por unidad de área por unidad ángulo sólido por unidad de frecuencia, y en general tendrá variaciones de punto a punto y con la dirección. A un campo de radiación se le llama isotrópico si la intensidad es independiente de la dirección y homogéneo si la intensidad es la misma en todos lados.

### ■ 3.2.2. Intensidad específica en fronteras planas

Supóngase que se tienen dos medios semiinfinitos homogéneos separados por una frontera plana, que se pueden describir ópticamente por medio de los índices de refracción  $n_1$  y  $n_2$  (Fig. 3.4).



**Figura 3.4**

Intensidades específicas en una frontera plana entre dos medios.

Con referencia a la Fig. 3.4, los coeficientes de reflexión  $R = E_r/E_i$  y transmisión  $T = E_t/E_i$  para una onda plana incidente en la frontera, son en general complejos, y están dados por las relaciones de Fresnel

$$R_{\parallel} = \frac{n_1 \cos \theta_2 - n_2 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_2 + n_2 \cos \theta_1}, \quad R_{\perp} = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2};$$

$$T_{\parallel} = \frac{2 n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_2 + n_2 \cos \theta_1}, \quad T_{\perp} = \frac{2 n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2}.$$
(3.38)

donde  $R_{\parallel}$  y  $T_{\parallel}$  se refieren a los campos polarizados en el plano de incidencia y  $R_{\perp}$  y  $T_{\perp}$  son para los campos polarizados perpendicularmente al plano de incidencia.

Es sencillo convencerse de la Ec. (3.38) y de la definición de intensidad que  $I_r$  y  $I_t$  están relacionadas con  $I_i$  por medio de

$$I_r = |R|^2 I_i; \quad I_t = \frac{n_2^3 \cos \theta_2}{n_1^3 \cos \theta_1} (|T|)^2 I_i$$
(3.39)

donde  $R$  es  $R_{\parallel}$  o  $R_{\perp}$  y  $T$  es  $T_{\parallel}$  o  $T_{\perp}$ , dependiendo de la polarización. Las relaciones (3.39) serán usadas más adelante (Sec.3.2.6) para definir las condiciones de frontera al resolver la ecuación que describe la propagación de ondas en una película.

### ■ 3.2.3. Ecuación diferencial para la intensidad específica: la ecuación de transporte radiativo

En esta sección se examinan las características fundamentales de la intensidad específica en un medio que contiene partículas ubicadas al azar (medio inhomogéneo). Las partículas absorben y esparcen energía electromagnética y estas características deben ser incluidas en la ecuación diferencial de la intensidad. Esta ecuación se le conoce como la *ecuación de transporte radiativo* (ETR) y es la base de la TTR.

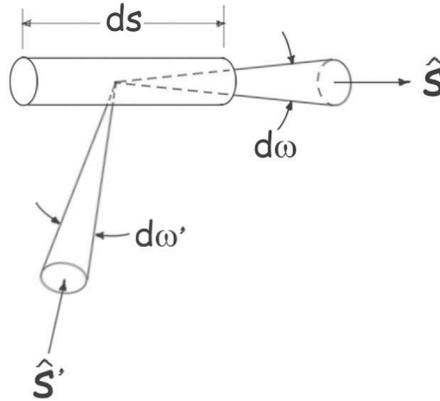
Considérese un conjunto de partículas en un volumen elemental con sección transversal unitaria y longitud  $ds$ , que esparcen la radiación de manera independiente y en el cual incide una intensidad  $I(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{s}})$ . El volumen unitario contiene  $\rho ds$  partículas en donde  $\rho$  es el número de partículas por unidad de volumen y se le llama *densidad de número*. Cada partícula absorbe una potencia  $\sigma_a I$  y esparce una potencia  $\sigma_s I$ , de manera que hay una disminución  $dI(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{s}})$  de la intensidad para el volumen  $ds$  de

$$dI(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{s}}) = -\rho ds (\sigma_a + \sigma_s) I = -\rho ds \sigma_t I.$$
(3.40)

Al mismo tiempo, la intensidad  $I(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{s}})$  se incrementa debido a que la radiación incidente en este volumen proveniente de otras direcciones  $\hat{\mathbf{s}}'$  es esparcida en la dirección  $\hat{\mathbf{s}}$  y se añade a la intensidad  $I(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{s}})$  (Fig. 3.5). La cantidad de flujo (intensidad normal a un plano dado) desviada de  $\hat{\mathbf{s}}'$  en dirección de  $\hat{\mathbf{s}}$  tiene que ser proporcional a  $d\omega'$  y a la proporción de flujo desviado por las partículas en el

volumen  $ds$ , que de acuerdo con la Ec. (3.3) es  $|f(\hat{s}, \hat{s}')|^2$ . Así, el total del incremento de la intensidad debido al flujo proveniente de todas las direcciones es

$$\int_{4\pi} \rho ds (|f(\hat{s}, \hat{s}')|)^2 I(\mathbf{r}, \hat{s}') d\omega'. \quad (3.41)$$



**Figura 3.5**

Espacamiento de la intensidad específica sobre un volumen  $ds$  desde la dirección  $\hat{s}$  hacia la dirección  $\hat{s}'$ .

La Ec. (3.41) puede expresarse en términos de la función de fase  $p(\hat{s}, \hat{s}')$  definida en la Sec. 3.1.1:

$$p(\hat{s}, \hat{s}') = \frac{4\pi}{\sigma_t} (|f(\hat{s}, \hat{s}')|)^2, \quad (3.42)$$

con la normalización

$$\frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} p(\hat{s}, \hat{s}') d\omega = W_0 \equiv \frac{\sigma_s}{\sigma_t}. \quad (3.43)$$

Aunque en los casos estudiados en este trabajo no se considera emisividad, en general la intensidad también puede aumentar debido a la emisión de radiación desde el volumen  $ds$ . Si  $\epsilon(\hat{r}, \hat{s})$  es la potencia de radiación emitida por unidad de volumen por unidad de ángulo sólido en la dirección  $\hat{s}$ , el aumento en la intensidad estaría dado por

$$\epsilon(\hat{r}, \hat{s}) ds \quad (3.44)$$

Finalmente, sumando las contribuciones (3.43), (3.44) y (3.46) obtenemos la ETR, que reza:

$$\frac{dI(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{s}})}{ds} = -\rho\sigma_t I(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{s}}) + \frac{\rho\sigma_t}{4\pi} \int_{4\pi} p(\hat{\mathbf{s}}, \hat{\mathbf{s}}') I(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{s}}') d\omega' + \epsilon(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{s}}). \quad (3.45)$$

En esta ecuación tanto la densidad de número de partículas, como el tamaño, pueden ser diferentes en diferentes regiones del espacio y por tanto  $\rho\sigma_t$  y  $p(\hat{\mathbf{s}}, \hat{\mathbf{s}}')$  son en general funciones de  $\mathbf{r}$ .

Aunque la ecuación de transporte es muy general, supone que siempre es posible definir sin ambigüedad y por separado a  $\sigma_t$  y a  $p(\hat{\mathbf{s}}, \hat{\mathbf{s}}')$ . Esto significa, en esencia, que la absorción y el esparcimiento pueden separarse físicamente en términos aditivos de acuerdo a (3.6). Esto es siempre cierto si las partículas se encuentran en un medio sin absorción pero, aunque no es de relevancia directa para los modelos que aquí se desarrollan (las resinas usadas tienen una absorción muy pequeña, Sec. 2.2.2), se sabe que cuando el medio tiene una absorción diferente de cero esto no se cumple. Sin embargo, recientemente se ha mostrado [18] que para partículas embebidas en un medio con absorción es posible redefinir las secciones eficaces permitiendo así su utilización en la ETR (Ver el Apéndice de la Sec. 3.3). En el caso tratado en el presente trabajo esto es conceptualmente relevante pero cuantitativamente poco importante, ya que las matrices o resinas usadas siempre tienen una absorción muy pequeña como para alterar de forma apreciable la sección transversal de esparcimiento o de absorción.

#### ■ 3.2.4. La aproximación de difusión

Cuando se describe un medio muy ténue, en donde la fracción volumétrica de llenado es considerablemente menor a 0.1%, es posible usar aproximaciones simples [19] para resolver la ETR. En el caso de pinturas y otros sistemas similares, las fracciones volumétricas son frecuentemente superiores a 1%, por lo que las soluciones deben contemplar la ETR completa. La solución exacta de la ETR completa sólo puede encontrarse bajo ciertas suposiciones simplificadoras. No obstante, hay una simplificación que puede hacerse en este caso y que es muy útil para entender la física involucrada en el problema. La simplificación consiste en suponer que dada la densidad tan alta de inhomogeneidades en el medio, los eventos de dispersión son tan frecuentes que, en regiones no próximas a la frontera, la intensidad específica en el medio  $I(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{s}})$  de la ETR depende débilmente de la dirección, es decir, es casi isotrópica. Esta simplificación es conocida como la *aproximación de difusión*.

A medida que la radiación incidente penetra en un volumen  $V$  conteniendo muchas partículas, el flujo incidente aumenta y disminuye de acuerdo a (3.40) y a (3.41). Por otro lado, la parte de  $I(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{s}})$  que se incrementa debido al esparcimiento fuera del volumen  $V$  y disminuye debido al esparcimiento dentro de  $V$ , es la llamada intensidad difusa  $I_d$ , que debe satisfacer, en ausencia de emisividad, la ETR (3.45):

$$\frac{dI_d(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{s}})}{ds} = -\rho\sigma_t I_d(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{s}}) + \frac{\rho\sigma_t}{4\pi} \int_{4\pi} p(\hat{\mathbf{s}}, \hat{\mathbf{s}}') I_d(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{s}}') d\Omega' \quad (3.46)$$

En la aproximación de difusión se supone que la intensidad difusa encuentra en su camino muchas partículas y por lo tanto, independientemente de la anisotropía en el esparcimiento de las partículas individuales, el flujo total esparcido es casi uniforme en todas direcciones. Sin embargo, la dependencia angular no puede ser completamente isotrópica, porque si así lo fuera el flujo neto en cualquier dirección sería cero y no habría propagación de radiación. Por lo tanto, la intensidad difusa debe tener una magnitud ligeramente mayor en la dirección del flujo neto comparada con la dirección opuesta. Esta situación puede describirse matemáticamente suponiendo que  $I(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{s}})$  puede aproximarse por

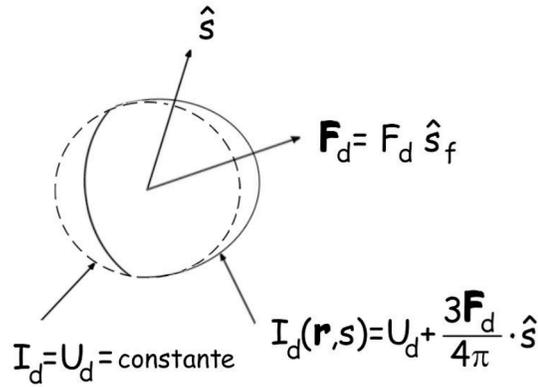
$$I_d(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{s}}) \simeq U_d(\mathbf{r}) + \xi \mathbf{F}_d(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{s}} \quad (3.47)$$

en donde  $\xi$  es una constante y el vector de flujo difuso  $\mathbf{F}_d(\mathbf{r})$ , con dirección  $\hat{\mathbf{s}}_f$ , puede expresarse como

$$\mathbf{F}_d(\mathbf{r}) = \int_{4\pi} I_d(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{s}}) \hat{\mathbf{s}} d\omega = F_d(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{s}}_f \quad (3.48)$$

en donde  $F_d(\mathbf{r}) = |\mathbf{F}_d(\mathbf{r})|$  y en donde  $U_d$  es la intensidad difusa promedio:

$$U_d(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} I_d(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{s}}) d\Omega. \quad (3.49)$$



**Figura 3.6**

Intensidad difusa  $I_d$  para la aproximación de difusión.

La Fig. 3.6 muestra la situación descrita arriba. La constante  $\xi$  se determina fácilmente combinando la Ec. (3.47) con  $F_d(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{s}}$  de la Ec. (3.48) para obtener  $\xi = \frac{3}{4\pi}$ , con lo que la aproximación de difusión para  $I_d(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{s}})$  se transforma en

$$I_d(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{s}}) \approx U_d(\mathbf{r}) + \frac{3}{4\pi} \mathbf{F}_d(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{s}}. \quad (3.50)$$

Es interesante notar que la parte derecha de la Ec. (3.50) puede ser interpretada como los dos primeros términos de un desarrollo de Taylor en potencias de  $\hat{\mathbf{s}} \cdot \hat{\mathbf{s}}_f$ . Así pensado, el segundo término debe ser mucho menor que el primero.

Es posible escribir una ecuación de difusión a partir de la aproximación de la Ec. (3.50). Primeramente se integra la ETR (3.45) sin el término de emisividad sobre todas las direcciones  $d\Omega$ . Se obtiene,

$$\nabla \cdot \mathbf{F}_d(\mathbf{r}) = -4\pi\rho\sigma_a U_d(\mathbf{r}) \quad (3.51)$$

Si se sustituye ahora la aproximación (3.50) en (3.46) y suponiendo que la función de fase  $p(\hat{\mathbf{s}}, \hat{\mathbf{s}}')$  es únicamente función del ángulo entre  $\hat{\mathbf{s}}$  y  $\hat{\mathbf{s}}'$ , se obtiene

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{s}} \cdot \nabla U_d + \frac{3}{4\pi} \hat{\mathbf{s}} \cdot \nabla (\mathbf{F}_d \cdot \hat{\mathbf{s}}) = \\ -\rho\sigma_t U_d + \rho\sigma_s U_d - \frac{3}{4\pi} \rho\sigma_t \mathbf{F}_d \cdot \hat{\mathbf{s}} + \frac{3}{4\pi} \rho\sigma_t \mathbf{F}_d \cdot \hat{\mathbf{s}} p_1 \end{aligned} \quad (3.52)$$

en donde  $p_1$  está definida como

$$p_1 = \frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} p(\hat{\mathbf{s}}, \hat{\mathbf{s}}') \mathbf{s} \cdot \hat{\mathbf{s}}' d\Omega', \quad (3.53)$$

y representa el *esparcimiento frontal* promedio ( $\hat{\mathbf{s}} \cdot \hat{\mathbf{s}}_f > 0$ ) menos el *retroesparcimiento* promedio ( $\hat{\mathbf{s}} \cdot \hat{\mathbf{s}}_f < 0$ ) de una partícula. Multiplicamos ahora (3.52) por  $\hat{\mathbf{s}}$  e integramos sobre el ángulo sólido en todas direcciones, y obtenemos

$$\nabla U_d = -\frac{3}{4\pi} [\rho \sigma_t \mathbf{F}_d (1 - p_1)] \cdot \quad (3.54)$$

La cantidad  $\sigma_t (1 - p_1)$  es conocida como la *sección transversal de transporte*. En la aproximación de difusión, esta sección de transporte indica que si el esparcimiento es anisotrópico, la sección eficaz total equivalente es reducida por un factor de  $(1 - p_1)$ . En otras palabras, la sección transversal de transporte es la distancia promedio que debe recorrer la onda electromagnética para "olvidar" la dirección de incidencia (aunque parezca bolero). Esta sección de transporte  $\sigma_{tr}$  puede escribirse también como

$$\sigma_{tr} = \sigma_t (1 - p_1) = \sigma_s (1 - \bar{\mu}) + \sigma_a \quad (3.55)$$

en donde

$$\bar{\mu} = \frac{\int_{4\pi} p(\hat{\mathbf{s}}, \hat{\mathbf{s}}') \mu d\Omega'}{\int_{4\pi} p(\hat{\mathbf{s}}, \hat{\mathbf{s}}') d\Omega'} \quad (3.56)$$

y  $\mu = \hat{\mathbf{s}} \cdot \hat{\mathbf{s}}' = \cos \theta$ .

Se puede ahora eliminar  $\mathbf{F}_d$  de las Ecs. (3.51) y

(3.54) para obtener finalmente la ecuación de difusión para  $U_d$  :

$$\nabla^2 U_d(\mathbf{r}) - \kappa_d^2 U_d(\mathbf{r}) = 0, \quad (3.57)$$

en donde

$$\kappa_d^2 = 3 \rho^2 \sigma_a \sigma_{tr} \quad (3.58)$$

es el *coeficiente de atenuación* de la intensidad difusa promedio.

La Ec. (3.57) es la ecuación de difusión fundamental del estado estacionario para la intensidad difusa promedio  $U_d$ , que junto con las condiciones de frontera adecuadas, constituyen la descripción

matemática completa de la aproximación de difusión [20]. Una vez que  $U_d$  es conocida, el flujo  $F_d$  puede calcularse de (3.54).

El enfoque de difusión de radiación que describe la Ec. (3.57) permite resolver una serie de situaciones importantes en las que la concentración de partículas o el espesor es lo suficientemente grande como para que la propagación de radiación electromagnética se aproxime a la Ec. (3.47). Pero probablemente es más relevante el hecho de que la suposición de difusión permite relacionar los parámetros que describen el esparcimiento y absorción de partículas aisladas con parámetros como los coeficientes de atenuación o secciones eficaces de transporte que son propiedades colectivas que describen el comportamiento global de una película iluminada y que aparecen en el tratamiento de transferencia radiativa que se describe a continuación.

### ■ 3.2.5. Transporte radiativo en una película plana

La propagación de ondas a través de un medio acotado por fronteras planas paralelas ha sido estudiado en detalle en el pasado [2-10, 22], ya que representa bien muchas situaciones físicas. Las nubes, las atmósferas planetarias, y las aguas oceánicas iluminadas por el sol y otras fuentes, así como una película de pintura, pueden ser aproximadas por un medio con fronteras planas. En todos estos problemas es de gran importancia el conocer las características de transmisión y reflexión de tales medios.

El problema de una onda incidente en un medio acotado por planos puede describirse matemáticamente usando únicamente dos variables, debido a la invariancia del sistema a lo largo de los planos. Estas variables se pueden escoger como la profundidad  $z$ , que es la distancia a uno de los planos y el ángulo polar  $\theta$  que indica la dirección del flujo luminoso con relación al eje perpendicular a las fronteras planas. Incluso con sólo dos variables, una solución exacta en forma cerrada aún no se conoce. De todas las formas conocidas de solución aproximada o numérica conocidas, en este trabajo se usó el *método de la ordenada discreta* o *N flujos* que se describe con cierto detalle a continuación [23, 24]. Muchos de los análisis y resultados que en el resto del trabajo se obtuvieron para el caso de las pinturas, son una implementación en *Mathematica*<sup>®</sup> de esta solución de la ETR.

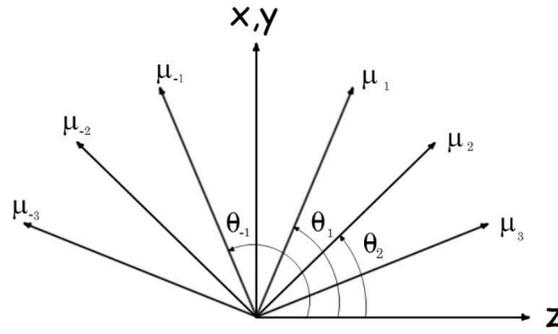
#### ■ Métodos de solución: N flujos

Se procede ahora a presentar la solución de la ETR por el método de N flujos u ordenada discreta. Como ya se mencionó con anterioridad, este método se escogió debido a que es adecuado para las condiciones que presenta un medio relativamente denso como lo es una pintura, así como a las condiciones de iluminación bajo las cuales normalmente se observa un recubrimiento (luz natural). Enumeramos primero las suposiciones bajo las cuales es válida la solución de N flujos:

- i) El medio de la película está acotado por planos paralelos y se extiende sobre una región muy grande comparada con su espesor.
- ii) Las condiciones de frontera no dependen del tiempo o la posición sobre el plano de las fronteras.
- iii) El medio es homogéneo en el sentido de que la longitud característica de variación de los flujos es mucho mayor que el tamaño de los esparcidores.
- iv) El medio es macroscópicamente isotrópico.
- v) La extinción en el medio debe poder separarse en una parte de esparcimiento y una de absorción.

Las primeras tres condiciones son para eliminar dos dimensiones del problema y dejar únicamente los ángulos y la profundidad de la película como parámetros independientes. La cuarta restricción puede ser eliminada si la anisotropía del esparcimiento del medio es función solamente del ángulo polar  $\theta$ , como en el caso de pinturas con hojuelas metálicas en donde el esparcimiento tiene estas características. Finalmente, la última restricción es necesaria para poder describir el problema con la ETR. Aunque esta condición podría parecer innecesaria en principio, más adelante veremos que cuando el medio en el que están suspendidas las partículas es absorbente esto no es necesariamente el caso [26], ya que incluso la extinción de una partícula aislada, no puede separarse en esparcimiento más absorción con las definiciones normales de secciones eficaces. En el caso de las pinturas esto es especialmente relevante ya que las resinas usadas como vehículo tienen un poco de absorción (ver Sec. 2.3.2 y Sec. 4.2).

La aproximación más importante al resolver la ETR con este método, es el ignorar en el tratamiento la polarización de la luz. Se ha mostrado [27, 28] que en un medio inhomogéneo aleatorio como el que describimos aquí, el error cometido debido a esto sólo es importante cuando el espesor óptico es pequeño. Por otro lado, la presencia de una interfaz muy brillante también puede incrementar el error de las predicciones ya que la reflexión en estas interfaces polariza la luz. No obstante, al menos en las pinturas arquitectónicas no se presentan comúnmente espesores ópticos pequeños ni superficies muy brillantes.



**Figura 3.7**

Definición de los canales usados en la solución de N flujos.

En el método de N flujos se supone que la integral en la ETR se puede calcular discretizando el espacio en *canales* cónicos (ver Figs. 3.7 y 3.8) y que la ETR se puede poner en una forma especial (Ver Ec. 3.60). De esta forma se obtienen soluciones generales de las ecuaciones resultantes que junto con las condiciones de frontera adecuadas, determinan completamente el problema, siempre y cuando los coeficientes de esparcimiento  $S_{ij}$ , que incluyen la información de que fracción de la intensidad incidente en un volumen es esparcida en una dirección específica, sean conocidos.

La ETR en el método de N flujos trata con intensidades específicas  $I_d(\tau, \mu_i)$  para cada canal  $i$ . Sin embargo, es posible simplificar el tratamiento usando la simetría del problema y tratando directamente con *flujos*  $F_j$  en cada canal, que no son sino la proyección de las intensidades en cada canal sobre la dirección del flujo neto, que es perpendicular a las caras de las fronteras. Entonces, para un lápiz diferencial de radiación, el flujo y la intensidad, que tienen las mismas dimensiones, están relacionados como

$$F_j = I_j \cos \theta_j, \quad (3.59)$$

en donde  $\theta_j$  es el ángulo que forma el canal  $j$  con la normal a las superficies de la película (Fig. 3.8).

Para un sistema coordenado en el que hay  $n$  canales, la ecuación para los flujos  $F_i$  es

$$\frac{dF_i}{dz} = \sum_{j=1}^n \Sigma_{ij} F_j, \quad i \leq n/2, \quad -\frac{dF_i}{dz} = \sum_{j=1}^n \Sigma_{ij} F_j, \quad i > n/2, \quad (3.60)$$

en donde  $F_i$  es el flujo monocromático contenido dentro del canal  $i$ ,  $\Sigma_{ij}$  es el coeficiente que describe el esparcimiento del canal  $i$  hacia el canal  $j$  cuando  $i \neq j$ , y  $z$  es la distancia perpendicular a

las fronteras planas de la película. Cuando  $i=j$ , el coeficiente  $\Sigma_{ii}$  describe la cantidad total del esparcimiento del canal  $j$  hacia todos los demás canales, más la absorción en el canal  $j$ . Si definimos

$$\begin{aligned} S_{ij} &= \Sigma_{ij} & \text{si } i \leq n/2, \\ S_{ij} &= -\Sigma_{ij} & \text{si } i > n/2, \end{aligned} \quad (3.61)$$

y usamos  $\tilde{E}$  para representar la matriz identidad, entonces las Ecs. (3.75) pueden escribirse como

$$\left( \tilde{S} - \tilde{E} \frac{d}{dx} \right) \mathbf{F} = 0. \quad (3.62)$$

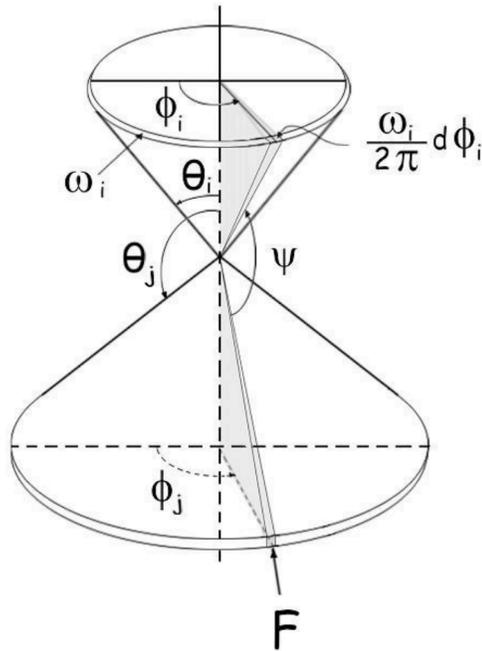
Aquí,  $\mathbf{F}$  es el vector  $\{F_j\}$ . La solución general de esta ecuación puede expresarse como

$$F_i = \sum_{j=1}^n A_{ij} C_j e^{\lambda_j x}, \quad i = 1, 2, \quad (3.63)$$

en donde las  $\lambda_j$  son los valores propios de la matriz  $\tilde{S}$ , los  $A_{ij}$  son los elementos de una matriz formada por los vectores propios de  $\tilde{S} = S_{ij}$  correspondiente a los distintos valores propios  $\lambda_j$ , y las  $C_j$  son constantes a determinar de las condiciones de frontera.

Si  $\tilde{S}$  es conocida,  $A_{ij}$  puede ser calculada y después de aplicar las condiciones de frontera adecuadas  $\mathbf{F}$  también puede ser calculada. Resolviendo esto, el problema de encontrar el flujo para cada canal a cualquier profundidad dentro de la película queda completamente determinado.

Si tenemos una concentración de partículas lo suficientemente baja como para que se comporten como esparcidos independientes,  $\tilde{S}$  se puede relacionar de manera directa con la sección eficaz de esparcimiento  $\sigma_s$  y absorción  $\sigma_a$ , así como la función de fase, de una sola partícula. Esto se implementa a continuación.



**Figura 3.8**

Sistema de coordenadas para la solución de N flujos.

Estamos primeramente interesados en la extinción  $dF$  que por esparcimiento sufre un flujo  $F$  al atravesar una distancia  $dz$  dentro de un diferencial de volumen de película. Este está dado por

$$dF = -sF \left( \frac{dx}{\cos \theta} \right), \quad (3.64)$$

en donde  $s = \rho\sigma_s$  representa la extinción total debida al esparcimiento por las partículas presentes en el elemento de volumen considerado. Ahora, como la función de fase de una partícula  $p(\hat{s}, \hat{s}')$  describe la distribución angular de la luz esparcida de esta cantidad total  $dF$ , la fracción  $d(dF)$  que se esparce en dirección del ángulo sólido  $d\Omega'$  es (Fig. 3.8)

$$d(dF) = -sF \left( \frac{dx}{\cos \theta} \right) \frac{p(\cos \psi)}{4\pi} d\Omega', \quad (3.65)$$

con  $\psi$  el ángulo entre los lápices diferenciales del haz incidente y del haz esparcido. El factor  $4\pi$  en el denominador aparece ya que la integral de (3.65) sobre todos los ángulos debe ser (3.64), cosa que sucede sólo si

$$\int_{4\pi} \frac{p(\cos \psi)}{4\pi} d\omega' = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 p(\cos \psi) d\cos \psi = 1, \quad (3.66)$$

en donde para escribir la integral central se ha usado que en este sistema de coordenadas el diferencial de ángulo sólido  $d\omega' = 2\pi \sin \psi d\psi$ .

Ahora, si se observa la Fig. 3.8 se encontrará que la Ec. (3.65) debe escribirse para el esparcimiento de un haz en el canal  $j$  en dirección del haz en el canal  $i$  como

$$d(dF) = - \left( \frac{sF dx}{\cos \theta_j} \right) \frac{p(\cos \psi)}{4\pi} \frac{\omega\Omega_i d\phi_i}{2\pi}. \quad (3.67)$$

Entonces, el total de flujo esparcido al canal  $i$  (todo el cono) desde un haz de luz en el canal  $j$  es

$$dF = - \left( \frac{sF dx}{\cos \theta_j} \right) \frac{\omega\Omega_i}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} p(\cos \psi) d\phi_i, \quad (3.68)$$

en donde  $\psi$  y los ángulos polares de incidencia y esparcimiento  $(\theta_i, \phi_i) / (\theta_j, \phi_j)$  están relacionados a través de

$$\cos \psi = \cos \theta_i \cos \theta_j + \sin \theta_i \sin \theta_j \cos(\phi_i - \phi_j). \quad (3.69)$$

De la Ec. (3.68) puede ya extraerse la expresión de  $S_{ij}$  como

$$S_{ij} = - \left( \frac{\Omega_i}{8\pi^2 \cos \theta_j} \right) \int_0^{2\pi} p(\cos \psi) d\phi_i. \quad (3.70)$$

La expresión (3.70) está normalizada a unidades de  $s = \rho\sigma_s$  y nos permite calcular  $S_{ij}$  para  $i \neq j$  en términos de la función de fase  $p(\cos \psi)$ , que era lo que se deseaba calcular para completar la solución (3.63). Pero es posible aún usar los elementos  $S_{ij}$  para incluir la extinción debida a la absorción, así como expresar la integral de la función de fase en forma de una suma más manejable. Como  $p(\cos \psi)$  depende únicamente de un ángulo, podemos expresarla como

$$p(\cos \psi) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n P_n(\cos \psi), \quad (3.71)$$

donde los  $P_n$  denotan los polinomios de Legendre y

$$a_n = (n + \frac{1}{2}) \int_{-1}^1 p(\cos \psi) P_n(\cos \psi) d\cos \psi, \quad (3.72)$$

con lo que la integral de (3.70) puede efectuarse usando las propiedades de ortogonalidad de los polinomios de Legendre para obtener

$$S_{ij} = \frac{\omega_i}{4\pi |\cos \theta_j|} \sum_{l=0}^L a_l P_l(\cos \theta_i) P_l(\cos \theta_j), \quad i \neq j. \quad (3.73)$$

En cuanto a los coeficientes  $S_{jj}$ , además de la extinción provocada por el esparcimiento del flujo del canal  $j$  en todos los demás canales, se puede incluir un término aditivo que representa la extinción debida a la absorción en el elemento de volumen del canal  $j$ . Esto es

$$S_{jj} = -\frac{k/s}{|\cos \theta_j|} - \sum_{m=1}^n S_{mj}, \quad m \neq j, \quad (3.74)$$

en donde  $k$  representa la extinción causada por absorción en el elemento de volumen del canal  $j$ . En esta última expresión, el término de absorción se escribió proporcional a  $k/s$  únicamente para indicar que la absorción debe calcularse en unidades de  $s$ , tal como se hizo con  $S_{ij}$ .

Las condiciones de frontera deben también describirse de manera general en términos de los coeficientes  $C_j$  y de los coeficientes  $S_{ij}$ , o más propiamente en términos de sus valores y vectores propios  $\lambda_j$  y  $A_{ij}$ . En el caso de la frontera iluminada, la condición de frontera más general en  $z=0$  es

$$F_i = D_i + r_i F_{n+1-i}, \quad i = 1, 2, \dots, n/2 \quad (3.75)$$

en la que  $D_i$  representa el flujo entrando a la película en el canal  $i$  desde la frontera iluminada, mientras que  $r_i$  es el coeficiente de reflectancia especular interna. Éste último indica la fracción de flujo que desde el canal simétrico a  $i$ , el  $(n+1-i)$ , se refleja internamente en dirección del canal  $i$ . Sustituyendo (3.63) en (3.75) y evaluando para  $x=0$  se obtiene

$$\sum_{j=1}^n C_j (A_{ij} - r_i A_{mj}) = D_i, \quad (3.76)$$

que es un conjunto de ecuaciones que se resuelven fácilmente para obtener las  $C_j$  en términos de los coeficientes  $r_i$  y  $D_i$  de la condición a la frontera en  $z=0$ . Una consideración similar en la frontera opuesta de la película ( $z=Z$ ) resulta en el conjunto de ecuaciones

$$\sum_{j=1}^n C_j \left( A_{ij} - \sum_{k=1}^{n/2} R_{ik} A_{kj} \right) e^{\lambda_j x} = 0, \quad (3.77)$$

expresión en la que  $R_{ik}$  es la fracción de flujo radiativo del canal  $k$  que es reflejado en el canal  $i$  al incidir en la superficie no iluminada y  $Z$  es el espesor de la película.

■ **Métodos de solución: 2 flujos, Kubelka-Munk y difusión de fotones.**

La solución de  $N$  flujos recién descrita es susceptible de programarse con relativa facilidad en ordenadores modernos. Sin embargo, en el pasado reciente este no era el caso y era más práctico utilizar modelos sencillos. El menor número de canales que es posible utilizar es de dos. Una teoría de dos flujos fue desarrollada por Kubelka y por Munk en 1931 independientemente de la teoría de transferencia radiativa [29, 30]. A continuación se presentan dos enfoques independientes de la teoría de Kubelka-Munk (TKM) que presumiblemente permitirán apreciar mejor el significado físico de esta simple pero útil teoría.

Originalmente la TKM se desarrolló como una forma simple de describir la transferencia radiativa suponiendo que, en promedio, se podía considerar el comportamiento de sólo dos flujos (potencia por unidad de área) perpendiculares a las superficies planas de la película y contrarios entre sí, un flujo promedio hacia adelante  $J_+$  y otro hacia atrás  $J_-$ . El comportamiento de estos flujos se expresaba en términos de dos parámetros fenomenológicos,  $S$  y  $K$ , que representarían las propiedades de esparcimiento y absorción de un elemento de volumen con espesor  $dz$  dentro de la película. El balance de estos flujos estaría descrito entonces por las ecuaciones:

$$\begin{aligned} \frac{dJ_+}{dz} &= -(K + S) J_+ + S J_- \\ \frac{dJ_-}{dz} &= (K + S) J_- - S J_+ . \end{aligned} \tag{3.78}$$

La primera de las ecuaciones en (3.78) expresa que el flujo en la dirección perpendicular a las fronteras de la película  $J_+$ , es disminuido, al atravesar una distancia  $dz$  dentro de la película, de manera proporcional tanto a la absorción (descrita por la constante  $K$ ) como al esparcimiento (descrito por  $S$ ) a la vez que se ve aumentado de forma proporcional al esparcimiento que sufre el flujo  $J_-$  que viene en dirección contraria a  $J_+$ . La ecuación para  $J_-$  tiene un significado similar. Así, si se conocieran las constantes del material  $S$  y  $K$ , las Ecs. (3.78) podrían resolverse bajo las condiciones de frontera apropiadas que definirían el flujo incidente en la película y las propiedades ópticas del sustrato sobre el que se encontrara la película para obtener la reflectancia y la transmitancia de la película a una longitud de onda determinada.

En el sencillo pero importante caso de una película de espesor  $h$  sobre un sustrato negro (de reflectancia nula) y sin absorción ( $K=0$ ), la reflectancia (difusa)  $R$  resultante de resolver las Ecs. (3.78) está dada por:

$$R \equiv \frac{J_-(z=0)}{J_+(z=0)} = \frac{S h}{1 + S h} \cdot \quad (3.79)$$

Este simple resultado implica que la apariencia blanca de un conjunto de esparcidores sin absorción como las nubes o las pinturas, es inevitable a pesar de que las partículas que esparcen la luz no lo hagan de igual manera a diferentes longitudes de onda. Para exhibir claramente esto derivemos la Ec. (3.79) respecto a la longitud de onda  $\lambda$ . Como  $h$  es independiente de la longitud de onda se obtiene

$$\frac{dR}{d\lambda} = \frac{1}{(1 + S h)^2} \frac{dS}{d\lambda} \cdot \quad (3.80)$$

Entonces, aún si  $\frac{dS}{d\lambda} \neq 0$ , i.e. el esparcimiento del material de la película es diferente para diferentes longitudes de onda, la derivada de la reflectancia  $dR/d\lambda$  puede hacerse despreciable (implicando un espectro de reflectancia plano y por tanto blanco) siempre que el producto  $Sh$  sea lo suficientemente grande. Aparte de un espesor grande, es razonable suponer que esto sucede cuando la concentración de esparcidores es alta o cuando los esparcidores mismos son muy eficientes, ya que en este caso,  $S$  crecería. Así,  $S$  necesariamente debe depender de la concentración de los esparcidores y de cualquier cosa que afecte su eficiencia, como el índice de refracción, el tamaño etc.; pero a este nivel la TKM por sí sola no es capaz de decirnos cuál es esta relación. Sin embargo, como vimos en la Sec. 3.2.4, la aproximación de difusión, a través de las Ecs. (3.57) y (3.58) que relacionan los coeficientes de esparcimiento y absorción de una partícula ( $\sigma_s$  y  $\sigma_a$ ) y su concentración en el medio ( $\rho$ ) con el flujo neto de la radiación, podrían ser usadas para éste propósito. Tal conexión se analiza más adelante en la presente sección.

A manera de comentario respecto al origen de la apariencia blanca, es relevante mencionar aquí que en el caso de las pinturas, el pigmento de  $\text{TiO}_2$  es más eficiente para esparcir luz en el azul (ver Fig. 2.11) y sin embargo es el material que más se usa para producir una apariencia blanca "pura" aprovechando el efecto que acabamos de describir. Se combina un espesor pequeño de película (unas  $50 \mu\text{m}$ , es más barato) con una alta concentración de pigmento (alrededor de 20% en volumen) elaborado con un tamaño de partícula promedio (aproximadamente 300 nm de diámetro) que eleva su eficiencia. Para un sistema de este tipo la  $S$  resulta entre 2 y  $10 \mu\text{m}^{-1}$ , con lo cual el factor de la derivada de  $S$  es del orden de entre  $10^{-4}$  y  $25 \times 10^{-4}$ , por lo que el espectro de reflectancia de una película debe ser muy plana y de apariencia muy blanca.

A continuación, en vez de seguir el enfoque original de Kubelka y de Munk en el que se hace un balance de flujos dentro de una película, se toma el enfoque presumiblemente más interesante de

deducir las ecuaciones de dos flujos o TKM a partir de la ETR y después se presentan algunos de los aspectos más relevantes de la solución. Esto nos permitirá tres cosas: analizar con detalle el origen físico de los coeficientes  $S$  y  $K$ ; conectar finalmente esos coeficientes semiempíricos con las propiedades de esparcimiento de partículas aisladas y finalmente, delimitar el alcance y validez de la teoría. Por otro lado, también es interesante comparar esta vieja pero todavía muy socorrida teoría, con soluciones más complejas y engorrosas de implementar que no en todos los casos presentan una solución más útil que la TKM. Incluso en literatura reciente se encuentran todavía discusiones sobre su validez [31, 32] y significado.

La deducción de las ecuaciones de dos flujos en esta sección, están basadas en un tratamiento original de Ishimaru [33] que se extenderá más adelante cuando se explore el alcance y la validez de la TKM en el capítulo siguiente. La ventaja de este enfoque es que servirá para poder darle significado a los coeficientes  $S$  y  $K$  de la TKM.

La ETR para una geometría de fronteras planas es (Ec. 3.46)

$$\mu \frac{dI_d(\tau, \mu)}{d\tau} + I_d(\tau, \mu) = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 p_0(\mu, \mu') I_d(\tau, \mu') d\mu', \quad (3.81)$$

en donde  $\mu = \cos \theta$  representa el ángulo polar de coordenadas cilíndricas y se está suponiendo que el material de la película no presenta emisividad o fluorescencia.

Consideremos ahora una intensidad de flujo "positivo"  $I_+(\tau, \mu)$  y una de flujo "negativo"  $I_-(\tau, \mu)$  definidas como:

$$\begin{aligned} I_+(\tau, \mu) &= I(\tau, \mu); & I_-(\tau, \mu) &= 0 & (\mu > 0) \\ I_+(\tau, \mu) &= 0; & I_-(\tau, \mu) &= I(\tau, \mu) & (\mu < 0). \end{aligned} \quad (3.82)$$

La idea de definirlos así, es que se quiere pasar de una ecuación como la Ec. (3.81) que involucra todas las direcciones posibles a una ecuación que involucre únicamente dos direcciones contrarias tal como lo hace la TKM.

Se puede ahora reescribir (3.81) en términos de (3.82) y obtener el par de ecuaciones:

$$\begin{aligned} \mu \frac{dI_+}{d\tau} + I_+ &= \frac{1}{2} \int_0^1 p_0(\mu, \mu') I_+(\tau, \mu') d\mu' + \\ &\frac{1}{2} \int_{-1}^0 p_0(\mu, \mu') I_-(\tau, \mu') d\mu', \quad (\mu > 0) \end{aligned} \quad (3.83)$$

$$\begin{aligned} \mu \frac{dI_-}{d\tau} + I_- &= \frac{1}{2} \int_0^1 p_0(\mu, \mu') I_+(\tau, \mu') d\mu' + \\ &\frac{1}{2} \int_{-1}^0 p_0(\mu, \mu') I_-(\tau, \mu') d\mu', \quad (\mu < 0). \end{aligned} \quad (3.84)$$

Ahora, lo que se quiere es poner a (3.83) y a (3.84) como ecuaciones para el flujo en cada semihemisferio definido por la Ec. (3.82) que son los que aparecen en la TKM. Esto se logra integrando ambas ecuaciones respecto a  $\mu$ ; la primera de 0 a 1 (dirección positiva) y la segunda de -1 a 0 (dirección negativa). El resultado es:

$$\begin{aligned} \frac{dF_+}{d\tau} &= -(K + S')_1 F_+ + S_1' F_- \\ \frac{dF_-}{d\tau} &= (K + S')_2 F_- - S_2' F_+ \end{aligned} \quad (3.85)$$

en donde los flujos  $F_+$  y  $F_-$  están definidos como

$$\begin{aligned} F_+ &= 2\pi \int_0^1 I_+(\tau, \mu) \mu d\mu, \\ F_- &= -2\pi \int_{-1}^0 I_-(\tau, \mu) \mu d\mu, \end{aligned} \quad (3.86)$$

y en donde

$$\begin{aligned} S_1' &= \frac{\frac{1}{2} \int_0^1 \int_{-1}^0 p_0(\mu, \mu') I_-(\tau, \mu') d\mu' d\mu}{-\int_{-1}^0 I_-(\tau, \mu) \mu d\mu} \\ S_2' &= \frac{\frac{1}{2} \int_{-1}^0 \int_0^1 p_0(\mu, \mu') I_+(\tau, \mu') d\mu' d\mu}{\int_0^1 I_+(\tau, \mu) \mu d\mu} \\ (K + S')_1 &= \frac{\int_0^1 I_+(\tau, \mu) d\mu - \frac{1}{2} \int_0^1 \int_0^1 p_0(\mu, \mu') I_+(\tau, \mu') d\mu' d\mu}{\int_0^1 I_+(\tau, \mu) \mu d\mu} \\ (K + S')_2 &= \frac{\int_{-1}^0 I_-(\tau, \mu) d\mu - \frac{1}{2} \int_{-1}^0 \int_{-1}^0 p_0(\mu, \mu') I_-(\tau, \mu') d\mu' d\mu}{-\int_{-1}^0 I_-(\tau, \mu) \mu d\mu}. \end{aligned} \quad (3.87)$$

Las Ecs. (3.85) casi tienen la forma de las ecuaciones de dos flujos de la TKM (Ecs. 3.78), pero es evidente que los coeficientes (3.87) no son constantes en general, mientras que en la teoría de dos flujos de Kubelka y Munk sí lo son. Sin embargo, si suponemos que tanto en el hemisferio de  $I_+$

como en el de  $L_-$  se tiene una distribución angular totalmente isotrópica, entonces éstas se convierten en funciones de  $\tau$  únicamente y los coeficientes  $S'$  y  $K'$  definidos como

$$K' \equiv (K + S')_1 - S_1' = 2(1 - W_0), \quad (3.88)$$

$$S' \equiv S_1' = S_2' = \int_{-1}^0 \int_0^1 p_0(\mu, \mu') d\mu' d\mu \quad (3.89)$$

son ahora constantes como en la TKM. Todavía más importante, es que bajo la suposición de intensidades isotrópicas en cada hemisferio definido por la geometría plana de la película, hemos encontrado la relación entre los parámetros de esparcimiento y absorción de cada elemento de volumen de la película, caracterizado por  $p_0(\mu, \mu')$  y  $\sigma_a$  (recordemos que  $W_0 = \sigma_s / (\sigma_s + \sigma_a)$ ), y las constantes empíricas  $S'$  y  $K'$ . Esto, como veremos en el Cap. 4, tiene consecuencias muy importantes respecto al alcance y validez de la TKM en diversas situaciones.

No obstante, es importante aclarar que la relación de  $S'$  y  $K'$  con  $p_0$  y  $\sigma_a$  del elemento de volumen en la película no es aún una relación con los parámetros  $p_0^p(\mu, \mu')$  y  $\sigma_a^p$  de las partículas esparcidas. Esto es un paso más complicado que requiere de suposiciones extra acerca de la relación entre las secciones de esparcimiento y absorción de las partículas con las secciones de esparcimiento y absorción de un elemento de volumen que las contiene. Por supuesto, la suposición más simple, aunque no necesaria, es que estos dos conjuntos de variables son idénticos lo cual es equivalente a decir que el esparcimiento y la absorción de un elemento de volumen es equivalente a la suma de la absorción y el esparcimiento de cada una de las partículas contenidas en ese volumen.

Regresando a la TKM y su relación con la ETR, la Ec. (3.89) puede escribirse de una manera más conveniente si escribimos  $p_0(\mu, \mu')$  como un desarrollo en serie de los polinomios de Legendre:

$$p_0(\mu, \mu') = \sum_{n=0}^{\infty} W_n P_n(\mu) P_n(\mu'), \quad (3.90)$$

y usamos las relaciones de ortogonalidad de los polinomios de Legendre en la integral de (3.89) para obtener

$$S' = W_0 - \sum_{n=1}^{\infty} W_n C_n^2, \quad (3.91)$$

en donde  $\sum'$  denota una suma sobre índices impares y las  $C_n$  están dadas por

$$C_n = \begin{cases} \frac{1}{2} & \text{si } n = 1 \\ \frac{(-1)(-3)\dots(-n+2)}{(n+1)(n+2)\dots 2} & \text{si } n \geq 3 \end{cases} \quad (3.92)$$

Como se mencionó recientemente, los coeficientes  $S'$  y  $K'$  son constantes, lo que hace que las Ecs. (3.85) sean equivalentes a las de la TKM (Ecs. (3.78)) si la distribución angular de la intensidad es isotrópica en cada hemisferio (adelante-atrás). Nótese también que  $S' \sigma_t = S$ .

Dejemos de lado por un momento las muy interesantes expresiones (3.88) y (3.89) que relacionan las características de esparcimiento de un conjunto de partículas con los coeficientes de la TKM y veamos qué tipo de soluciones generales se obtienen de las ecuaciones de dos flujos. La solución a las Ecs. (3.85) cuando  $S_1' = S_2' = S' = cte.$  y  $K' = cte.$  son de la forma

$$\begin{aligned} F_+ &= C_1 e^{\alpha_+ \tau} + C_2 e^{\alpha_- \tau}, \\ F_- &= C_1 A_+ e^{\alpha_+ \tau} + C_2 A_- e^{\alpha_- \tau}, \end{aligned} \quad (3.93)$$

en las que  $C_1$  y  $C_2$  son constantes de integración y

$$\begin{aligned} A_+ &= \frac{K + 2S + \alpha_0}{K + 2S - \alpha_0}, \\ A_- &= \frac{1}{A_+}, \\ \alpha_{\pm} &= \pm \sqrt{K(K + 2S)} = \pm \alpha_0. \end{aligned} \quad (3.94)$$

Las constantes  $C_1$  y  $C_2$  dependen de las condiciones de frontera y aquí presentamos las adecuadas para el caso más simple en el que no hay reflexión en las fronteras, i.e.:

$$\begin{aligned} F_+ (0) &= F_0, \quad (\tau = 0) \\ F_- (\tau_0) &= 0, \quad (\tau = \tau_0), \end{aligned} \quad (3.95)$$

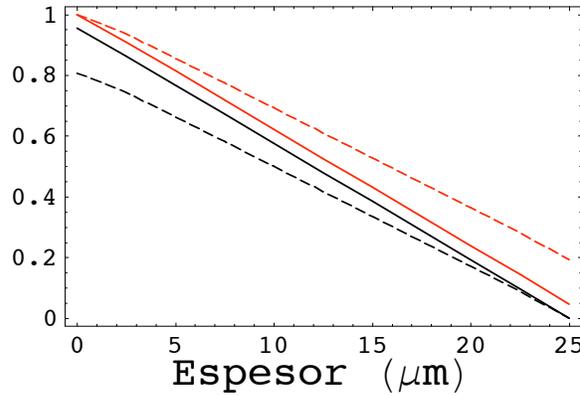
expresiones en las que  $F_0$  es el flujo que incide en la película originalmente.

La reflectancia  $R = \frac{F_-(0)}{F_0}$  y la transmitancia  $T = \frac{F_+(\tau_0)}{F_0}$  quedan expresadas en este caso como

$$\begin{aligned} R &= A_- \left[ \frac{1 - e^{-2\alpha_0 \tau_0}}{1 - A_-^2 e^{-2\alpha_0 \tau_0}} \right], \\ T &= \left[ \frac{(1 - A_-^2) e^{-\alpha_0 \tau_0}}{1 - A_-^2 e^{-2\alpha_0 \tau_0}} \right], \end{aligned} \quad (3.96)$$

con  $A_- = \frac{S}{K+S+\alpha_0}$ .

Las expresiones en las Ecs. (3.96) nos permiten calcular la reflectancia de una película sobre un sustrato negro mientras que las Ecs. (3.93) describen el comportamiento de los flujos radiativos  $F_+$  y  $F_-$  como función de la profundidad dentro de la película. La Fig. (3.9) nos permite ver esto.

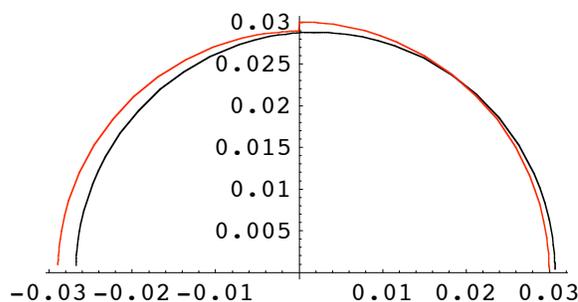


**Figura 3.9**

Flujos  $F_+$  (en rojo) y  $F_-$  (en negro) para una película sin absorción (líneas continuas) o con absorción (líneas punteadas) sobre fondo negro con un espesor de  $25 \mu\text{m}$ . En ambos casos se escogió la normalización de manera que  $F_+(z=0) = 1$  y  $S=2$ . Para el caso de las líneas punteadas se usó una parte imaginaria del índice de refracción de la resina de 0.7545.

En el caso en que no hay absorción se aprecia que  $F_+$  y  $F_-$  son muy parecidos pero  $F_+$ , que es el flujo en la dirección de la radiación incidente sobre la película es siempre ligeramente mayor que  $F_-$ , el flujo contrario. La línea de  $F_-$  termina necesariamente en cero ya que la frontera no iluminada es negra. Nótese sin embargo que  $F_+$  y  $F_-$  nunca son iguales, lo cual significa que aunque en cada semihemisferio el flujo es isotrópico, necesariamente es anisotrópico al considerarse todas las direcciones (en este caso la de iluminación y la contraria). Algo similar ocurre cuando existe absorción en la película ( $K \neq 0$ ) pero en este caso la diferencia entre los flujos contrarios es mucho más marcada, consecuencias de lo cual hablaremos con detalle en el Cap. 5.

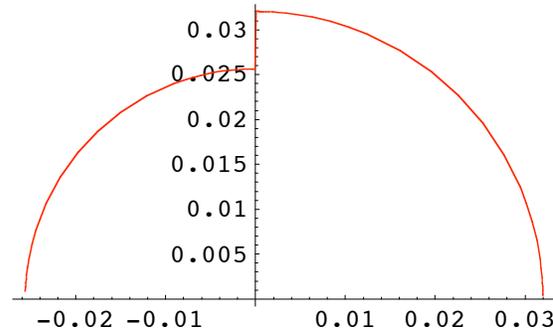
Es ilustrativo tratar de hacer un diagrama de la distribución angular de los flujos  $I_+$  e  $I_-$  de la Ec. (3.82). Para deducir la TKM a partir de la ETR se supuso que estas intensidades eran isotrópicas, por lo tanto podemos hacer un diagrama angular de  $I_+$  e  $I_-$  para la solución de la TKM como se muestra en la Fig. 3.10.



**Figura 3.10**

Diagrama angular polar en el intervalo angular de  $0$  a  $\pi$ , de las intensidades  $I_+$  (derecha) e  $I_-$  (izquierda) que resultan de la ETR más la suposición de isotropía de  $I_+$  e  $I_-$ . La radiación incidente viene de la izquierda y el cálculo se hizo a la mitad de la película sin absorción descrita en la Fig. 3.9. La línea negra corresponde al cálculo de NF y la roja corresponde al cálculo de la TKM.

Al igual que en el caso de la aproximación de difusión (AD), la TKM para el caso de baja o nula absorción predice una ligera anisotropía en el flujo total, pero a diferencia de la AD, la distribución angular de la TKM es claramente afísica ya que es discontinua en  $\pi/2$  (porque  $I_+$  e  $I_-$  son diferentes). Sin embargo, mientras esa discontinuidad no sea significativa uno esperaría que se pudiera usar con un error relativo bajo. De hecho, la Fig. 3.10 también exhibe en línea negra, el cálculo hecho bajo las mismas condiciones con la solución de N flujos descrita en la Sec. 3.2.5, mostrando que para esos valores de parámetros, la diferencia entre la TKM y una solución completa de la TNF es poco significativa. Por otro lado cualquier cosa que causara una discontinuidad más acentuada, como lo hace la absorción (líneas punteadas en la Fig. 3.9), claramente haría que la aproximación de isotropía por hemisferios con discontinuidad en  $\pi/2$ , fuera mala y por lo tanto no podría describir satisfactoriamente la situación física real (Fig. 3.11). Así, el límite útil de la TKM es fijado por las condiciones geométricas de absorción de la resina, los pigmentos etc., que garanticen que la anisotropía sea lo suficientemente pequeña para que la discontinuidad del flujo  $I_+$  e  $I_-$  sea poco importante. Un espesor demasiado pequeño, una concentración de pigmento bajo o una absorción significativa de alguno de los componentes de la película pueden todos causar una discontinuidad lo suficientemente grande para que no se pueda usar la TKM. El efecto de estas variables en la anisotropía, en particular el de la absorción, se discute con más detalle en el Cap. 5.



**Figura 3.11**

Diagrama angular polar de 0 a  $\pi$ , de las intensidades  $I_+$  (derecha) e  $I_-$  (izquierda) que resultan de la ETR más la suposición de isotropía de  $I_+$  e  $I_-$ . La radiación incidente viene de la izquierda y el cálculo se hizo a la mitad de la película con la misma absorción que en la Fig. 3.9.

Dadas las similitudes entre la TKM y la AD, es natural preguntarse si están cuantitativamente relacionadas. Para indagarlo es necesario reescribir las ecuaciones de KM en términos de un flujo neto  $U_d$ , ya que en esta forma está expresada la Ec. (3.57) de la AD. Para esto podemos sumar y restar las Ecs. (3.85) y combinándolas obtenemos la ecuación

$$\frac{d^2 F_D}{d\tau^2} = K' (K' + 2 S') F_D, \quad (3.97)$$

en donde  $F_D = (F_+ - F_-)$  es el flujo neto.

La Ec. 3.97 tiene precisamente la forma de la ecuación de difusión (3.57). Entonces si identificamos

$$\kappa_d^2 = 3 \rho^2 \sigma_a \sigma_{tr} = K' (K' + 2 S'), \quad (3.98)$$

y dado que  $\sigma_{tr} = \sigma_a + \sigma_s(1 - \bar{\mu})$  y  $W_0 = \sigma_s / \sigma_t$  se obtiene finalmente que

$$\begin{aligned} S' &= \frac{3}{4} W_0 - \frac{1}{4} W_1, \\ K' &= 2 (1 - W_0). \end{aligned} \quad (3.99)$$

Las Ecs. (3.99) expresan la relación que existe entre los parámetros de esparcimiento y absorción de partícula con las propiedades ópticas macroscópicas de los coeficientes  $S'$  y  $K'$ . Es claro además que esta relación es algo diferente a la derivada de la TKM de la Ec. (3.91), que en la aproximación a orden más bajo en los coeficientes  $C_n$ , expresa la relación entre  $S'$  y el esparcimiento por partícula como

$$S' = W_0 - \frac{1}{4} W_1. \quad (3.100)$$

El origen de esta diferencia cuantitativa entre las relaciones de parámetros de partícula y los coeficientes de la TKM que se deducen al identificar la TKM con la ETR o la AD, parece estar en las diferentes suposiciones involucradas. Mientras que para deducir la TKM es indispensable suponer que la distribución angular en cada hemisferio es isotrópica (aunque en conjunto implican una distribución anisotrópica), en la AD se supone una sola distribución angular continua generada a partir de una distribución angular isotrópica más un pequeño término de anisotropía. Ambos enfoques son diferentes maneras de generar un flujo neto diferente de cero dentro de la película pero sólo ligeramente anisotrópico. Ambos enfoques por supuesto, tendrían problemas para predecir con precisión la reflectancia difusa en presencia de cualquier conjunto de condiciones (concentración de pigmento, absorción, espesor de película etc.) bajo las cuales la anisotropía del flujo dentro de la película fuera considerable.

Finalmente, es interesante hacer notar que en el caso de absorción significativa la anisotropía en la distribución angular no puede ser pequeña, como se muestra en la Fig. 3.9 en las líneas punteadas así como en la Fig. 3.11 en la que se muestra el diagrama angular. Seguramente esto tendrá la implicación de que en el caso de pigmentos con color, la TKM no puede ser usada de manera confiable ya que la suposición de una anisotropía muy ligera en la distribución angular, no se cumple. Esto es porque en las longitudes de onda con una absorción significativa, la luz reflejada (en dirección de  $F_-$ ) por la película disminuye a causa de la absorción, lo cual impide suponer que la función angular de la intensidad sea ligeramente anisotrópica. Es decir, en color, para las longitudes de onda donde hay absorción significativa dentro de la película es imposible que la intensidad sea casi isotrópica. El uso de modelos adecuados para color se discute con detalle en el Cap. 5.

---

### 3.3. Apéndice.

En el artículo [18] en el que está basado este apéndice, fue la primera vez hasta donde sabemos, que explícitamente se calcula una expresión para la potencia absorbida y no sólo como la diferencia entre la potencia extinguida menos la potencia esparcida. Esto le permitió a los autores definir sin problema y por separado las eficiencias  $Q_s$  y  $Q_a$  así como la función de fase  $p(\mu)$  aún en el caso de que la matriz absorbiera. Aunque rara vez se menciona, el poder tener estas cantidades bien definidas y separadas es indispensable para usar un tratamiento de transferencia radiativa que utilice los parámetros de una partícula dentro de la ETR. En este apéndice se compila la idea general así como las fórmulas más relevantes a manera de darle completez a este trabajo que, hasta donde sabemos también, es la primera vez que se incorporan estas ideas en transferencia radiativa.

La luz dispersada por una partícula esférica en un medio no absorbente es bien comprendida basada en el teoría de Mie. Sin embargo cuando el medio absorbe las ecuaciones de Mie deben ser modificadas para que describan el esparcimiento. Varios estudios se han hecho en este sentido para desarrollar un tratamiento teórico de la luz esparcida por partículas embebidas en un medio absorbente usando la aproximación de campo lejano [34-36]. Pero debido a la absorción en el medio, la extinción, esparcimiento y absorción basadas en dicha aproximación dependen del radio de la esfera imaginaria que se usa para la integración. Así, no representan realmente la extinción, esparcimiento o la absorción de la partícula. El enfoque novedoso de Fu y Sun [18] es usar las condiciones de frontera en la interface de la partícula y el medio usando el campo cercano en vez de en la esfera imaginaria en campo lejano como normalmente se hace [11]. Esto deriva en poder escribir finalmente una expresión para la eficiencia de absorción  $Q_a$  como

$$Q_a = W_a / \zeta \quad (3.101)$$

en donde  $W_a$  es la potencia absorbida

$$W_a = \frac{\pi |E_0|^2}{\omega \mu_p} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Im}(A_n), \quad (3.102)$$

y con

$$A_n = \frac{|c_n|^2 \psi_n(\beta) \psi_n^*(\beta) - |d_n|^2 \psi_n'(\beta) \psi_n'^*(\beta)}{k_p}.$$

La variable  $\mu_p$  es la permeabilidad de la partícula,  $k_p$  es el número de onda en la partícula y  $\omega$  es la frecuencia angular de la onda incidente. Por otro lado,  $\zeta$  está definida como

$$\zeta = \frac{2\pi a^2}{(4\pi a k_m / \lambda)^2} \frac{n_m |E_0|^2}{2c\mu} [1 + (4\pi a k_m / \lambda) e^{4\pi a k_m / \lambda}],$$

con  $c$  la velocidad de la luz,  $n_m$  y  $k_m$  las partes reales e imaginarias respectivamente del índice de refracción del medio,  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación incidente en el vacío,  $a$  el radio de la partícula y  $|E_0|^2$  la intensidad del campo incidente sobre la partícula.

Usando la misma argumentación la eficiencia de esparcimiento  $Q_s$  y la función de fase  $p(\mu)$  se pueden definir como

$$Q_a = W_s / \zeta, \quad (3.103)$$

$$p(\mu) = \frac{|S_1|^2 + |S_2|^2}{\sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) |a_n|^2 + |b_n|^2},$$

en donde

$$W_s = \frac{\pi |E_0|^2}{\omega} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Im} \left( \frac{A_n}{\mu_p} + \frac{B_n}{\mu} \right) \quad (3.104)$$

y con

$$B_n = \frac{|a_n|^2 \xi_n'(\alpha) \xi_n^*(\alpha) - |b_n|^2 \xi_n(\alpha) \xi_n'^*(\alpha)}{k}$$

### 3.4. Referencias.

- [1] Reif F., "Fundamentals of statistical and thermal physics", McGraw-Hill, 1965.
- [2] Ishimaru A., "Wave propagation and scattering in random media", Vol. 1, Academic Press, 1978.
- [3] Chandrasekhar S., "Radiative transfer", Dover, 1960.
- [4] McNeil L. E., French R. H., "Multiple scattering from rutile TiO<sub>2</sub> particles", Acta mater., Vol. 48, pp. 4571-4576, 2000.
- [5] Vargas E. W., "Optimization of the diffuse reflectance of pigmented coatings taking into account multiple scattering" Journal of Applied Physics, Vol. 88, 7, p. 4079, 2000.
- [6] Kokhanovsky A.A., Weichert R., Heuer M., "Angular spectrum of light transmitted through turbid media: theory and experiment", Applied Optics, Vol. 40, 16, 2001.
- [7] Bohren C.F., "Multiple scattering of light and some of its observable consequences", Am. J. Phys., Vol. 55, 6, 1987.
- [8] Vargas W., "Optimization of the diffuse reflectance of pigmented coatings taking into account multiple scattering", J. App. Op., Vol. 88, 7, 2000.
- [9] Tsang L., Kong J. A., "Scattering of electromagnetic waves", 3 vols., John Wiley & Sons, 2000.
- [10] Mishchenko M.I., Travis L.D., Lacis A., "Scattering, absorption and emission of light by small particles", Cambridge University Press, 2002.
- [11] Bohren C.F., Huffman D.R., "Absorption and scattering of light by small particles", John Wiley and Sons, 1983.
- [12] Ver por ejemplo Ref. [11] en secciones 3.4 y 4.4.3.
- [13] Para tratamientos modernos de esta teoría ver ref. [11] y [10].
- [14] Stratton J., "Electromagnetic theory", McGraw-Hill, 1941.
- [15] Ver por ejemplo ref. [11], sección 4.3.
- [16] Ver ref. [10], sección 1.6.
- [17] La demostración formal de esto es sencilla aunque engorrosa y puede verse en la ref. [10], sección 1.6.
- [18] Fu Q., Sun W., "Mie theory for light scattering by a spherical particle in an absorbing medium," Applied Optics Vol. 40, 9, pp. 1354-1361, 2001.
- [19] Ver por ejemplo Ref. [2], Cap. 8 o bien ref. [1].
- [20] Morse P.M., Feshbach H., "Methods of theoretical Physics", McGraw-Hill, 1968. Ver Secc. 2.4.
- [21] Ver Ref. [2], Secc. 7.7.
- [22] Sobolev V. V., "A treatise on radiative transfer", Van-Nostrand-Reinhold, 1963.
- [23] Mudgett P.S. and Richards L.W., "Multiple scattering calculations for technology," Applied Optics 10: 1485-1501 (1971).
- [24] Mudgett P.S. and Richards L.W., "Multiple Scattering Calculations for Technology II," Journal of Colloid and Interface Science 39 (3): 551-567 (1972).
- [25] Arfken G. B., Weber H. J., "Mathematical methods for physicists", Academic Press, 1995.
- [26] Fu Q. and Sun W., "Mie theory for light scattering by a spherical particle in an absorbing medium," Applied Optics Vol. 40, No. 9, pp. 1354-1361.
- [27] Vasalos I. A., "Effect of separation distance on the optical properties of dense dielectric particle suspensions", PhD thesis, MIT, 1969.
- [28] Hottel H. C., Sarofim A. F., Vasalos I. A., "Effect of separation distance on the optical properties of dielectric particle suspensions", Vol. 92, No. 285, 1970.
- [29] Kubelka P. and Munk F., "Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche", Z. Tech. Phys., Vol. 12, p. 593, 1931.
- [30] Kubelka P. and Munk F., "New contributions to the optica of intensely light scattering materials", J. Opt. Soc. Am., Vol. 38, pp. 448-457, 1948.
- [31] Vargas W. E., Niklasson G. A., "Aplicability conditions of the Kubelka-Munk theory", Appl. Opt., Vol. 36, pp. 5580-5586, 1997 y referencias allí contenidas.
- [32] Curiel F., Vargas W., Barrera R.G., "Visible spectral dependence of the scattering and absorption coefficients of pigmented coatings from inversion of diffuse reflectance spectra," Applied Optics 41 (28): 5968-5978 (2002).
- [33] Ver ref. [2], Appendix 10A.
- [34] Mundy W.C., Roux J.A., Smith A.M., "Mie scattering by spheres in an absorbing medium," J.Opt.Soc.Am., Vol. 64, 1593-1597, 1974.
- [35] Chylek P., "Light scattering by small particles in an absorbing medium," J.Opt.Soc.Am., Vol. 67, 561-563.
- [36] Bohren C.F. and Gilra D.P., "Extinction by a spherical particle in an absorbing medium," J.Colloid Interface Sci., Vol. 72, 215-221, 1979.

# Capítulo 4. El modelado de películas pigmentadas.

---

## Introducción

La teoría presentada en el capítulo anterior es la base sobre la que se construirá, en el presente capítulo, el modelado de películas pigmentadas. Los modelos de transferencia radiativa se han usado desde hace mucho tiempo para el modelado de sistemas como atmósferas planetarias, atmósferas estelares, percepción remota y esparcimiento y absorción de luz por los océanos [1, 2]. En el caso de los polímeros pigmentados como las pinturas, el uso de modelos de transferencia radiativa es más reciente. Muy recientemente, se han desarrollado trabajos con aplicación a películas pigmentadas con modelos más complejos como los que se usan en el presente estudio [3, 4].

Es el sentir del autor que en la aplicación de los modelos de transferencia radiativa en trabajos previos, incluso en los más complejos, se ha buscado principalmente el cotejar los resultados del modelo con un experimento en particular sin prestar mucha atención al análisis minucioso de las condiciones de consistencia y aplicabilidad, de los modelos así como su significado y alcance. No sólo es una cuestión relacionada con la comparación adecuada con resultados experimentales en situaciones especiales o aisladas, sino más bien la búsqueda del entendimiento, la generalidad y la aplicabilidad de los modelos en circunstancias de índole práctico.

Incluso en el caso más sencillo, que es una película de polímero con pigmento, las concentraciones volumétricas altas de pigmento (~10-20%) así como la absorción presente en la resina polimérica, hacen que este problema tenga características únicas. La concentración alta pone al límite la suposición, en la teoría de transporte radiativo (TTR), de que el esparcimiento por un elemento de volumen sea la suma de las contribuciones independientes del esparcimiento de cada partícula (esparcimiento independiente) [5]. Por otra parte, la absorción de la resina impide la aplicación directa de las definiciones de sección eficaz total y de esparcimiento en la ecuación de transporte radiativo (ETR) [6], lo que pone en aprietos el uso inmediato de la teoría exigiendo, al menos, que se redefinan estos conceptos.

Otra observación importante, incluso práctica, es que en ningún trabajo previo se mencionan explícitamente ciertos problemas conceptuales importantes presentes aún en la aplicación de los modelos más simples. Por ejemplo, la TTR completa y la simplificada teoría de dos flujos se enfrentan al mismo dilema al calcular las condiciones de frontera en la superficie iluminada de la película. ¿Qué índice de refracción debe usarse para modelar la reflectancia en la frontera iluminada? ¿La del

medio (la resina) o algún otro índice efectivo que tome en cuenta la presencia del pigmento? En el mejor de los casos, el enfoque hasta ahora usado en la literatura es el de suponer que el efecto en uno u otro caso no es suficientemente importante ya que no aportan diferencias apreciables. Además, se sabe que las teorías de medio efectivo disponibles no pueden aplicarse en las condiciones usuales debido no sólo a la alta concentración volumétrica, sino más bien a que los tamaños de partícula de los pigmentos blancos son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación incidente, lo que da lugar a problemas conceptuales que van desde la existencia misma de un medio efectivo [7, 8, 9]. Finalmente, la reflectancia del sustrato mismo presenta un problema, ya que éste resulta ser un sistema tan complejo como la pintura misma, por lo cual la reflectancia del sustrato con la película encima deberá deducirse, puesto que no se puede medir directamente. La reflectancia del sustrato se puede medir sin película, pero no es esta la manera en que se comportará cuando la pintura lo cubre, ya que la relación de índices de refracción entre los medios cambia, y en muchos casos, drásticamente.

En este capítulo se argumenta y se muestra que los problemas arriba mencionados van más allá de ser problemas puramente académicos sin importancia, para volverse problemas prácticos, en el sentido de que el cálculo correcto de la reflectancia de las películas depende del entendimiento de los problemas conceptuales y de la identificación y evaluación precisa de las variables físicas que tienen efectos relevantes [8].

El material de este capítulo, junto con el tratamiento experimental de las mediciones de índices de refracción de las resinas poliméricas descritas en el Cap. 2, constituyen la esencia de la contribución original del presente trabajo. En este capítulo se atacan todos los problemas específicos mencionados arriba y se realiza un análisis, no sólo de la funcionalidad de los modelos, sino también de la razón de fondo de su funcionalidad, alcance y consistencia. En la Sec. 4.1 se describe el modelo más simple de transferencia radiativa y las modificaciones que se le hicieron para poder comparar los resultados obtenidos con este modelo con los de experimentos realizados en una geometría de esfera integradora (ver Sec. 2.1.2). También se comparan sus predicciones con mediciones experimentales realizadas por nosotros. En la Sec. 4.2 se hace un análisis del alcance y limitaciones de los modelos más simples para determinar el valor de los parámetros relevantes a través de la inversión de los espectros de reflectancia difusa con el método del gradiente proyectado. En la Sec 4.3 se hace un análisis de sensibilidad de la reflectancia difusa a diferentes parámetros de los modelos simples con el objeto de delimitar con precisión los factores críticos en la predicción de reflectancia por polímeros pigmentados (pinturas). Finalmente en la Sec. 4.4 se presentan modelos más sofisticados para la predicción de reflectancia difusa que consideran la anisotropía en la distribución angular de

la radiación dentro de las películas pigmentadas y se comparan con los modelos simples para mostrar que estos últimos, alimentados con los parámetros adecuados en las condiciones correctas, pueden producir resultados bastante cercanos a los observados en los experimentos. También se muestra aquí que los parámetros que normalmente se han considerado críticos para la optimización de la reflectancia de recubrimientos blancos, como la distribución de tamaños de partícula o el grado de aglomeración del pigmento, no lo son tanto. En contraste, se muestra y analiza el porqué la pequeña absorción de las resinas poliméricas usadas en las pinturas blancas es un parámetro crítico. Aunque casi todo el tratamiento es sobre películas pigmentadas blancas, al final se muestra un estudio preliminar de este mismo análisis para un polímero pigmentado con pigmento inorgánico de color ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

---

## 4.1. Predicción de reflectancias con modelos simples

### ■ 4.1.1. Modelado con la TKM

El primer paso en el análisis de los modelos es la comparación de los resultados deducidos de ellos con los datos experimentales. Las propiedades generales del sistema estudiado se detallaron en la Sec. 2.1.2. y la metodología de medición de reflectancias con esfera integradora así como los resultados de algunas mediciones se presentaron en la sección 2.1.3. En esta sección se detalla el más simple de los modelos que se usó en este trabajo para comparar con los experimentos y que está basado en la TKM. La particularidad de este modelo es, que por un lado, se escoge una forma particular de relacionar los coeficientes semiempíricos de la TKM, la  $S'$  y la  $K'$ , con las secciones eficaces de esparcimiento  $\sigma_s$  y absorción  $\sigma_a$ , mientras que por otro, se modifica la fórmula de la reflectancia asociada a la solución de las ecuaciones de KM, para simular una medición de reflectancia en un espectrofotómetro con una geometría d/8:se.

#### ■ Relación entre los coeficientes de la TKM y las secciones eficaces

Para realizar una predicción con la TKM para una película pigmentada, necesitaríamos primero calcular los coeficientes  $S'$  y  $K'$  de la TKM (Ver Ec. 3.101):

$$\begin{aligned} \frac{dF_+}{d\tau} &= -(K' + S') F_+ + S' F_- \\ \frac{dF_-}{d\tau} &= (K' + S') F_- - S' F_+ \end{aligned} \tag{4.1}$$

donde  $S'$  y  $K'$  son constantes adimensionales y  $d\tau = \rho\sigma_t dz$ , en donde  $\tau$  denota el espesor óptico.

Para determinar  $S'$  y  $K'$  en términos de las propiedades de esparcimiento y absorción de una partícula aislada, (esparcimiento independiente) debemos relacionar estos dos coeficientes con las secciones eficaces de esparcimiento y absorción que describen la interacción de la luz con las partículas. Incluso en el supuesto de que las partículas sean esféricas, no existe una manera única de hacer esto.

Analicemos primero el caso de la extinción por absorción. Es atractivo, en primera instancia, identificar  $K' \equiv \sigma_t K$  directamente con la sección transversal de absorción por unidad de volumen  $\sigma_a$ , pero en un análisis más detallado es fácil darse cuenta de que esto no es correcto. Mientras que  $K'$  representa la extinción por absorción de un *flujo difuso*  $F_+$  o  $F_-$ , la extinción que  $\sigma_a$  define se refiere a la extinción por absorción de una *onda plana*, por lo que ambas cantidades se refieren a diferentes situaciones físicas y no pueden igualarse directamente. En otras palabras, para relacionar las propiedades de absorción de un conjunto de partículas en una placa de espesor  $dz$  al ser iluminadas por luz difusa, con las propiedades de absorción de una partícula y el espesor  $dz$ , debe tomarse en cuenta el promedio (pesado de alguna forma) del camino que recorre la luz al incidir sobre el volumen diferencial desde todas las direcciones diferentes.

En el caso de la sección eficaz de esparcimiento, hay al menos un par de opciones para relacionar las secciones eficaces de una partícula con los coeficientes de la TKM. Para el caso de esparcimiento independiente de las partículas, la aproximación de difusión (Sec. 3.2.4) establece que  $S'$  y  $K'$  están relacionados con  $W_0$  a través de

$$\begin{aligned} S' &= \frac{3}{4} W_0 - \frac{1}{4} W_1 \\ K' &= 2 \frac{\sigma_a}{\sigma_t} = 2 (1 - W_0), \end{aligned} \tag{4.2}$$

en donde  $W_1 \equiv 3 W_0 \bar{\mu} = 3 W_0 \langle \cos \theta \rangle$ ,  $W_0 = \frac{\sigma_s}{\sigma_t}$  es el albedo y recordemos que el 2 frente a la expresión para  $K'$  es el factor que toma en cuenta el camino libre promedio de la luz antes de ser absorbido en un elemento de volumen con espesor  $dz$ . Es relevante notar en este punto que la Ec. (4.2) puede modificarse para  $K'$ , de manera sencilla, para incluir los efectos de absorción en la matriz. Si resolvemos el sistema de la Ec. (4.1) para una resina que absorbe sin esparcidores ( $S'=0$ ) la solución es la Ley de Beer-Lambert, con lo cual el coeficiente relacionado con el decaimiento exponencial de la solución se relaciona fácilmente con la parte imaginaria  $k_m$  del índice de refracción de la resina escribiendo  $K' = 2 (1 - f) 4 \pi k_m / \lambda$

Por otro lado, la teoría de transporte radiativo, promediada a sólo dos flujos (Ecs. 3.104 y 3.105) implica que

$$\begin{aligned} S' &= \int_{-1}^0 \int_0^1 p_0(\mu, \mu') d\mu' d\mu \approx W_0 - \frac{1}{4} W_1, \\ K' &= 2(1 - W_0), \end{aligned} \quad (4.3)$$

en donde la expresión de la extrema derecha para  $S'$  es válida a primer orden en  $\bar{\mu}$  y se obtiene fácilmente desarrollando la función  $p_0(\mu, \mu')$  en polinomios de Legendre. Aún a primer orden en  $\bar{\mu}$ , estas expresiones son parecidas pero no idénticas a las expresiones correspondientes con la aproximación de difusión (Ec. 4.2) ¿Cuáles debe ser las expresiones que deben ser usadas para relacionar los coeficientes de la TKM con las secciones eficaces de una partícula?

La diferencia principal radica en las suposiciones físicas hechas en ambos enfoques. En la deducción de la Ec. (4.3) se supuso que (Sec. 3.2.6) la intensidad específica, en cada hemisferio por separado, tiene la forma  $I_+(\tau, \mu) = I_+(\tau)$  e  $I_-(\tau, \mu) = I_-(\tau)$ , i.e., es independiente de  $\mu$  en cada hemisferio, lo que conlleva a una anisotropía en la distribución angular debido a que  $I_+ \neq I_-$ , pero con una discontinuidad. Por otro lado, en la teoría de difusión (Sec. 3.2.4) la anisotropía en la distribución angular del flujo tiene ligera anisotropía de la forma  $I(\tau, \mu) = I(\tau) + (3/4\pi) \mu [F_+(\tau) - F_-(\tau)]$ . Así, aunque las expresiones deducidas de la teoría de difusión están limitadas a casos de baja absorción y espesores ópticos grandes, las expresiones correspondientes al transporte radiativo promediado a dos flujos podrían ser más inexactas, aún en estas condiciones, debido a que la aproximación de que la intensidad radiativa sea independiente del ángulo en cada hemisferio, da lugar a una discontinuidad en la distribución angular que resulta ser un tanto artificial. Físicamente, parece tener más sentido la suposición de la teoría de difusión que propone que la anisotropía en la distribución angular del flujo  $I(\tau, \mu)$  es ligera y continua. Por esta razón, en esta parte del presente trabajo se decidió usar la relación de la Ec. (4.2) para calcular los coeficientes de la TKM.

#### ■ Condiciones a la frontera y reflectancia interna

Una vez que se han calculado  $S'$  y  $K'$ , la solución de la Ec. (4.1) para el caso de reflectancia difusa en una película sin fronteras se encuentra usando (Ec. 3.112):

$$R_{KM} = A_- \left[ \frac{1 - e^{-2\alpha_0 \tau_0}}{1 - A_-^2 e^{-2\alpha_0 \tau_0}} \right]. \quad (4.4)$$

en donde recordemos que  $\pm \alpha_0 = \pm \sqrt{K(K + 2S)}$ ,  $A_- = \frac{S}{K + S + \alpha_0}$  y  $\tau_0 = \rho \sigma_t z_0$  es el espesor óptico de la película de espesor  $z_0$ . Para poder comparar los resultados de reflectancia obtenidos del

modelo con los datos experimentales obtenidos con un espectrofotómetro de esfera integradora en la geometría  $d/8^\circ$  *se*, deben usarse las condiciones de frontera adecuadas a esta geometría y descritas en la Sec. 2.1.2, y que implican que la expresión para la reflectancia (Ec. 2.8) está dada por:

$$R_{SE} = \frac{(1 - r^i) R_{KM}}{1 - r^i R_{KM}}. \quad (4.5)$$

El uso de la fórmula de la Ec. (4.5) introduce un parámetro más que es necesario calcular antes de generar los valores numéricos de la reflectancia obtenidos con este modelo: la reflectancia interna en la frontera iluminada  $r^i$ . La determinación de este parámetro se complica porque, por un lado, no se puede medir experimentalmente, y por otro, presenta problemas conceptuales importantes. El enfoque tradicional para la evaluación de la  $r^i$ , es modelar la frontera plana iluminada como una discontinuidad en el índice de refracción, suponiendo así que el flujo radiativo en cada dirección queda totalmente determinado por las relaciones de Fresnel y los índices de refracción de ambos medios.

Para calcular  $r^i$ , podemos usar las relaciones de *Fresnel* para el cálculo de la reflectancia con luz no polarizada

$$| r(\theta, n_1, n_2) |^2 = (1/2) [ | r^{TE}(\theta, n_1, n_2) |^2 + | r^{TM}(\theta, n_1, n_2) |^2 ] \quad (4.6)$$

en donde  $r^{TE}$  y  $r^{TM}$  son las amplitudes de reflexión de Fresnel para las polarizaciones transversal eléctrica y transversal magnética, respectivamente, y promediar sobre todos los ángulos de incidencia del flujo incidente a la interfaz desde el interior [9]. Estas amplitudes dependen, además del ángulo de incidencia  $\theta$ , de los índices de refracción  $n_1$  y  $n_2$  de los medios 1 y 2. Si se supone ahora que sobre la frontera incide desde el interior luz totalmente difusa, la reflectancia interna difusa  $r^i$  estará dada por la integral angular

$$r^i(n_1, n_2) = \int_0^{\pi/2} | r(\theta, n_1, n_2) |^2 \text{sen } 2\theta \, d\theta, \quad (4.7)$$

en la cual el factor  $\text{sen } 2\theta = 2 \cos \theta \text{ sen } \theta$  se incorpora para tomar en cuenta el hecho de que la distribución angular de la radiación incidente del interior hacia la frontera entre los dos medios es esencialmente isotrópica respecto al plano de la película.

Una sofisticación adicional fue introducida en el modelo para tratar de tomar en cuenta de la forma más realista posible la reflectancia interna. La reflectancia interna es, en el mejor de los casos, muy difícil de medir. Calcularla es la siguiente mejor opción pero está acompañada de problemas concep-

tuales. El problema central para calcular la reflectancia interna es decidir el índice de refracción que debe usarse para ello. ¿Debe usarse el índice de la matriz o algún tipo de índice efectivo que considere la presencia de los pigmentos incrustados en la matriz polimérica? Uno puede utilizar entonces expresiones como las Ec. (4.7) y (4.6) para calcular la reflectancia interna. Es importante entender que aunque aparentemente no ha habido una respuesta definitiva a esta pregunta, al menos, desde el punto de vista físico debe haber una respuesta única que nos indique claramente que índice de refracción utilizar. Debido a la presencia del pigmento en la resina, es válido preguntarse si los flujos que componen la luz difusa viajando en distintas direcciones, a la hora de ser reflejados especularmente en la interfaz "ven" solamente la resina o "ven" algún tipo de medio efectivo asociado a las propiedades ópticas del medio inhomogéneo. Por otro lado, la idea de un índice de refracción efectivo se encuentra de frente con problemas fundamentales, [27] ya que han existido dudas sobre su existencia misma, cuando se trata de asociarlo a un sistema con inhomogeneidades de tamaño comparable al de la longitud de onda de la iluminación, como en nuestro caso. Sin embargo, recientemente se ha demostrado [27, 35] que para calcular la reflexión especular es necesario hacerlo con un índice de refracción efectivo, ya que aún en ausencia de la resina, la presencia sólo del pigmento contribuiría a la reflexión especular, y una manera de tomarla en consideración sería a través de un índice de refracción efectivo. Lo que no está todavía claro es si bastaría simplemente con sustituirlo en las ecuaciones de Fresnel y cual sería la manera correcta de calcularlo, en especial, para el caso de sistemas con una concentración alta de esparcidores, como sucede en nuestro caso.

Por otro lado, en la práctica se vio que la reflectancia interna no es uno de los parámetros a los que es más sensible la reflectancia difusa (ver Sec. 4.3) por lo que aquí usaremos una teoría relativamente simple para el índice de refracción efectivo y la sustituiremos directamente en las ecuaciones de Fresnel, en espera de contar con una descripción más satisfactoria de este interesante fenómeno. Sin embargo el error que se cometería por usar simplemente el índice de refracción de la matriz no sería crítico. En el Apéndice de la Sec. 4.4 al final de este capítulo se detalla la física y el cálculo que hay detrás del índice efectivo que se usó en este trabajo para calcular la reflectancia interna presente en las películas.

Esto completa el modelo modificado de KM que se usa a continuación para la comparación con el experimento.

---

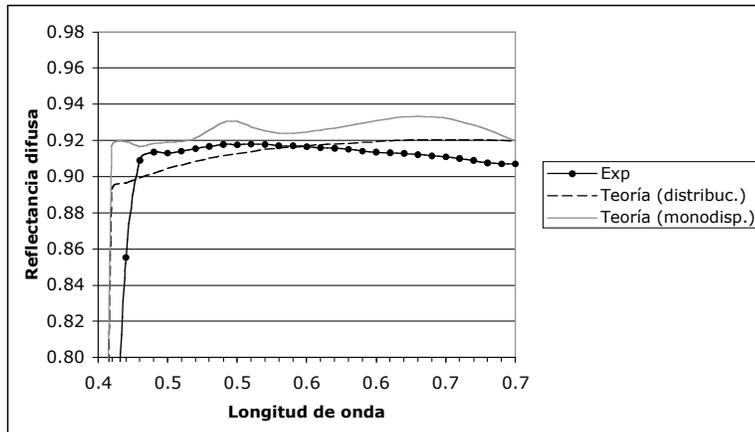
## 4.2. Inversión de la reflectancia y análisis de las limitaciones de la TKM

En la Fig. 4.1 se muestra la comparación entre la reflectancia difusa sobre sustrato negro calculada con la TKM con las mediciones experimentales de reflectancia de películas pigmentadas únicamente con  $\text{TiO}_2$  al 20% de concentración volumétrica, preparadas por nosotros con la colaboración de Vanesaa Sánchez del laboratorio de formulación de pinturas del Centro de Investigación de Polímeros de Comex (CIP). Las mediciones de reflectancia se realizaron en los laboratorios del CIP en un espectrofotómetro de geometría  $d/8^\circ:se$ . En el cálculo de la reflectancia difusa se utilizaron todas las modificaciones y mejoras resultantes de las consideraciones descritas en la Sec. 4.1, que sirvieron, entre otras cosas, para una mejor estimación inicial de los parámetros  $S^i$ ,  $K^i$ , y  $r^i$  involucrados en la TKM. Para tomar en cuenta la geometría implicada en la geometría  $d/8^\circ:se$  en que se midió la reflectancia, se usaron las Ecs. (4.4) y (4.5). A su vez para alimentar las expresiones de estas reflectancias se usaron las suposiciones y los modelos para  $r^i$ ,  $S^i$  y  $K^i$  de las Ecs. (4.2) y (4.7) modificadas como se describe más abajo, en donde se detalla la primera aproximación usada para la inversión. El protocolo de medición de la reflectancia y el detalle de la geometría de medición se describieron en la Sec. 2.1.2 del Cap. 2. El índice de refracción usado para el cálculo de la reflectancia interna  $r^i$  fue el índice de refracción efectivo, calculado tal como se describe en el Apéndice del capítulo (ver Fig. 4.26), a partir del índice de refracción de la resina VB1 y el índice de refracción y la distribución de tamaño del pigmento de  $\text{TiO}_2$  que se obtuvieron de las caracterizaciones experimentales que aparecen en las Figs. 2.11 y 2.13 del Cap. 2. Las mediciones se hicieron sobre una leneta de contraste estándar negra y el espesor medido de la película fue de  $93 \pm 6 \mu\text{m}$  (ver técnica de medición en 2.1.3). En las condiciones de medición esta leneta negra no tiene exactamente cero reflectancia. Mediciones llevadas a cabo sobre este tipo de lenetas arrojan valores de reflectancia promedio de 0.008, lo cual se comprobó que si se toma en cuenta en la reflectancia total a través de una fórmula similar a la Ec. (4.4), no produce en ningún caso variaciones mayores a 0.009 en ninguna de las longitudes de onda analizadas.

La utilización del índice de refracción efectivo se justifica conceptualmente con el reciente trabajo de algunos autores que extienden el formalismo de índice efectivo de Bohren [9,26] a medios inhomogéneos de alta concentración y para ángulos fuera de la normal [27, 36] que se consideró era el más adecuado para usar en nuestro modelo al calcular la reflectancia interna. Por otro lado, tal como se mostrará en la Sec. 4.3, el uso de un índice efectivo con su consecuente alteración de la reflectancia interna, no afecta apreciablemente la reflectancia difusa total de una película pigmentada blanca

a las concentraciones elevadas que se manejan en pinturas. Para los cálculos de esparcimiento de partículas de Mie se usaron los índices de la matriz y el pigmento (ambos complejos) reportados en el Cap. 2.

El resultado del espectro de reflectancia de la Fig. 4.1 es típico dentro de los obtenidos para este estudio a diferentes espesores y concentraciones. Dentro del intervalo de 30 a 180  $\mu\text{m}$  para el espesor y concentraciones de entre 5% y 20%, se encontraron resultados similares.



**Figura 4.1**

Comparación de espectros de reflectancia difusa ( $R_0$ ) teóricos y experimentales. Las mediciones se realizaron para películas sobre un sustrato negro, con la geometría  $d/8^\circ$  y la película tenía un espesor medio en la zona de medición de 93  $\mu\text{m}$ . Las predicciones teóricas se hicieron para dos casos: el de una distribución de tamaños monodispersa de radio  $a=0.12 \mu\text{m}$  y el de una distribución log-normal con  $a_0=0.12 \mu\text{m}$  y desviación  $\sigma=1.34$ , consistente con mediciones de microscopía TEM y SEM.

Se puede mostrar que la reflectancia de una película con esta combinación de espesor (93  $\mu\text{m}$ ) y concentración volumétrica (20%) resultaría en una reflectancia de la unidad (total), para todas las longitudes de onda en las que el pigmento no absorbe, de no ser por la absorción presente en la resina (el pigmento no absorbe para longitudes de onda mayores a 0.43  $\mu\text{m}$ ). Más adelante veremos que la absorción en la resina, caracterizada por un índice de refracción con parte imaginaria del orden de  $10^{-5}$  es lo que causa que la reflectancia en la Fig. 4.1 descienda un 8%.

El cálculo de la reflectancia con un tamaño único de partícula se muestra como referencia solamente, ya que no es muy realista, dado que siempre se tienen distribuciones de tamaño. La reflectancia simulada con la distribución de tamaño de los cristallitos de  $\text{TiO}_2$ , tiene varias características importantes. En primer lugar se observa una concordancia general con la curva experimental pero se subestima la reflectancia para longitudes de onda ( $\lambda$ ) menores a 0.55  $\mu\text{m}$  y se sobreestima para las longitudes de onda restantes. Mientras que la curva teórica es monótonicamente creciente con  $\lambda$ , la experimental crece hasta aproximadamente la mitad del espectro y luego disminuye nuevamente.

Finalmente, en la zona del azul del espectro ( $\lambda < 0.45 \mu\text{m}$ ) se observa que la forma y el lugar en que las curvas decaen es sustancialmente diferente.

Desde el punto de vista del modelo ya no hay ninguna mejora posible. Sería tal vez necesario introducir una distribución de tamaño del pigmento diferente. Pero no es muy probable que la distribución de tamaño por sí sola pudiera mejorar el modelo porque se está usando la distribución de tamaño de los cristallitos de pigmento, así que una distribución más ancha o de promedio mayor produciría que toda la curva teórica bajara (por la misma razón que una distribución log-normal da una reflectancia más baja que una monodispersa) dando un valor más alejado del experimental. Adicionalmente, al experimentar con diferentes distribuciones de tamaño se comprobó que no es posible mejorar la coincidencia de las curvas de reflectancia en magnitud y pendiente al mismo tiempo. Es posible conseguir, sin embargo, una pendiente similar a la que presenta la curva de reflectancia experimental, pero se necesitan distribuciones de tamaño muy poco realistas, con medias menores a  $0.090 \mu\text{m}$ , que de todas maneras dan una reflectancia muy por debajo de la experimental ( $\sim 10\%$ ) en casi toda la región estudiada del espectro.

Para avanzar en el entendimiento y solución de estos problemas, se propuso tomar este cálculo como una primera aproximación y realizar una inversión de las reflectancias con algún método sistemático para encontrar un conjunto de valores de los parámetros  $S'$ ,  $K'$ ,  $h$  (espesor) y  $r^i$  que reprodujeran los valores correctos de la reflectancia difusa del experimento a todas las longitudes de onda al mismo tiempo. El análisis de la sensibilidad y la consistencia de los cambios en los valores de estos parámetros, respecto a los de la primera aproximación, podrían sugerir el origen físico de las discrepancias.

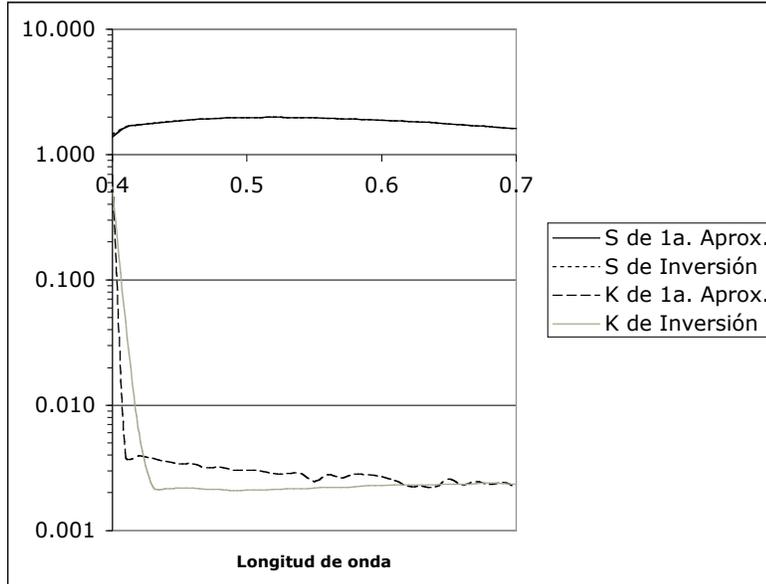
Se escogió el método del gradiente proyectado (SPGM, por sus siglas en inglés: spectral projected gradient method) para esta inversión, cuyos detalles se explican en la referencia [24] publicada por el autor de esta tesis y que se implementó en Fortran. El método del SPGM permite encontrar rápidamente un conjunto de valores de los parámetros  $S = \rho\sigma_t S'$ ,  $K = \rho\sigma_t K'$ ,  $h$  y  $r^i$  para los cuales el valor de la función

$$F = \sum_{i=1}^N | R_{exp}(\lambda_i) - R(S(\lambda_i), K(\lambda_i), r^i(\lambda_i), \lambda_i, h) |^2 \quad (4.8)$$

es menor a un valor mínimo preestablecido (normalmente se escoge del orden de  $10^{-7}$ ). Como los espesores de las películas pueden medirse independientemente, en la inversión se fijó el valor prome-

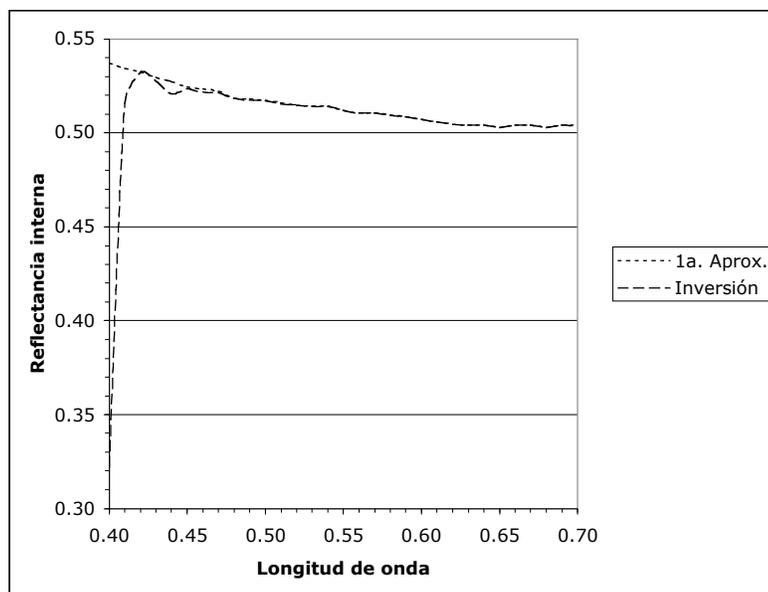
dio del espesor medido y a este parámetro se le permitía variar únicamente dentro de los límites de la incertidumbre experimental.

En la Fig. 4.2 se muestran los resultados de la inversión para los parámetros  $S$  y  $K$ , mientras que en la Fig. 4.3 se muestran los de  $r^i$ .



**Figura 4.2**

Espectros de los parámetros  $S = \rho\sigma_t S'$  y  $K = \rho\sigma_t K'$  obtenidos de la inversión de las reflectancias difusas obtenidos del SPGM para la película pigmentada medida en la Fig. 4.1. Las unidades de  $S$  y  $K$  son de  $[\text{longitud}]^{-1}$ .



**Figura 4.3**

Comparación de los espectros de la reflectancia interna  $r^{\perp}$  obtenidos de la primera aproximación y para la inversión del SPGM para la película pigmentada medida en la Fig. 4.1.

El primer resultado que arroja la inversión de la reflectancia utilizando el SPGM, es que la  $S$  calculada en la primera aproximación es totalmente satisfactoria para modelar correctamente la reflectancia y no se necesita ninguna modificación a su valor en ninguna parte del espectro. Algo similar sucede con la reflectancia interna, excepto que en este caso la predicción de la primera aproximación se separa mucho del valor de la inversión en las longitudes de onda menores a  $0.43 \mu\text{m}$ . Esto se lo habíamos adjudicado, en una publicación en *Applied Optics* [24], a la insuficiente anisotropía de la radiación (más de la que permite la TKM) a estas longitudes de onda, sin embargo ahora nos parece más lógico explicarlo considerando que el índice de refracción del pigmento que se usa en los cálculos, y que se obtuvo de la literatura, no corresponde exactamente al que tiene el pigmento comercial que se usa en pinturas. En especial el inicio de la banda de absorción en el azul que corresponde a un pico de absorción bien definido en el ultravioleta cercano. Esto puede deberse a la presencia de impurezas inherentes al proceso mismo de fabricación de las partículas de pigmento y a los espectros de absorción de los recubrimientos que se les aplican para darles propiedades químicas y físicas que facilitan su dispersión en la pintura y evitan su degradación ante la radiación ultravioleta.

Pero el hecho más sobresaliente es la gran discrepancia que se presenta en el caso del coeficiente de absorción  $K$ . En todas las longitudes de onda existe una diferencia significativa entre el valor de la primera aproximación y el de la inversión. Ya que esto sucede para longitudes de onda en donde se sabe que no existe absorción del pigmento ( $\lambda > 0.43 \mu\text{m}$ ), la única posibilidad para explicar esto, es

que los valores usados para la absorción del pigmento fueron mal estimados (los de la matriz fueron medidos, ver Cap. 2).

La curva de la inversión para  $K$  en la Fig. 4.2, puede considerarse una predicción que debe coincidir, salvo la posible absorción en el pigmento blanco, con los resultados en donde se utilizan las mediciones de la absorción de la resina descritas en el Cap. 2.  $K$  está relacionada con la parte imaginaria del índice de refracción de la matriz  $k_m$ , como se dedujo en la Sec. 4.1.1, por medio de

$$K = 2k + 2(1 - f) \frac{4\pi k_m}{\lambda}, \quad (4.9)$$

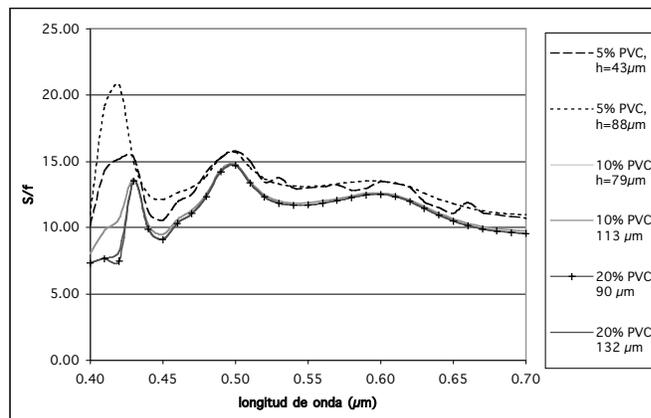
con  $k = \rho\sigma_a$ . La inversión de la Fig. 4.2 indica que la  $K$  necesaria para que la inversión reproduzca los valores correctos de la reflectancia medida es del orden de  $10^{-3}$ , lo cual significa, junto con la Ec. (4.9), que  $k_m$  debe ser del orden de  $2 \times 10^{-5}$  para una película con  $f=0.20$ . Sin embargo, de la Sec. 2.2.2, sabemos que  $k_m$  para la resina VB1 que estamos usando en estos experimentos está entre  $5 \times 10^{-6}$  y  $2 \times 10^{-5}$  dentro del espectro visible, por lo que debemos pensar que la resina no es la única fuente de absorción en las películas. El único otro candidato para absorber y del que no se tiene la medición directa, es el dióxido de titanio del pigmento, cuestión que se abordará más adelante. Así, la absorción de la matriz y/o la del pigmento, tradicionalmente ignorada en los cálculos de reflectancias por su aparentemente bajo valor, podría ser la única manera de explicar la magnitud y forma de los espectros.

Es notable también que el modelo para la primera aproximación, construido con una distribución de esferas dispersoras independientes, produzca resultados tan buenos. Parecería que el haber despreciado el efecto de la forma de las partículas o la probable presencia de aglomerados no afecta significativamente la capacidad de predicción adecuada del modelo de la TKM. Por supuesto que no es posible concurir esto tan sólo con base en la inversión, pero hay más evidencia en camino. Se regresará sobre este punto en la siguiente sección.

Hasta ahora se ha supuesto que la TKM modificada para modelar las películas pigmentadas es consistente en el sentido de que  $S'$  y  $K'$  sean constantes independientemente del espesor de las películas, pero en la situación física real esto no necesariamente es así. La Ec. (3.87) muestra que los coeficientes de donde se derivan  $S'$  y  $K'$ , i.e.  $S_1'$ ,  $S_2'$  etc., no son en general constantes. Así, es válido preguntarse si realmente se puede describir la óptica de una película inhomogénea con estas dos constantes, en otras palabras, si la suposición de un flujo isotrópico por hemisferios pero anisotrópico y discontinuo, es razonable para modelar los sistemas de películas pigmentadas en general. El método del SPGM se puede usar también para ayudar a contestar la pregunta siguiente:

¿Es posible describir de manera consistente las propiedades de una película pigmentada con dos parámetros constantes independientemente del espesor y para diversas concentraciones?

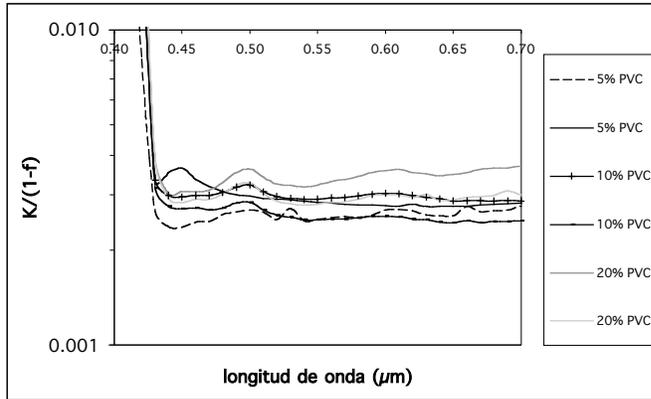
Se formularon, aplicaron y midieron reflectancias de películas de polímero pigmentado ( $\text{TiO}_2$  en VB-1) a distintas concentraciones y a diferentes espesores. Dado que  $S'$  y  $K'$  deben ser independientes del espesor y de la concentración de pigmento, una manera de probar la consistencia del modelo es cotejando si los valores obtenidos en las inversiones para todas estas películas arrojan exactamente los mismos valores de las constantes  $S'$  y  $K'$ .



**Figura 4.4**

Comparación de los espectros de  $S/f$  obtenidos de la inversión del SPGM para las películas pigmentadas de diferentes PVC y espesores.

Las Figs. 4.4 y 4.5 muestran que éste no es el caso, en general. Mientras que  $S/f$  (que es proporcional a  $S'$  si  $f$  es el PVC) es bastante consistente excepto para los valores más pequeños del espesor y PVC (cuando casi no hay esparcimiento múltiple) y en la región del azul en donde se inicia el pico de absorción del pigmento, la  $K/(1-f)$  (proporcional a  $K'$ ) no es la misma ni en los casos en que el espesor y la concentración volumétrica son altos fuera de la región de fuerte absorción del pigmento. Esto parece indicar que la TKM no es del todo consistente al intentar describir ópticamente una película pigmentada con sólo dos constantes. La explicación de la inconsistencia de la TKM debe estar en la suposición de que el flujo radiativo es isotrópico por hemisferios en toda la película, ya que precisamente es esta suposición la que permite escribir las ecuaciones de Kubelka-Munk con  $S'$  y  $K'$  a partir de la ETR general (Ec. 3.97). Más adelante corroboraremos esta afirmación cuando se analice la distribución angular de la radiación dentro de las películas con la solución de  $N$  flujos.



**Figura 4.5**

Comparación de los espectros de  $K/(1-f)$  obtenidos de la inversión del SPGM para la películas pigmentadas de diferentes PVC y espesores.

### 4.3. Análisis de sensibilidad de la reflectancia difusa a diferentes parámetros de los modelos

Antes de comparar el comportamiento de la TKM con modelos más sofisticados, es importante examinar la sensibilidad del modelo de dos flujos a variaciones en los diversos parámetros de los que depende. La razón es que en la medida que la reflectancia sea sensible a un parámetro determinado, más cuidadoso se debe ser en la determinación o evaluación del mismo.

En primer lugar se analiza la variabilidad de la reflectancia en el contexto de una película pigmentada que tenga características similares en PVC al de pinturas de línea comunes y que tienen una concentración volumétrica de pigmento de alrededor del 20%.

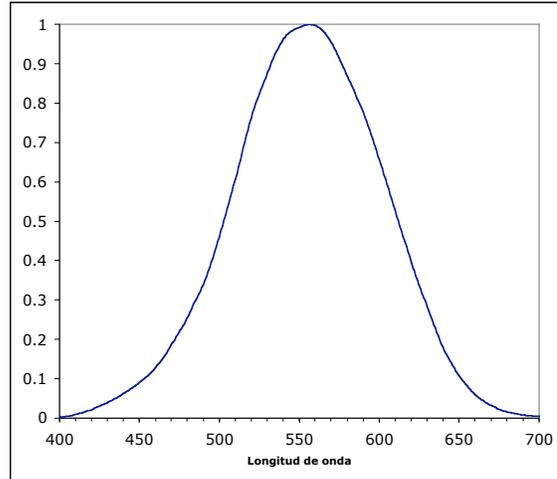
En la evaluación óptica de pinturas se utilizan dos parámetros para modelar la respuesta de la superficie a una iluminación determinada considerando la sensibilidad espectral del ojo humano a la radiación visible. Estos parámetros pueden ser calculados con la reflectancia difusa  $R(\lambda)$  medida en el espectrofotómetro y son: la *reflectancia integrada*  $R_Y$  y la *relación de contraste*  $RC$  definidas como

$$R_Y = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} R(\lambda) I(\lambda) Y(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda) Y(\lambda) d\lambda} \quad (4.10)$$

y

$$RC = \frac{R_Y^N}{R_Y^B}, \quad (4.11)$$

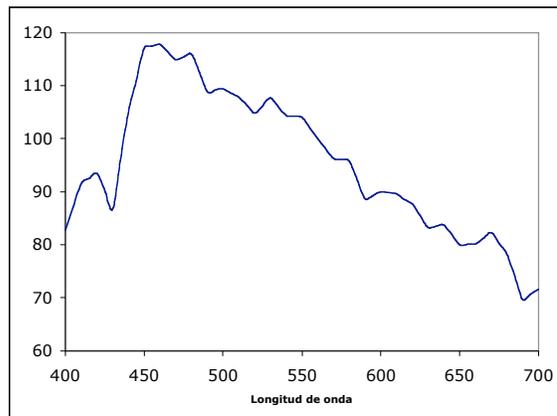
en donde  $I(\lambda)$  es la intensidad del iluminante sobre la película,  $Y(\lambda)$  es la función de sensibilidad espectral del ojo humano,  $R_Y^N$  es la reflectancia  $R_Y$  de la película sobre un sustrato negro y  $R_Y^B$  es la correspondiente sobre un sustrato blanco estándar. El blanco y negro estándar de los sustratos está descrito en la norma ASTM D2805-88. La función  $Y(\lambda)$  se usa para tomar en consideración la sensibilidad del ojo [29] a diferentes longitudes de onda y se muestra en la Fig. 4.6.



**Figura 4.6**

Función de sensibilidad normalizada del ojo humano.

La intensidad del iluminante  $I(\lambda)$  describe la intensidad relativa a la intensidad incidente  $I_0$  de la luz con la que se ilumina la muestra en el espectrofotómetro y existen varios tipos convencionales de iluminantes definidos por espectros bien definidos. En la Fig. 4.7 se muestra el espectro de un iluminante comúnmente usado para simular la iluminación de luz difusa de día que se conoce como D65 [30], y es el que utilizaremos en este trabajo.



**Figura 4.7**

Espectro de iluminación estándar D65.

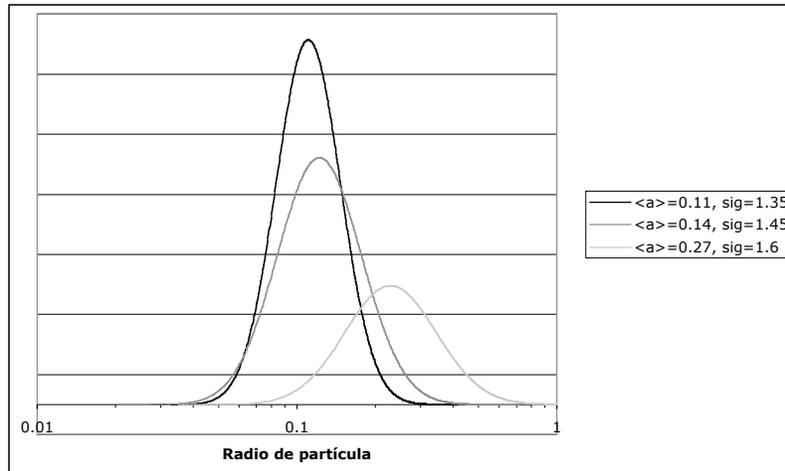
El análisis de sensibilidad está diseñado de la siguiente manera: primero se calcula la reflectancia de una película con el modelo de dos flujos modificado de la Sec. 4.1, usando ciertos parámetros considerados como "típicos" bajo algún criterio. Posteriormente se varía cada parámetro relevante del modelo y se calcula el efecto tanto en la reflectancia integrada como en la relación de contraste.

La distribución de tamaño log-normal para las partículas dentro de la película típica se fijó en  $a_0=0.11$ ,  $\sigma_0=1.35$  y el espesor de película se fijó en  $50 \mu\text{m}$ . También se supuso primeramente que la matriz no absorbía. La Tabla 4.1 muestra la variación en la reflectancia  $R_Y$  (sobre negro) y en la relación de contraste RC al variar, dentro de límites razonables, las variables espesor ( $h$ ), reflectancia interna ( $r^i$ ), índice de refracción de la resina ( $N_m = n_m + ik_m$ ) y la distribución de tamaño ( $a_0$  y  $\sigma_0$ ).

Variable	$\Delta$ (%)	$\Delta R_y$ (%)	$\Delta \text{RCI}$ (%)
<b>h</b>	10	0.20	0.020
<b>r<sub>i</sub></b>	36	-1.8	0.100
<b>n<sub>m</sub></b>	10	-0.43	0.018
<b>k<sub>m</sub></b>	$10^{-4}$	-8.45	0.180
<b>a, <math>\sigma</math></b>	27.3, 7.5	-1.38	0.800
<b>a, <math>\sigma</math></b>	145, 12	-5.95	1.260

Tabla 4.1

La variación en el espesor se escogió con base en la incertidumbre experimental de la medición. La variación en la reflectancia interna se escogió de 36%, porque es el tipo de variabilidad que se produciría en  $r^i$  si en vez de usar el índice de refracción efectivo del modelo de Maxwell-Garnett [31], con las funciones dieléctricas de la resina y del  $\text{TiO}_2$  a un 20% de PVC, se usara el índice de refracción de la matriz. Si no se usa un índice efectivo, la variación en  $n_m$  está fijada por la cota máxima de incertidumbre experimental en la medición de la parte real del índice de refracción. La variación en la parte imaginaria del índice de refracción de la matriz se escogió con base en lo que la inversión del SPGM predice que debe ser ( $k_m \sim 10^{-5}$ ) aunque ya se sabe que la resina que se usó tiene entre  $10^{-6}$  y  $10^{-5}$  pero sin tomar en cuenta la probable contribución del  $\text{TiO}_2$ , según los resultados de la propia inversión. Finalmente, los valores que se usan para las variaciones en la media y en la desviación de la distribución de tamaños se fijaron de acuerdo a las observadas en la caracterización del  $\text{TiO}_2$  por microscopía TEM y por mediciones con DLS (dynamic light scattering) y realizadas por nosotros en el equipo Nicomp del CIP. La Fig. 4.8 muestra las distribuciones de tamaño del sistema de referencia así como las de otras dos distribuciones usadas para construir la Tabla 4.1.



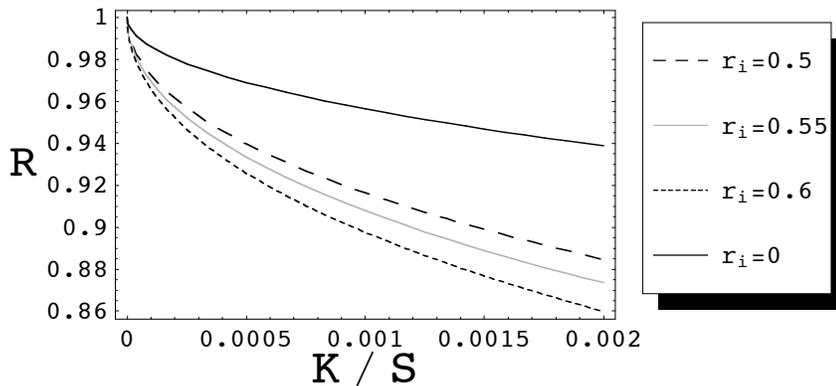
**Figura 4.8**

Distribuciones de tamaño de partícula para el análisis de sensibilidad de la reflectancia a la distribución de tamaño. La curva en sólido corresponde a la determinación de tamaño por TEM, la punteada corresponde a la obtenida por DLS en el Nicomp y la difuminada es una curva hipotética de referencia.

Es evidente de la Tabla 4.1 que el factor al que la reflectancia resultó ser muy sensible es la absorción de la resina (parte imaginaria del índice de refracción), ya que diferencias de  $10^{-5}$  en este parámetro producen en el sistema "típico" diferencias en la reflectancia de cerca del 9%. Para tener una variación en la reflectancia del 6% en estas mismas circunstancias de PVC y espesor, sería necesario aumentar el diámetro promedio de las partículas un 145% y aumentar el ancho de la distribución en un 12% aproximadamente. La reflectancia es mucho menos sensible a los demás parámetros ya que las variaciones en cada uno de ellos, dentro de los límites plausibles, no producen en ningún caso más de un 1% ó 2% de cambio en la reflectancia.

Aparentemente son la absorción de la resina y la distribución de tamaños, en ese orden, lo que más afecta la reflectancia de una película blanca, por lo que vale la pena analizar estos factores con más detalle. En la Fig. 4.9 se muestra el cálculo, usando las fórmulas de las Ecs. (4.4), (4.5) y (4.9) (TKM), de la reflectancia para una película pigmentada a una longitud de onda de 550 nm, de espesor infinito, en función de  $K/S$  para distintas reflectancias internas y en la geometría  $d/8^\circ:se$ . La línea sólida muestra el caso en el que no hay reflectancia interna y las demás curvas se calcularon con distintos valores de las reflectancias internas entre 0.5 y 0.6. La idea de hacer el cálculo con películas de espesor infinito, fue aislar el efecto de la absorción en la película y hacer el resultado independiente del sustrato. Además, en nuestro caso, los valores de la reflectancia correspondientes a espesor infinito se obtienen con una muy buena aproximación (0.6%), con espesores de más de 250 micras.

La línea negra ilustra el hecho de que incluso una absorción pequeña en la película puede disminuir fuertemente la reflectancia aún si no hubiera fronteras. A pesar de que la ausencia de reflectancia interna no es una situación realista, este cálculo aísla el efecto amplificador del esparcimiento múltiple sobre la absorción. En la región visible del espectro, una película con el 20% de PVC tiene una  $S \sim 2 \mu\text{m}^{-1}$ , por lo que el límite superior de  $K/S$  en la Fig. 4.9 ( $2 \times 10^{-3}$ ) corresponde a una absorción de la resina de  $k_m \sim 10^{-5}$  (ver Ec. 4.9). Una absorción de esta magnitud se amplifica por esparcimiento múltiple y reduce la reflectancia cerca de un 6%.



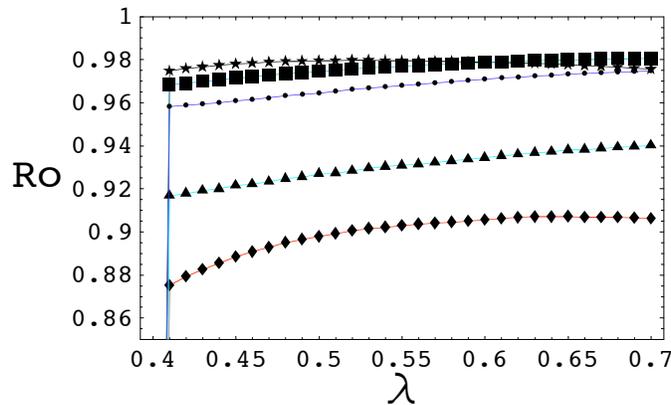
**Figura 4.9**

Reflectancia difusa para una película blanca pigmentada con  $\text{TiO}_2$  de espesor infinito como función de  $K/S$  para distintas reflectancias internas de la película. La simulación se hizo con la TKM y con la geometría  $d/8^\circ$ :se. Los diferentes entramados marcan las diferentes reflectancias internas usadas en el cálculo.

El efecto de incorporar la reflectancia interna en la cara iluminada de la película, que no permite que toda la radiación salga de la película, es muy importante ya que es la causa de una disminución en la reflectancia de entre un 10% y un 12%, dependiendo del índice de refracción relativo en la interfaz de la cara iluminada. Un índice de refracción de 1.51, similar en el visible al de la resina VB1 que usamos en los experimentos, produce una reflectancia interna de 0.55 como el de la línea en gris. Estos valores dependen un poco de si se usa el índice efectivo o no, pero en este caso nos estamos refiriendo a valores de reflectancia interna para una longitud de onda dada ya sea que ésta provenga del uso en el cálculo de un índice de refracción efectivo o no.

Con el propósito de comparar los dos efectos más importantes sobre la reflectancia, en la Fig. 4.10 se calculó el espectro de reflectancia  $R_0$  sobre sustrato negro de películas pigmentadas blancas para diferentes distribuciones de tamaño y absorción de la resina. Los cálculos se realizaron con el modelo modificado de la TKM simulando una geometría de medición de esfera integradora  $d/8^\circ$ :se. La curva en asteriscos se calculó para el mismo sistema "típico" que se usó para construir la Tabla 4.1 y que tiene los siguientes parámetros: espesor  $h=50 \mu\text{m}$ ; distribución de tamaño  $\langle a \rangle=0.11$ ,  $\sigma_0=1.35$

(log-normal) y parte imaginaria del índice de refracción de la matriz  $k_m = 0$ . Para este cálculo ilustrativo se usó una reflectancia interna calculada con las expresiones de Fresnel (Ec. 4.6) que usan el índice de refracción de la matriz polimérica, y que fue tomada de las mediciones de la Sec. 2.2.2.2.



**Figura 4.10**

Sensibilidad de la reflectancia difusa a la absorción de la matriz así como a la distribución de tamaño. La curva en asteriscos es el sistema de referencia (ver texto) con  $k_m = 0$ ,  $\langle a \rangle = 0.11$  y  $\sigma = 1.35$ , la curva en rombos se calculó con  $k_m = 10^{-4}$ ,  $a_0 = 0.11$  y  $\sigma_0 = 1.35$ , y las demás curvas se calcularon con  $k_m = 0$  y con distribuciones caracterizadas por  $a_0 = 0.11$  y  $\sigma_0 = 1.5$  (en cuadros),  $a_0 = 0.11$  y  $\sigma_0 = 2$  (en triángulos) y  $a_0 = 0.14$  y  $\sigma_0 = 1.45$  (en puntos). Las reflectancias corresponden a películas pigmentadas blancas sobre fondo negro con un PVC de 0.20 simulando la medición en la geometría  $d/8^\circ$ :se. El espesor de la película usado fue de  $50 \mu\text{m}$ .

La curva en rombos se calculó con  $k_m = 10^{-5}$ ,  $a_0 = 0.11$  y  $\sigma_0 = 1.35$ , y la reflectancia interna descrita arriba. Las demás curvas se calcularon para  $k_m = 0$  y con distribuciones de tamaño caracterizadas por  $a_0 = 0.11$  y  $\sigma_0 = 1.50$  (en cuadros),  $a_0 = 0.11$  y  $\sigma_0 = 2.00$  (en triángulos) y  $a_0 = 0.14$  y  $\sigma_0 = 1.45$  (en puntos). Estas curvas muestran que absorciones de la matriz relativamente pequeñas causan una disminución que sólo se lograría con distribuciones de tamaño con radio promedio y dispersión muy grandes. La curva en cuadros se escogió para que correspondiera a la determinación del tamaño de partícula del  $\text{TiO}_2$  por DLS en el Nicomp del CIP. Por otro lado, de las distribuciones de tamaño de la Fig. 4.8, puede verse que una distribución con  $\sigma_0 = 1.5$  o más, es demasiado amplia para ser realista, de acuerdo a la evidencia de microscopía electrónica de que se dispone (ver Cap. 2).

A la luz de todo esto se concluye que para películas inhomogéneas blancas con un espesor óptico alto, la determinación precisa de los tamaños de partícula de pigmentos en las películas, pero sobre todo la parte imaginaria del índice de refracción de la matriz, son críticos para un modelado correcto de la reflectancia. Esto es cierto no sólo para el modelo de la TKM, ya que como veremos en la siguiente sección, la TKM y la TNF predicen cosas muy parecidas para pinturas blancas con poca absorción y espesores ópticos grandes.

De acuerdo con la Tabla 4.1, el otro factor que podría ser importante para la reflectancia difusa es el del tamaño de partícula. Ya que éste está fijado por el fabricante del pigmento al pensar en cambios

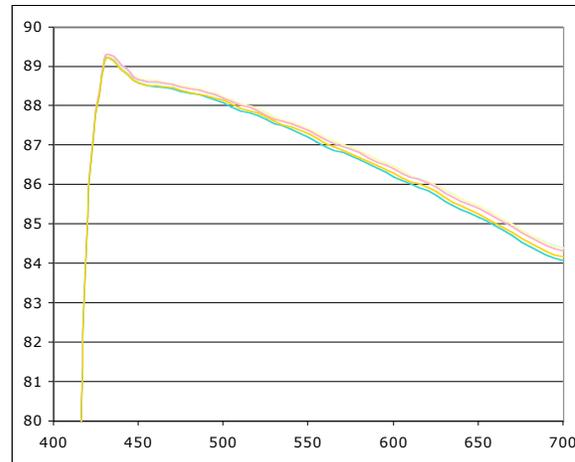
en la distribución de tamaño en realidad estamos pensando en la formación de aglomerados de pigmento. A continuación se presenta un análisis experimental del efecto de los aglomerados de pigmento en polímeros pigmentados de apariencia blanca y se explican los resultados. La industria gasta cantidades considerables de dinero para evitar que estos aglomerados se formen en las pinturas, sin preocuparse demasiado por otros factores que pueden ser tan o más importantes que éste, como mostraremos más adelante.

Desde el punto de vista físico, la influencia de aglomerados en la reflectancia de las pinturas blancas, constituidos por cristales primarios de pigmento parece innegable. Se sabe que partículas muy cercanas o en contacto entre sí esparcen la luz de manera menos eficiente que el mismo volumen de partículas bien separadas. Sin embargo la cuestión de la sensibilidad de la reflectancia a estos cambios en la eficiencia esparcidora es un problema diferente. En una primera aproximación, uno puede pensar que el tener una película pigmentada con aglomerados es en cierta forma como tener la misma película con el mismo volumen de pigmento pero con una distribución de tamaño con un mayor peso para partículas más grandes. La aproximación consistiría en suponer que un aglomerado de esferas esparce la luz como una esfera equivalente con el mismo volumen. Entonces, a menos que esta aproximación sea radicalmente inadecuada, podría pensarse que los aglomerados no deberían producir, a las concentraciones de pigmento y espesores comunes en las pinturas, un efecto mayor que el que se describió arriba cuando se discutió la sensibilidad de la reflectancia a cambios en la distribución de tamaños.

Para cotejar las ideas anteriores, se diseñó un grupo de experimentos en los que trató de controlar, a volumen constante de pigmento, la cantidad de aglomerados presente en un mismo tipo de película pigmentada. Estos experimentos se realizaron en el CIP con la colaboración de Vanesaa Sánchez. Se escogió usar concentraciones de pigmento similares a los que contiene una pintura típica, esto es se elaboraron pinturas al 10, 17 y 20 % de PVC. Se usaron pinturas simplificadas que únicamente contenían pigmento de  $\text{TiO}_2$ , resina VB1 y dispersante. Para controlar el grado de aglomeración para cada concentración volumétrica de pigmento, se usaron distintas cantidades de dispersante fijadas a partir de la información obtenida experimentalmente con una cierta *demanda de dispersante* [34], que básicamente nos da la información de cuánto dispersante hay que agregar por cada unidad de peso que se tenga de pigmento para lograr una dispersión óptima del pigmento. Así, si se agregaba menos dispersante que el indicado por la demanda, se obtenían aglomerados cada vez mayores. Finalmente para comprobar que en efecto se obtenían aglomerados cada vez mayores a distintas concentraciones de dispersante, se hizo uso de la microscopía electrónica de barrido. Estas

observaciones se hicieron en el Instituto de Física de la UNAM con la colaboración de Patricia Santiago.

La idea central fue entonces, medir las reflectancias difusas de películas preparadas a la misma concentración volumétrica de pigmento pero con distintos grados de aglomeración y compararlas. La Fig. 4.11 muestra los espectros de las reflectancias de películas de pintura con diferentes cantidades de dispersante y, presumiblemente, de aglomerados.



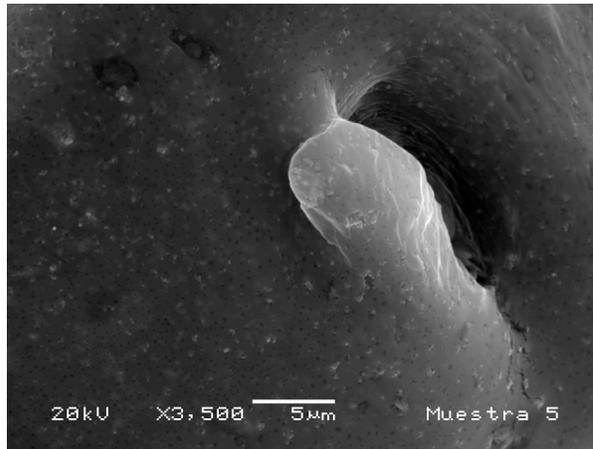
**Figura 4.11**

Espectros de reflectancia difusa sobre sustrato negro para películas de pintura a un PVC de 0.17 y con concentraciones volumétricas de dispersante del 25, 50, 75 y 100% (que corresponden a las curvas verde, rosa, amarilla y cian, respectivamente) de lo determinado por una demanda de dispersante hecha con el pigmento usado en las pinturas.

La concentración volumétrica de pigmento de las pinturas cuya reflectancia aparece en la Fig 4.11 es de 0.17. Las concentraciones de dispersante usadas para elaborar las diferentes pinturas en la figura fue de 100%, 75%, 50% y 25% de lo indicado por la demanda de dispersante. La pintura con 0% de dispersante también fué elaborada pero presentó problemas de rasado sobre la leneta debido a la gran cantidad de aglomerados y por ello no se midió en reflectancia.

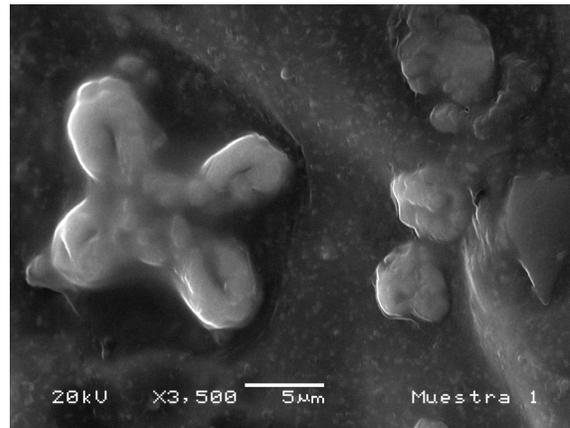
Es evidente que las curvas no tienen una diferencia significativa entre sí, por lo que si en realidad unas pinturas tienen más aglomerados que otras, en la reflectancia no se nota. Sin embargo, es muy importante comprobar que en efecto existen distintos grados de aglomeración en las pinturas usadas para generar la Fig. 4.11. Aunque se tenía evidencia indirecta de que en efecto las pinturas con más dispersante tenían menos aglomerados, por ejemplo, la viscosidad de las pinturas era mayor mientras menos dispersante tenían, la apariencia de la superficie difería con la cantidad de dispersante agregada etc., se decidió comprobar directamente el grado de aglomeración de cada pintura por medio de imágenes de microscopía electrónica de barrido SEM. Estas observaciones se hicieron en cortes

transversales de las películas secas. En las Figs. 4.12 y 4.13 se muestran las diferencias en aglomerados de pinturas al mismo PVC pero a las que se les añadió diferente cantidad de dispersante. Los puntos blancos son el pigmento y la columna que se observa en la Fig. 4.12 es de resina tal y como quedó después del corte transversal de la película.



**Figura 4.12**

Imagen de SEM de un corte de una película formulada al 0.17 de PVC y con 100% del dispersante necesario para dispersar totalmente el pigmento de acuerdo a la demanda de dispersante.



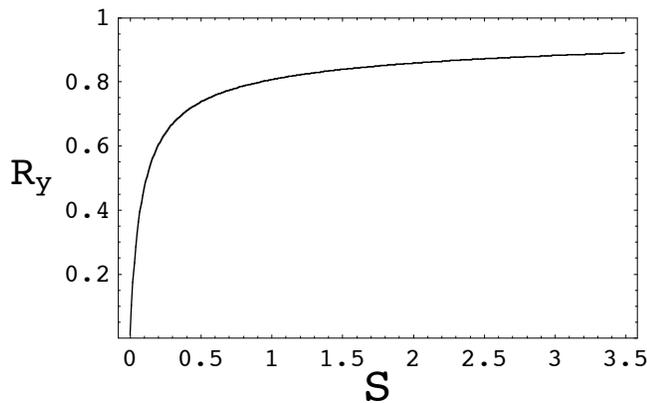
**Figura 4.13**

Imagen de SEM de un corte de una película formulada al 0.17 de PVC y con 25% del dispersante necesario para dispersar totalmente el pigmento de acuerdo a la demanda de dispersante.

Es evidente de las imágenes de SEM, que el grado de aglomeración es diferente a medida que se cambia la cantidad de dispersante. Aunque no se incluyen las gráficas e imágenes de todas las concentraciones de pigmento realizadas para este trabajo por motivos de espacio, se observó un comportamiento idéntico de las reflectancias para concentraciones de pigmento de 0.10, 0.20 y 0.17.

No queda más que concluir que incluso con grados de aglomeración relativamente grandes (Fig. 4.13), la reflectancia no se ve afectada de manera significativa. ¿Cómo explicar tal hecho? Como se

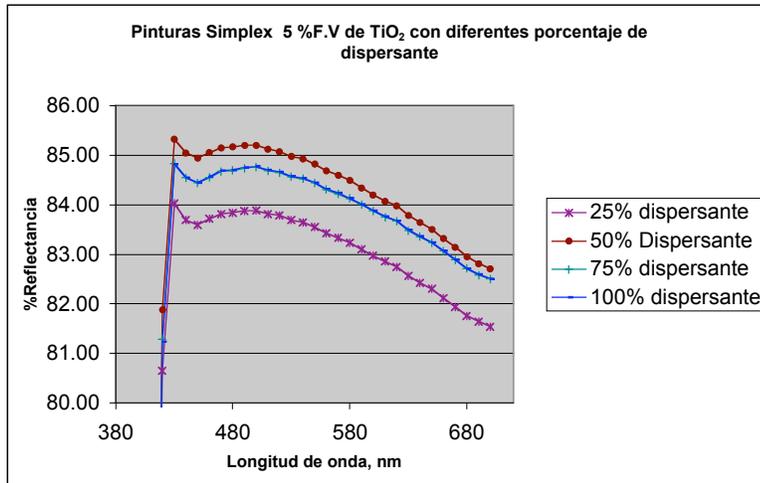
mencionó con anterioridad, una cosa es que los aglomerados más grandes esparzan la luz de manera menos eficiente y otra diferente es que la reflexión sea sensible a ello. Analicemos la curva de la Fig. 4.14 en donde se muestra una curva de reflectancia hipotética a una longitud de onda determinada en función de la eficiencia de dispersión  $S$  que sólo muestra las tendencias cualitativas de la reflectancia al variar  $S$  manteniendo todos los demás parámetros fijos. Esta tendencia es de carácter general ya que no supone esparcimiento independiente, dado que  $S$  puede depender de la fracción volumétrica de llenado de forma no-lineal, y aunque esta curva no corresponde a un sistema en particular, sí nos muestra el comportamiento cualitativo esencial de la reflectancia en términos de la eficiencia de esparcimiento  $S$ .



**Figura 4.14**

Comportamiento cualitativo de la reflectancia difusa (integrada) en términos de la eficiencia esparcedora  $S$ . La eficiencia esparcedora  $S$  está en unidades arbitrarias por lo que la gráfica únicamente trata de mostrar un comportamiento cualitativo general.

Para pequeñas eficiencias de dispersión (en el extremo izquierda de la curva), pequeños cambios en la eficiencia de dispersión se traducen en cambios radicales en la reflectancia. Pero en la parte derecha de la curva, por ejemplo a concentraciones de pigmento altas, la reflectancia se va volviendo cada vez más insensible a cambios incluso grandes de la eficiencia de esparcimiento. Esto puede explicar el comportamiento observado en la Fig. 4.11. No obstante, si esta es la verdadera razón de que las curvas de reflectancia sean tan parecidas independientemente del grado de aglomeración del pigmento, también deberíamos de encontrar una concentración y/o espesor lo suficientemente bajos como para ver diferencias claras en las reflectancias. Para verificar esto se aplicaron películas de PVC=0.05 y 0.02 siguiendo la misma metodología de variar la cantidad de dispersante. En la Fig. 4.15 se muestran los resultados de reflectancia difusa para las pinturas con PVC=0.05.



**Figura 4.15**

Espectros de reflectancia difusa sobre sustrato negro para películas de pintura a un PVC de 0.05 y con concentraciones volumétricas de dispersante del 25, 50, 75 y 100% de lo determinado por una demanda de dispersante, hecha con el pigmento de TiO<sub>2</sub> usado en las pinturas elaboradas para este estudio. Todas las películas se prepararon para tener el mismo espesor en seco (90 μm).

En efecto, puede observarse que a concentraciones más bajas de pigmento, se observan disminuciones claras de la reflectancia a medida que hay menos dispersante y más aglomerados. Todo esto parece indicar entonces, que la presencia de aglomerados es poco relevante, al menos para las propiedades ópticas, si la concentración volumétrica del pigmento es relativamente alta. Como referencia, cabe decir que la gran mayoría de las pinturas de buena calidad se formulan por arriba del 10% de concentración volumétrica, ya que comúnmente se necesita cubrir el sustrato que se pinta con espesores de película del orden de un centenar de micras.

Por supuesto, en la práctica todo este análisis es útil sólo si el modelo utilizado describe bien el sistema físico real. En el siguiente capítulo se muestra, entre otras cosas, que esto es así para películas pigmentadas blancas.

---

#### 4.4. Apéndice: Índice de refracción efectivo para el cálculo de la reflectancia interna

Desde el punto de vista físico, es válido preguntarse qué índice de refracción determina la reflectancia interna en la cara iluminada de la película de pintura. En una primera aproximación se podría pensar que el índice de refracción de la matriz polimérica es suficiente, pero incluso como primera aproximación no es físicamente justificable. La razón es que la concentración de pigmento en la matriz es relativamente alta. A una concentración volumétrica de 20%, las partículas de pigmento están a menos de un radio de distancia en promedio. Ya que esta distancia, de unos 100 nm, es comparable con las longitudes de onda de la luz en el visible, es razonable suponer que la radiación reflejándose y refractándose en la frontera iluminada de la película "ve" un índice de refracción efectivo. De hecho, se puede mostrar que esto es cierto aún en el límite diluido [27]. Por otro lado, aún en la ausencia de la matriz polimérica, la sólo presencia de los esparcidores constreñidos a un espacio laminar de caras paralelas, produciría una reflexión especular de la radiación incidiendo a un ángulo determinado. Pero esta reflexión especular se debe a efectos de interferencia de esparcimiento simple, los cuales no están tomados en consideración en un balance de flujos. Por consiguiente, una manera posible de incluirlos en la teoría de transferencia radiativa es a través de la inclusión de un índice de refracción efectivo en el cálculo de la reflexión especular. En esta tesis se supuso que éste es el caso y se calculó un índice de refracción efectivo usando el modelo de Van de Hulst de medio efectivo.

El resultado principal de la teoría de medio efectivo de Van de Hulst para esparcidores esféricos, es que si un conjunto de esparcidores están inmersos en una resina de índice  $n_M$  a una concentración volumétrica  $f$ , entonces el índice de refracción efectivo  $n_{eff}$  de este medio compuesto está dado por:

$$\frac{n_{eff}}{n_M} = 1 - \frac{3f}{2x^3} \text{Im} [S(0)] + i \frac{3f}{2x^3} \text{Re} [S(0)] \quad (4.12)$$

en donde  $S(0) = S_1(0) = S_2(0)$  son las componentes diagonales de la matriz  $2 \times 2$  de la amplitud de esparcimiento frontal, es decir, cuando la dirección de esparcimiento es igual a la dirección de incidencia, y  $x = \frac{2\pi a}{\lambda}$  es el parámetro de tamaño, definido con anterioridad.

Si suponemos que la Ec. (4.12) es adecuada para calcular la reflectancia en una interfaz dada, podemos usarlo para calcular la reflectancia interna a cada ángulo simplemente usando usando  $n_{eff}$  en vez de  $n_M$  en las expresiones de Fresnel, Ec. (4.6). Si se desea introducir un índice efectivo en la reflectancia interna que aparece en la teoría de Kubelka-Munk, es posible calcular una reflectancia

interna promedio si suponemos (como supone la TKM) que del interior de la película emana radiación perfectamente difusa. En ese caso la reflectancia interna  $r^i$  puede calcularse como (el medio fuera de la película es aire):

$$r^i = 2 \int_0^{\Theta_c} R_{unp}(\Theta_1) \text{sen } \Theta_1 \cos \Theta_1 d\Theta_1 + 2 \int_{\Theta_c}^{\pi/2} \text{sen } \Theta_1 \cos \Theta_1 d\Theta_1 = \quad (4.13)$$

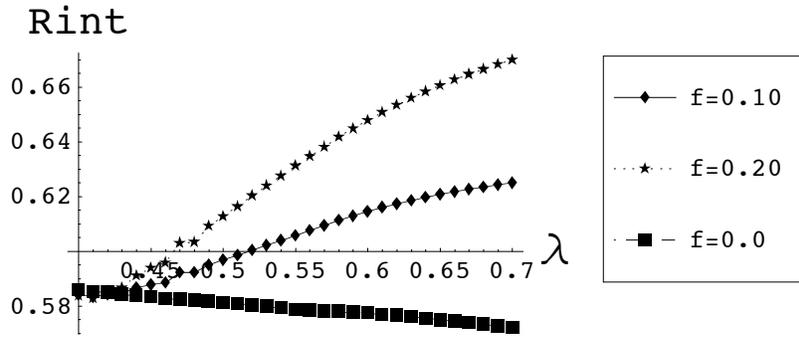
$$2 \int_0^{\Theta_c} R_{unp}(\Theta_1) \text{sen } \Theta_1 d\Theta_1 + 1 - \text{sen}^2 \Theta_c$$

en donde  $\Theta_c$  es el ángulo crítico después del cual hay reflexión interna total y  $R_{unp} = |r(\theta, n_1, n_2)|^2$  es la reflectancia no polarizada de Fresnel definida en la Ec. (4.6). La relación de la Ec. (4.13) es general y se vale incluso si el medio de la película tiene un índice de refracción complejo. Para el caso de que la película tenga un índice de refracción complejo, es posible demostrar que el índice de refracción complejo del medio  $n_1 + ik_1$  y el ángulo crítico  $\Theta_c$  están relacionados por medio de

$$\text{sen}^2 \Theta_c = \left( \frac{n_2}{n_1} \right)^2 \frac{1}{\left( \frac{n_2}{n_1} \right)^2 + \left[ \text{Re} \left( \sqrt{1 - \left( \frac{n_2}{n_1} \right)^2 - \left( \frac{\kappa_1}{n_1} \right)^2} + 2i \frac{\kappa_1}{n_1} \right) \right]^2} \quad (4.14)$$

con  $n_2$  el índice de refracción del medio adjacente a la película, que en nuestro caso es el aire y tiene valor unitario.

El cálculo de la reflectancia interna se hace entonces usando las Ecs. (4.13) y (4.14) usando  $n_1 = n_{\text{eff}}$  y  $n_2 = 1$ . La Fig. 4.16 muestra el espectro de la reflectancia interna  $r^i$  para una película con pigmento esférico de  $\text{TiO}_2$  con distribución de tamaño  $a_0 = 120$  nm,  $\sigma_0 = 1.34$ , a concentraciones volumétricas de 0.10 y 0.20, además de la curva de la reflectancia interna calculada con el índice de refracción de la matriz polimérica ( $f = 0$ ).



**Figura 4.16**

Espectros de reflectancia interna difusa de una película calculado con las Ecs. 4.12 y 4.13 (modelo de Van de Hulst para medio efectivo).

Se puede apreciar que dependiendo de la concentración volumétrica de pigmento que se tenga, la reflectancia interna puede variar de manera significativa y según la Fig. 4.9, alterar significativamente el efecto de la absorción de la matriz en la reflectancia difusa de la película.

---

## 4.5. Referencias

- [1] Kubelka P. and Munk F., "New contributions to the optica of intensely light scattering materials", J.Opt.Soc.Am., Vol.38, pp. 448-457, 1948.
- [2] Mudgett P.S. and Richards L.W., "Multiple scattering calculations for technology," Applied Optics 10:1485-1501 (1971).
- [3] Chandrasekhar S., "Radiative transfer", Dover, 1960.
- [4] M.Kerker, D.D.Cooke y W.D.Ross, PRI, 47, No.603 (1975).
- [5] Ver "Informe final proyecto Parves (fase III)", documento interno, Centro de Investigación en Polímeros, COMEX.
- [6] Wicks Z. W., Jones F. N., Pappas S.P., Organic coatings: science and technology, John Wiley & Sons, 1992.
- [7] Binnig, G., Quate, C.F., and Gerber, Ch. "Atomic force microscope", Phys. Rev. Lett. 56(9), 930-933, 1986.
- [8] Albrecht, T.R., Grutter, P., Horne, D., and Rugar, D., "Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity" J. Appl. Phys. 69(2), 668-673, 1991.
- [9] Bohren C.F., Huffman D.R., "Absorption and scattering of light by small particles", John Wiley and Sons, 1983.
- [10] Lewis P. A., Ed., Pigment handbook, 2nd Ed., Vol. I, Wiley-Interscience, 1989.
- [11] Billmeyer F. W., Saltzman M., Principles of color technology, 2nd. Ed., Wiley-Interscience, 1981.
- [12] Manual de hardware del espectrofotómetro Minolta CM-3700d, Minolta LTD, 1999.
- [13] Vargas W. E., Niklasson G. A., "Aplicability conditions of the Kubelka-Munk theory", Appl. Opt., Vol. 36, pp. 5580-5586, 1997.
- [14] McNeil L. E., French R. H., "Multiple scattering from rutile TiO<sub>2</sub> particles", Acta mater. 48, pp. 4571-4576, 2000.
- [15] Martínez V., "Study of the optical properties of architectural paint films", Materials Science Dept. ISTG/Centro de Investigación en Polímeros, 2002.
- [16] Ver por ejemplo Ref. [9], Secc. 3.4 y 4.4.3.
- [17] Ver por ejemplo Arfken G. B., Weber H. J., "Mathematical methods for physicists", Academic Press, 1995.
- [18] Tsang L., Kong J. A., "Scattering of electromagnetic waves", 3 vols., John Wiley & Sons, 2000.
- [19] Fu Q., Sun W., "Mie theory for light scattering by a spherical particle in an absorbing medium," Applied Optics Vol. 40, 9, pp. 1354-1361.
- [20] Hottel H. C., Sarofim A. F., Vasalos I. A., "Effect of separation distance on the optical properties of dielectric particle suspensions", Vol. 92, No. 285, 1970.
- [21] *Mathematica*, software de cálculo técnico por Wolfram Research: [www.wolfram.com](http://www.wolfram.com).
- [22] Kubelka P. and Munk F., "Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche", Z. Tech. Phys., Vol. 12, p. 593, 1931.
- [23] Vargas W. E., Niklasson G. A., "Aplicability conditions of the Kubelka-Munk theory", Appl. Opt., Vol. 36, pp. 5580-5586, 1997 y referencias allí contenidas.
- [24] Curiel F., Vargas W., Barrera R.G., "Visible spectral dependence of the scattering and absorption coefficients of pigmented coatings from inversion of diffuse reflectance spectra," Applied Optics 41 (28): 5968-5978 (2002).
- [25] Kubelka P. and Munk F., "New contributions to the optica of intensely light scattering materials", J. Opt. Soc. Am., Vol. 38, pp. 448-457, 1948.
- [26] Bohren C. F., "Applicability of effective-medium theories to problems of scattering and absorption by inhomogeneous atmospheric particles", J. Atmosph. Sci. Vol. 43, pp. 468-475, (1986).
- [27] Barrera R.G. and García V.A., "Amperian magnetism in the dynamic response of granular materials," Statistical Physics and Beyond B: 147-170 (2003).
- [28] Fletcher R. and Reeves C. M., "Function minimization by conjugate gradients", Comput. J., Vol. 7, 149-154, (1964).
- [29] Hurvich L. M. and Jameson D., " ", Psychological Review, Vol. 64. No. 6, 1957.
- [30] Billmeyer W., "Color" en Encyclopedia of Chemical Technology pp. 523-548, 3a Ed, Vol. 6, Wiley, (1979).
- [31] El modelo de Maxwell Garnet para combinar funciones dieléctricas y puede consultarse en ref. [9], Sec. 8.5.
- [32] Palik E.D., "Handbook of optical constants of solids", Academic Press, (1985).
- [33] Berns R. S., "Billmeyer and Saltzman principles of color technology", 3rd. ed., John Wiley & Sons, (2000).
- [34] La demanda de dispersante es un método usado en la industria de pinturas en el que se determina la cantidad mínima de un tensoactivo o dispersante determinado que se necesita para producir la mínima viscosidad en una pasta constituida por agua y pigmento. Luego se asume que esta viscosidad mínima se debe a que el tamaño de partícula es el menor posible, es decir, que el pigmento está bien disperso. En la práctica lo que se hace en una demanda de dispersante es agregar una cantidad conocida de pigmento en agua e ir agregando dispersante en pequeñas y controladas cantidades mientras se mide la viscosidad. Normalmente la viscosidad de esta pasta va disminuyendo a medida que se agrega el dispersante hasta un cierto punto en el que ya no baja más o incluso sube un poco. El mínimo es considerado el 100% en cantidad de dispersante por gramo de pigmento necesario para dispersarlo totalmente.
- [35] Bohren, C.F., "Applicability of effective-medium theories to problems of scattering and absorption by nonhomogeneous atmospheric particles", Journal of Atmospheric Science, Vol. 43, No. 5, (1986).
- [36] Valenzuela A. G. and Barrera R.G., "Effective electric and magnetic susceptibility of dilute systems of dielectric and metallic particles" Physica B 338, pp. 31-37, (2003).

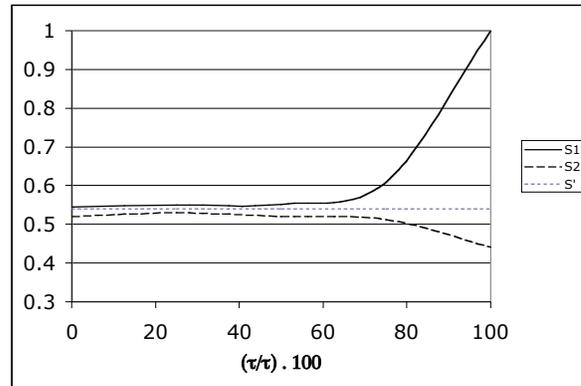
## Capítulo 5. Análisis, comparación y limitaciones de los diferentes modelos. Conclusiones.

### 5.1. Análisis y comparación de predicciones de reflectancias con diferentes modelos

La teoría de N flujos (TNF) es superior en principio a la TKM. La diferencia fundamental es que la TNF no tiene que suponer que el flujo es perfectamente isotrópico por hemisferios (aunque discontinuo) y que puede considerar condiciones de iluminación más generales (Cap. 3). Ya que es la ETR la que se resuelve directamente, esta solución es exacta y la mejor que una teoría que sólo considere intensidades puede dar. Así, la TNF será el estándar contra el que se comparará la TKM para analizar sus limitaciones. A esta forma de la solución de la ETR también se le conoce como el "Discrete Ordinate Method" y ha captado la atención de muchos autores en aplicaciones que van desde la física atmosférica y espacial hasta las propiedades ópticas de textiles y recubrimientos [1, 2, 3, 4]. Recientemente ha habido importantes avances en su implementaciones numéricas, que pueden llegar a ser bastante sofisticados [3].

#### ■ 5.1.1. Anisotropía de la radiación dentro de películas pigmentadas blancas

En la sección 4.1 se argumentó que una causa posible para la discrepancia entre la reflectancia teórica y la experimental, era la relativamente alta anisotropía en la distribución angular de la radiación que podría existir en la situación real y que no se puede modelar con la TKM. Con ayuda de la expresión de las Ecs. (3.87) y la determinación numérica de  $I(\tau, \mu)$  con la TNF, es posible calcular  $S'_1$  y  $S'_2$  y compararlos con el valor que se obtendría para  $S'$ , bajo las mismas condiciones, con la TKM (recordemos que  $S'_1$  y  $S'_2$  son los coeficientes de esparcimiento en las direcciones frontal y de retrodispersión, respectivamente, y que en el caso de la TKM son iguales entre sí y se convierten en  $S'$ ). El objeto es ver la diferencia que se produce al usar una intensidad que tenga la distribución angular de la radiación correcta (obviamente continua), y que ésta dependa, a su vez, de la posición dentro de la película. El cálculo de estos parámetros como función de la profundidad se muestra en la Fig. 5.1, para una película pigmentada blanca sobre un sustrato negro con espesor óptico  $\tau' = 50$ , correspondiente a una película de resina con índice de refracción real igual a 1.5, con esparcidores de tamaño e índice de refracción correspondiente al  $\text{TiO}_2$  y a una longitud de onda  $\lambda = 550 \text{ nm}$ .



**Figura 5.1**

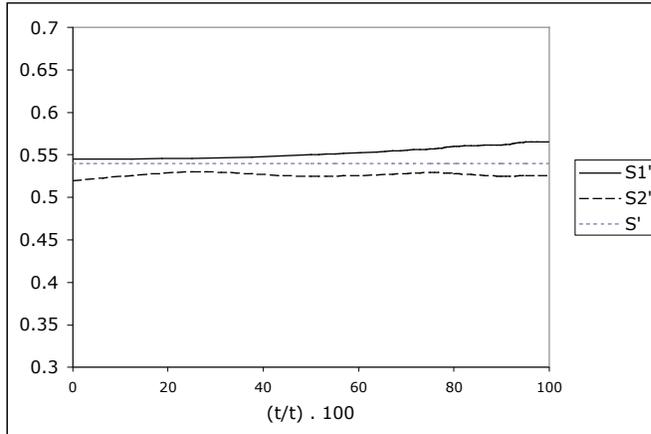
Comparación del coeficiente de esparcimiento  $S'$  de Kubelka Munk (línea punteada) y los coeficientes  $S_1'$  y  $S_2'$  (en línea continua y discontinua respectivamente) calculados con la  $I(\mu, \tau)$  de la teoría de N flujos (sustrato negro) como función del porcentaje de espesor óptico normalizado al de la película ( $\tau'$ ).

El lado izquierdo de la gráfica representa la frontera iluminada con luz difusa (en  $\tau'/\tau=0$ ) y el extremo derecho corresponde a la superficie en contacto con el sustrato negro (en  $\tau'/\tau=1$ ). Un espesor óptico de  $\tau'=50$  representa, para los tamaños típicos del pigmento de  $\text{TiO}_2$  y a un PVC de 20%, una película de unos  $25 \mu\text{m}$  de espesor.

Puede verse que en la parte central de la película tanto  $S_1'$  como  $S_2'$  son muy parecidas en valor a  $S'$ . Cerca de las fronteras sin embargo, los valores para la dispersión calculados con la intensidad de la TNF se separan significativamente del valor constante de la TKM, especialmente en el lado de la superficie del sustrato. Esto se explica si pensamos en lo que sucede muy cerca de cada una de las fronteras con la radiación. En la frontera iluminada la radiación retrodispersada proviene del material de la película en el que la luz ha sido fuertemente esparcida por la gran cantidad de partículas dentro de un espesor grande, por lo que su distribución angular es básicamente isotrópica en cada hemisferio (el de la dirección de iluminación y el complementario). Como resultado, la intensidad debe ser bastante simétrica en ambos hemisferios (ver Fig. 3.10) y tanto  $S_1'$  como  $S_2'$  son muy parecidas en valor a  $S'$ . Por otro lado, en la frontera de la película con el sustrato, la situación nunca puede ser tan simétrica como lo supone la TKM ya que mientras del lado izquierdo hacia el sustrato se propaga luz con una distribución bastante isotrópica, en sentido contrario no se propaga nada, ya que el sustrato negro no refleja radiación. Este problema con la TKM es adicional (aunque está relacionado) con el de la discontinuidad entre los flujos isotrópicos que siempre se suponen en la TKM, ya que en la frontera con el sustrato la discontinuidad es infinita entre ambos hemisferios.

La presencia de las fronteras causa necesariamente una fuerte anisotropía, incluso cuando la iluminación es difusa y cerca del sustrato se vuelve realmente importante. Sin embargo la naturaleza del sustrato es más importante que el hecho mismo de que la frontera exista, ya que si hubiera un sus-

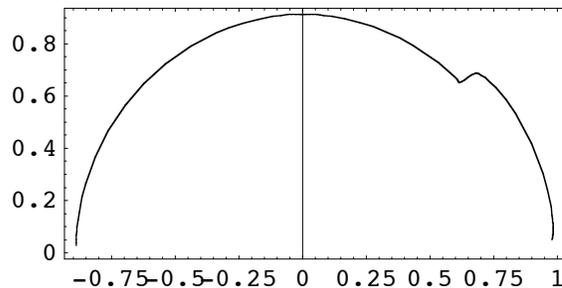
trato que reflejara algo, se esperaría que la radiación cerca de esta frontera fuera también más isotrópica, por lo que se esperaría también que los valores de  $S$ ,  $S'_1$  y  $S'_2$  fueran mucho más cercanos. En efecto, éste es el caso como se muestra en la Fig. 5.2, en donde se calcula y grafica lo mismo que en la Fig. 5.1 pero para un sustrato blanco con reflectancia (definida arbitrariamente) igual a 0.80 en todo el espectro.



**Figura 5.2**

Comparación del coeficiente de esparcimiento  $S'$  de Kubelka Munk (línea punteada) y los coeficientes  $S'_1$  y  $S'_2$  (en línea continua y discontinua respectivamente) calculados con la  $I(\mu, \tau)$  de la teoría de N flujos (sustrato blanco) como función del porcentaje de espesor óptico normalizado al de la película ( $\tau'$ ).

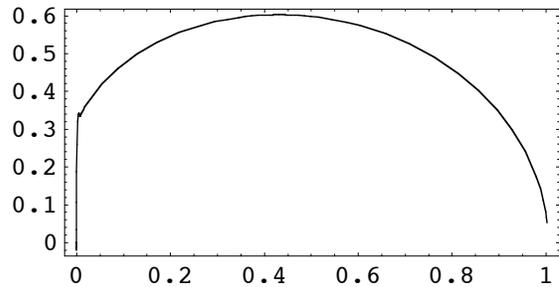
Para completar el argumento relacionado con la presencia de anisotropía en la distribución angular de la radiación cerca de las fronteras, en las Figs. 5.3 y 5.4 se muestran las distribuciones angulares (de 0 a  $\pi$ ) de la intensidad  $I(\tau, \mu)$  en las fronteras de una película pigmentada blanca con espesor óptico  $\tau'=50$  iluminada con luz difusa incidente desde la izquierda (la línea vertical corresponde al plano de la película) y sobre un sustrato negro. La gráfica se construyó usando los algoritmos de la TNF para las mismas características de PVC, tamaño de partícula y geometría de "medición" usadas para modelar las curvas en la Fig. 5.1.



**Figura 5.3**

Distribución angular de la intensidad  $I(\tau, \mu)$  dentro de la película en la frontera iluminada para una película pigmentada blanca de espesor óptico  $\tau'=50$  y sustrato negro.

En la frontera iluminada (Fig. 5.3), la distribución angular es continua y ligeramente anisotrópica, excepto por la discontinuidad que se presenta a aproximadamente  $52^\circ$  respecto al eje  $x$ . Esta discontinuidad es inevitable para una superficie perfectamente plana y se presenta debido a la reflectancia interna total que se da en esta frontera después del ángulo crítico. La radiación incidiendo con ángulos mayores al crítico conserva las características difusas de la luz que incide en esta frontera y que viene de la película ópticamente gruesa. Para ángulos menores al crítico la reflectancia interna es función del ángulo, ya que la reflectancia superficial se simula con las expresiones de Fresnel.



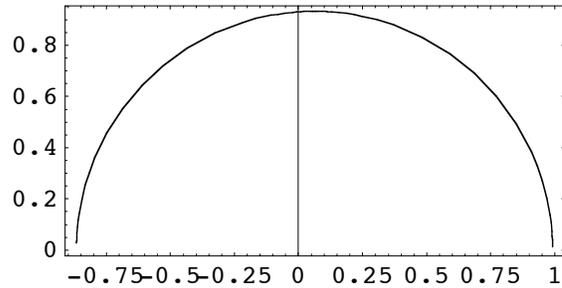
**Figura 5.4**

Distribución angular de la intensidad  $I(\tau, \mu)$  dentro de la película en la frontera con el sustrato negro para una película pigmentada blanca de espesor óptico  $\tau'=50$ .

En la frontera no iluminada (la que está en contacto con el sustrato) la luz difusa proveniente de la película no es reflejada por el sustrato negro y entonces es imposible tener una  $I(\mu, \tau)$  cuasi-isotrópica. La Fig. 5.4 muestra que además de no haber radiación en el hemisferio opuesto al de incidencia, la intensidad se elonga en dirección del sustrato negro. La distribución angular en la frontera iluminada es indistinguible del que se muestra en la Fig. 5.3 para el caso de un sustrato blanco a menos que la película sea ópticamente muy delgada, ya que aunque la cantidad de radiación que emerge de la película puede cambiar como consecuencia de la reflectancia del sustrato, cuando el espesor óptico es mayor a la unidad (lo que es cierto para las concentraciones y espesores presentes en las pinturas) la distribución angular no cambia. Por otro lado, cálculos para una película sobre un sustrato blanco muestran que la distribución angular en la frontera no iluminada es esencialmente isotrópica e igual a la que uno espera dentro de la película (ver Fig. 5.5), lo cual se entiende físicamente si se piensa que un sustrato blanco es una extensión de la misma película blanca que no afecta la distribución angular que se da dentro de la película.

La distribución angular en el centro de la película con cualquier sustrato es prácticamente isotrópica como lo demuestra el cálculo de TNF de la Fig. 5.5. La radiación aquí tiene una distribución difusa debido al gran número de dispersores que esparcen la luz a ambos lados del plano central.

Es importante aclarar que las discontinuidades angulares presentes en las figuras anteriores (Figs. 5.3 y 5.4) existen únicamente para películas perfectamente planas. Por ejemplo, si la superficie iluminada tuviera rugosidad, el ángulo crítico ya no tendría un valor definido, sino que más bien se tendría un intervalo de ángulos. La Fig. 5.3 no tendría una discontinuidad en ese caso, sino un cambio gradual entre las intensidades mayores que se presentan a bajos ángulos y las menores del hemisferio derecho de la curva. No obstante, los argumentos de anisotropía en las fronteras seguirían siendo válidos, especialmente para la frontera no iluminada.



**Figura 5.5**

Distribución angular de la intensidad  $I(\tau, \mu)$  dentro de la película para una película pigmentada blanca de espesor óptico  $\tau'=50$ .

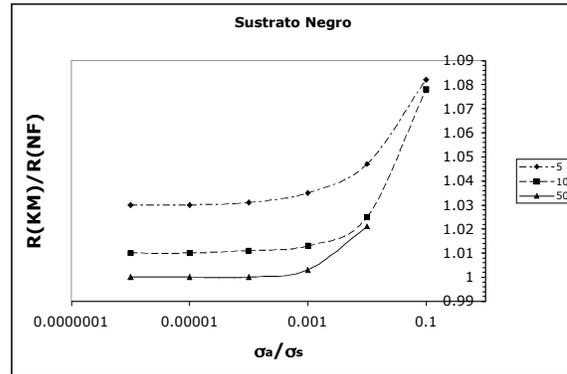
La anisotropía claramente va a afectar el balance de flujo radiativo dentro de la película y por lo tanto la reflectancia difusa total. Sin embargo, mientras las películas sean lo suficientemente gruesas o con una concentración de pigmento lo suficientemente alta, el efecto de las discontinuidades sólo se manifiesta cerca de las fronteras. Es entonces de esperarse que las discrepancias en reflectancia con la predicción de la TKM no sean significativas, al menos, mientras la absorción en el sistema no sea importante y las discontinuidades así como la anisotropía sean más significativas en todo el seno de la película. Es precisamente esto lo que analizamos en la siguiente sección.

### ■ 5.1.2. La TKM comparada con la TNF para películas pigmentadas blancas

Es menester preguntarse en qué condiciones, si es que hay algunas, la TKM es suficiente para modelar películas pigmentadas blancas. Con base en los análisis hechos hasta ahora, la TKM debe fallar en algún momento ya sea por presencia de absorción en el pigmento o la matriz, por el tipo de sustrato o por causa de espesores ópticos bajos. En la Fig. 5.6 se muestra una gráfica en la que se calcularon las razones entre las reflectancias integradas  $R_Y$  sobre negro calculadas con la TKM y con la TNF en función de  $\sigma_a / \sigma_s$  para películas con distintos espesores ópticos. La reflectancia integrada  $R_Y$  está definida de manera que toma en cuenta la sensibilidad espectral del ojo  $Y_\lambda$  en el visible, así como la iluminación  $D_\lambda$ :

$$R_Y = \frac{\int R_0(\lambda) Y_\lambda D_\lambda d\lambda}{\int Y_\lambda D_\lambda d\lambda}, \quad (5.1)$$

en donde la integral de  $\lambda$  se evalúa dentro de los límites del espectro correspondientes al visible y  $R_0$  es, como antes, el espectro de reflectancia difusa sobre una superficie negra perfecta.



**Figura 5.6**

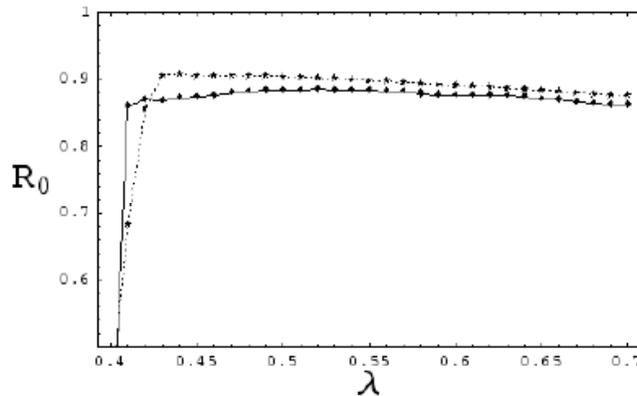
Comparación de la TKM y la TNF para películas pigmentadas blancas sobre sustrato negro para diferentes valores de  $K/S$  así como para distintos espesores ópticos.

La línea que corresponde a un espesor óptico de 50, muestra una coincidencia prácticamente perfecta entre la predicción de la reflectancia integrada con la TKM y la TNF para absorciones hasta  $\sigma_a/\sigma_s \sim 10^{-3}$  y menores. Cuando el espesor óptico es menor, existe una diferencia en las reflectancias incluso para absorciones muy bajas o nulas, aunque la discrepancia es más significativa para espesores ópticos de 5 o menos. Evidentemente, la TKM es tan buena como la TNF cuando el espesor óptico es lo suficientemente grande y la absorción es pequeña.

Para aclarar el significado de esto en pinturas reales conviene hacer unos cálculos sencillos. El espesor óptico está dado por  $\tau = (f/V_p) \sigma_t h$  y  $\sigma_t/V_p \sim 10$  para partículas esféricas del tamaño de las del pigmento  $TiO_2$ , por lo que en una película con el 20% de PVC, sólo se necesita tener  $25 \mu m$  para conseguir un espesor óptico de 50. Sin embargo, para conseguir el mismo espesor óptico con una pintura de 10% de PVC se necesitan al menos  $50 \mu m$ . Con menos concentración de pigmento, la TKM sólo puede modelar bien un polímero pigmentado si se tienen espesores de película muy grandes. En cuanto a la absorción, un valor de  $\sigma_a/\sigma_s \sim 10^{-3}$  o menos es lo que se necesita para poder usar la TKM con la misma confianza con la que se puede usar la TNF.

Para terminar esta sección es útil ver lo que pueden hacer las TNF y TKM para predecir las reflectancias de pinturas blancas una vez que se han hecho todos los refinamientos que hemos introducido en ambos modelos y que no deberían diferir significativamente, según el análisis de esta sección. La

Fig. 5.7 muestra un resultado típico de la comparación entre la TKM o la TNF con el experimento. Para la simulación se usó un sustrato negro para una película de  $93 \mu\text{m}$  y un PVC de 20% y con las fórmulas para una geometría de esfera integradora  $d/8^\circ\text{:se}$ . La diferencia con las comparaciones teoría-experimento que se han mostrado hasta ahora (ver Fig. 2.9) es que para simular este espectro de reflectancia se ha utilizado el valor de  $k_m$  que se obtuvo en la inversión con el gra-diente proyectado de la Sec. 4.1.



**Figura 5.7**

Comparación de la teoría con el experimento para el espectro de reflectancia difusa  $R_0$  de una película pigmentada con  $\text{TiO}_2$  sobre sustrato negro. La medición se hizo en una película de  $93 \mu\text{m}$  de espesor a un PVC del 20% y en un espectrofotómetro de esfera integradora con geometría  $d/8^\circ\text{:se}$ . La curva continua corresponde a la TNF y a la TKM (indistinguibles) y la punteada a las mediciones experimentales.

La predicción teórica es muy buena, especialmente en la sección del espectro a la derecha de  $0.5 \mu\text{m}$  en donde no hay diferencias mayores al 3% entre teoría y experimento. Por otro lado las curvas generadas por la TKM y la TNF son indistinguibles para las condiciones de cálculo mostradas en la Fig. 5.7. Resultados muy similares se obtienen cuando el sustrato es blanco. Esta evidencia es consistente con algo que se ha afirmado aquí con anterioridad: para obtener una predicción teórica de la reflectancia difusa, cuantitativamente útil, es necesario determinar con precisión los índices de refracción tanto del pigmento como de la matriz de los recubrimientos pigmentados.

La única manera de corregir la forma y posición de la meseta del lado izquierdo de la curva es que el índice de refracción del  $\text{TiO}_2$  que se está usando en las pinturas difiere del que se reporta en la literatura, tal vez por impurezas del cristal o en el recubrimiento que sabemos tiene el pigmento comercial. Respecto al lado derecho del espectro, en donde se presenta una disminución gradual, la absorción de la matriz o alguna pequeña absorción del propio pigmento probablemente son los responsables. La medición experimental de los índices de refracción del pigmento, que por cierto no son sencillas, dirá la última palabra.

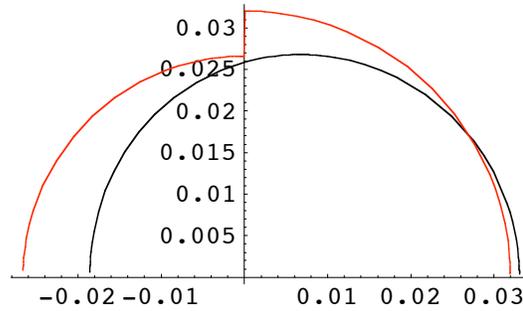
Cabe mencionar que la medición del índice de refracción de pigmentos es un problema abierto. La dificultad reside, para pigmentos muy poco absorbentes como el dióxido de titanio, en que es necesario determinarlos con gran precisión y sabemos que deben ser del orden de  $10^{-6}$ . Además, el hecho de que este tipo de pigmentos inorgánicos normalmente esparcen fuertemente la luz, hace que en algunas técnicas sea difícil distinguir la extinción por esparcimiento de la extinción por absorción.

A manera de comentario final en esta sección, diremos que es posible comparar (y se hizo) la TKM con la TNF y con el experimento, pero como la Fig. 5.6 muestra, no hay una diferencia sustancial entre las dos predicciones teóricas, ni siquiera para espesores ópticos tan bajos como 5. Seguramente la superioridad de la TNF se haría evidente para espesores ópticos menores a éste, pero ya no son de importancia práctica porque este tipo de películas ya no tienen cubriente alguno. En la siguiente sección se muestra un análisis preliminar del problema en donde la TNF podría mostrar claramente su superioridad: el color.

### ■ 5.1.3. La TNF y la TKM aplicadas a películas pigmentadas de color.

En esta sección se describe un análisis sobre lo inadecuado de la TKM para describir una pintura de color, desde un punto de vista cuantitativo. El estudio se hizo para películas de VB1 pigmentadas con  $Fe_2O_3$  (rojo) utilizando el índice de refracción reportado en la literatura [5]. La relevancia de este tipo de análisis en color es que actualmente la industria de pinturas utiliza comercialmente la TKM como base para la tecnología instrumental de igualación de color [6].

Del análisis de la Sec. 5.1.2 se puede argumentar que en películas de color la TKM *tiene* que ser necesariamente inadecuada, simplemente porque en el caso de color la absorción no es despreciable, al menos en un cierto intervalo de longitudes de onda. Adicionalmente, de la discusión de la TKM en la Sec. 3.2.5 se concluyó que la suposición de cuasi-isotropía discontinua por hemisferios no podía sostenerse en presencia de absorción significativa. En la Fig. 5.8 se muestra la distribución angular de la intensidad que predice la TKM cuando la parte imaginaria del índice de refracción es apreciable. El cálculo se hizo para la parte central de una película de  $25 \mu\text{m}$  de espesor y con un índice de refracción de partícula  $n_p = 2.771 + i0.7545$  que corresponde al del  $Fe_2O_3$  a una longitud de onda de 448 nm.

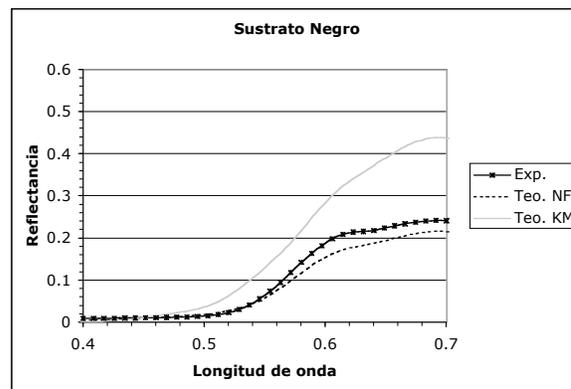


**Figura 5.8**

Diagrama angular de las intensidades  $I_+$  (derecha) e  $I_-$  (izquierda) que resultan de la ETR más la suposición de isotropía de  $I_+$  e  $I_-$ . La radiación incidente viene de la izquierda y el cálculo se hizo a la mitad de la película. La línea continua en negro representa el cálculo de la distribución angular de intensidad usando la solución de N flujos para las mismas condiciones que el cálculo de la TKM.

Puede observarse que la anisotropía entre ambos hemisferios es ya muy marcada (línea en rojo) y la discontinuidad claramente afísica, así que uno esperaría que cuantitativamente la utilidad de la TKM en color fuera limitada. En negro, en la misma Fig. 5.8, se muestra el resultado del cálculo con la TNF a manera de referencia. En este caso y a diferencia de lo que sucede en películas blancas (ver Fig.3.10) el cálculo con dos flujos es una mala aproximación al de N flujos.

Aparentemente, la aproximación de la TKM e incluso la de la AD limitan su uso a absorciones bajas ya que la absorción impide que la suposición de cuasi-isotropía se pueda cumplir. Entonces, para tener predicciones cuantitativamente útiles en color es necesario usar teorías que no tengan esta limitación, como la TNF.



**Figura 5.9**

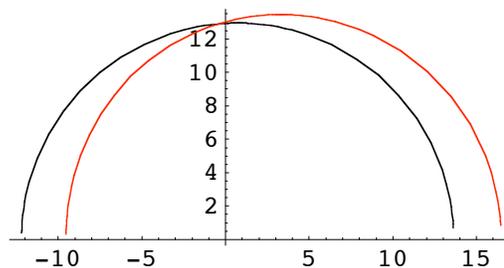
Espectro de reflectancia para una película pigmentada roja con  $Fe_2O_3$  a un PVC de 5%. La reflectancia experimental no cambia para películas de más de  $25 \mu m$  ya que se obtiene cubriente total a partir de este espesor.

En la Fig. 5.9 se presenta la medición experimental de la reflectancia en una película pigmentada con  $Fe_2O_3$  al 5% de PVC y a un espesor de  $25 \mu m$ , así como los resultados de las predicciones de los modelos modificados de la TKM y de la TNF generados con una distribución de tamaño monodis-

persa con radio  $a=0.15 \mu\text{m}$  obtenida de las especificaciones del fabricante del pigmento (Bayer). Claramente, la reflectancia generada con la TKM es inadecuada y sobreestima la reflectancia real en casi un 100% en la zona del rojo, además de que la pendiente de la curva es muy diferente a la experimental en casi todo el espectro. Aparte de la forma general de la curva, la TKM no parece útil para describir cuantitativamente la reflectancia de este color.

A pesar de haberse generado con una distribución monodispersa de partículas y con un índice de refracción genérico para el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , la predicción de la TNF es bastante buena y hace patente la utilidad de un modelo más complejo que el de dos flujos para modelar recubrimientos de color. Es evidente también que para lograr una mayor confianza y precisión en el análisis es indispensable una caracterización cuidadosa del índice de refracción del pigmento, así como de su distribución de tamaños.

La Fig. 5.10 muestra un cálculo, utilizando TNF, de las distribuciones angulares de flujo radiativo para el caso de pigmento de  $\text{TiO}_2$  (sobre sustrato negro) y de pigmento de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sobre un sustrato negro a la misma longitud de onda de 448 nm y con un tamaño igual. En ambos casos el tamaño del pigmento es de  $0.15 \mu\text{m}$  de radio y el cálculo se hizo a una profundidad igual a la mitad del espesor, el cual se tomó igual a  $50 \mu\text{m}$ . Los índices de refracción que se usaron en cada caso son los que corresponden a cada pigmento a 448 nm (ver pie de Fig. 5.10).

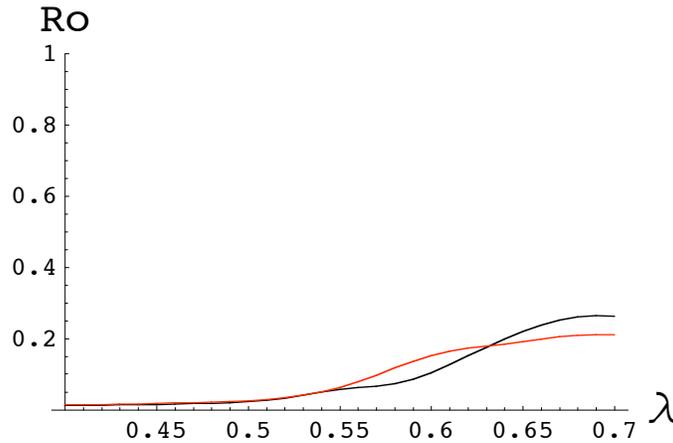


**Figura 5.10**

Cálculo de las distribuciones angulares de flujo radiativo para el caso de pigmento de  $\text{TiO}_2$  (en negro) y de pigmento de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a la misma longitud de onda de 448 nm y con un tamaño igual. En ambos casos el tamaño del pigmento es de  $0.15 \mu\text{m}$  de radio y el cálculo se hizo a la mitad dentro de una película con espesor de  $50 \mu\text{m}$ . Los índices de refracción que se usaron fueron, para el  $\text{TiO}_2$ ,  $2.771 + i 0.0$  y  $2.771 + i 0.7545$  para el caso del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Como era de esperarse según la discusión en este capítulo, la absorción promueve una asimetría en el patrón angular aún a la mitad de una película muy gruesa. El caso del esparcimiento múltiple en presencia de color presenta cambios interesantes respecto al caso del blanco. Por ejemplo, los parámetros a los que es sensible la reflectancia se modifican. En blanco se mostró que cambios significativos en el tamaño del pigmento no producían grandes efectos en la reflectancia difusa, al menos comparados con pequeños cambios en la absorción de la matriz. En el caso de películas de

color, la Fig. 5.11 muestra que la reflectancia difusa es muy sensible a cambios en el tamaño de las partículas de pigmento. El cálculo de estas gráficas se hizo con la TNF usando el índice de refracción del óxido de hierro de la literatura [5] para una película con 10% de concentración de pigmento y a un espesor de  $50 \mu\text{m}$  que era suficiente para producir cubriente total. Los detalles de la resina usada y los tamaños de pigmento usados se describen en la leyenda de la Fig. 5.11.



**Figura 5.11**

Espectro de reflectancia difusa para una película pigmentada roja con  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a un PVC de 10% y un espesor de  $50 \mu\text{m}$ . El tamaño medio de la curva en rojo es  $0.11 \mu\text{m}$  y el de la negra  $0.13 \mu\text{m}$ . La resina se supuso con un índice de refracción correspondiente a VB1 y el pigmento tiene el espectro de índice de refracción obtenido de la literatura y mostrado en el Apéndice de la Sec. 5.3.

La línea en rojo corresponde a una distribución de tamaños de  $a_0=0.11$  y  $\sigma_0=1.35$ , mientras que la negra corresponde a  $a_0=0.13$  y  $\sigma_0=1.50$ . Estas distribuciones son las mismas que usamos en la Sec. 4.3 para mostrar que la reflectancia difusa de las películas pigmentadas blancas no es muy sensible a cambios en la distribución de tamaños. Nuevamente, la absorción relativamente alta en algunas longitudes de onda del pigmento de color altera radicalmente el comportamiento del sistema.

Desde el punto de vista práctico lo anterior es muy importante porque significa que en el caso de los pigmentos de color, es crítico el estado de dispersión del pigmento para controlar la tonalidad de la pintura resultante. De la Fig. 5.11 parece evidente que una pintura de color necesita mucho más control en la molienda del pigmento, así como en el control de los espectros de absorción de los distintos lotes de pigmento entregados por el proveedor, porque de lo contrario, al final del proceso de producción es posible que no se obtengan los mismos tonos de pintura.

El estudio en color se limitó en este trabajo a un único color debido principalmente a que el índice de refracción del pigmento de este color en todo el espectro visible era el único disponible y confiable con la precisión requerida. Como resultado de este trabajo se están desarrollando técnicas para medir estos índices para cualquier pigmento de color que se publicarán en el futuro.

---

## 5.2. Conclusiones.

Las pinturas son sistemas en los cuales los componentes interactúan de manera muy compleja. Durante el desarrollo de este trabajo se hizo evidente que esta interacción es radicalmente diferente cuando la concentración o el tipo de pigmento, su distribución de tamaño o la presencia de absorción en la resina cambia.

En el caso de las películas pigmentadas blancas, una absorción muy pequeña en el vehículo o resina es suficiente para cambiar de manera drástica la apariencia de una película mientras que la distribución de tamaño, la reflectancia interna, la forma geométrica del pigmento o el grado de aglomeración del mismo, son significativamente poco relevantes a concentraciones volumétricas medias o altas (arriba del 5%). No obstante, a concentraciones volumétricas relativamente bajas la interacción es diferente haciendo la reflectancia difusa muy sensible a la forma, grado de aglomeración y forma del pigmento. Así mismo, cuando el pigmento presenta absorción significativa, como es el caso de los pigmentos de color, la interacción es tal que la reflectancia difusa es muy sensible a la forma, grado de aglomeración y concentración de pigmento.

Además de las mediciones experimentales en las que se basan estas afirmaciones, en el presente trabajo se diseñaron herramientas teóricas fundamentadas en la teoría de transporte radiativo para explicar cualitativa y cuantitativamente los mismos. Se concluyó que modelos simples como el de la TKM y la teoría de Mie son más que suficientes para la predicción precisa de la reflectancia difusa de películas pigmentadas blancas, ya que en este tipo de sistemas las suposiciones de la TKM se cumplen casi exactamente y además el sistema es insensible, en las concentraciones típicas de una pintura comercial, a detalles como la forma o el grado de aglomeración del pigmento a pesar de que estos detalles cambien de manera significativa las secciones eficaces de esparcimiento.

Incluso con estas teorías tan simples fue posible dejar en claro que la absorción de la resina en la que se embeben los pigmentos blancos es crítica y que valores de la parte imaginaria tan pequeños como  $10^{-6}$  son suficientes para afectar la reflectancia de la película alrededor del 10%. Esta sensibilidad a la absorción dejó claro que determinar de manera precisa los índices de refracción de resinas y pigmentos era esencial. Para el caso de las resinas se desarrolló en esta tesis una técnica nueva basada en ATIR para medir los índices de refracción de las resinas más comunes usadas en pinturas. Para el caso de los pigmentos, en especial el  $\text{TiO}_2$ , actualmente se están desarrollando métodos de determinación que no alcanzaron lugar en esta tesis.

En general las teorías de transferencia radiativa resultan no sólo útiles sino hasta precisas si se sabe con exactitud el origen y alcance de sus limitaciones. En este trabajo se espera haber contribuido para este propósito. Por ejemplo, se mostró que la teoría de Kubelka-Munk (TKM) y la aproximación de difusión (AD), ambas pueden predecir de manera precisa la reflectancia difusa de películas pigmentadas blancas a concentraciones altas y medias, debido a que en estos sistemas el esparcimiento domina sobre la absorción lo suficiente como para que la suposición de anisotropía ligera requerida por ambas teorías se cumpla. Por otro lado, también se mostró que si la absorción aumenta lo suficiente respecto al esparcimiento, ya sea porque se use una matriz que absorba más, se agregue algo en la película que absorba significativamente (como una carga u otro pigmento) o simplemente se use un pigmento de color (que necesariamente absorbe mucho al menos en algunas longitudes de onda) estas teorías fallan ya que todo esto afecta la manera en que se esparce la radiación, provocando anisotropías que ninguna de las teorías antes mencionadas puede reproducir.

En el caso de la AD la limitación consiste en que la anisotropía que puede reproducir esta teoría está limitada a primer orden en uno de los parámetros de la teoría y es incapaz de reproducir las anisotropías en el esparcimiento que la absorción o un espesor pequeño pueden producir. En el caso de la TKM la limitación probablemente es más grave ya que aunque en principio la teoría puede reproducir anisotropías grandes cuando algo genera gran anisotropía, esto lo hace a expensas de crear una creciente discontinuidad entre los flujos de hemisferios complementarios, situación claramente afísica.

Un resultado importante del análisis de sensibilidad de la reflectancia a diversos factores en las películas pigmentadas blancas, es que es posible afectar de manera muy importante, bajo ciertas condiciones, la capacidad de esparcimiento por unidad de volumen de una película sin afectar significativamente la reflectancia difusa de la misma. Esto implicaba que cosas como la aglomeración del pigmento o el "dependent scattering" que tanto se tratan de evitar en la manufactura de pinturas, no son factores críticos. Y no es que no afecten la capacidad de esparcimiento de un volumen de película, simplemente en las concentraciones que deben usarse para elaborar una pintura de calidad hacen que la reflectancia sea insensible a muchos factores con la excepción de la absorción del vehículo o matriz. Curiosamente, los textos de tecnología de pinturas y hasta la literatura especializada llama a evitar a toda costa la formación de aglomerados de pigmentos, mientras ignora a la pequeña pero relevante absorción siempre presente en el vehículo o resina. Los experimentos diseñados y realizados en esta tesis con aglomerados y concentraciones que involucran dependent scattering muestran que esto es incorrecto como en este trabajo se afirma.

La teoría de N flujos (TNF) mostró su verdadera utilidad en color, ya que como no tiene una limitación en la cantidad de anisotropía que puede manejar, no presenta los problemas de la AD o la TKM. Se mostró con ella que a diferencia de las blancas, las películas pigmentadas en color son muy sensibles a cambios en la eficiencia de esparcimiento de un volumen de película, como el tamaño o la forma del pigmento, el grado de aglomeración del mismo etc. Esto explica, muy probablemente, por qué la fabricación de color en plantas de pintura adolece comúnmente de problemas de reproducibilidad. El conocimiento preciso de cuán sensibles son los colores a diferentes parámetros y por qué, sin duda será de utilidad para corregir este tipo de problemas. No obstante, también podría indicar que un conocimiento preciso de la dispersión de aglomerados o de partículas de formas geométricas diversas es necesario para tratar de manera cuantitativamente precisa las películas de color.

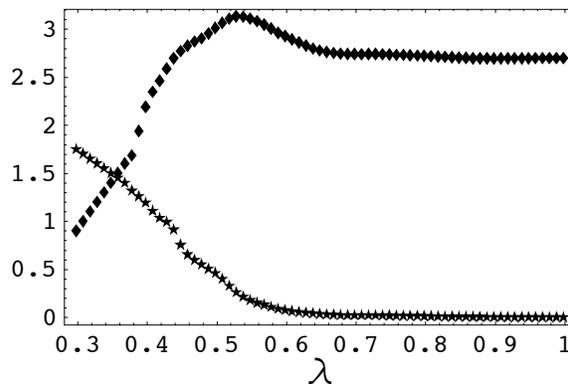
Vale la pena mencionar también que la industria de pinturas actualmente usa equipos muy sofisticados para poder ofrecer igualación automatizada de color. Curiosamente, a pesar de la sofisticación tecnológica involucrada en esto, hasta donde sabemos sigue utilizando como modelo base para la igualación de color, la TKM. ¡¿?! Esto es por supuesto material para investigación en el futuro cercano.

A pesar de que el modelado de las pinturas demostró ser adecuado con el tratamiento radiativo en este trabajo, es importante estar conciente de que se requiere más investigación para resolver de manera satisfactoria un conjunto de problemas conceptuales importantes. Por ejemplo, sigue abierta la cuestión de si tiene más sentido usar un índice de refracción efectivo o el de la matriz al fijar las condiciones de frontera en cualquiera de los modelos. A pesar de que la reflectancia difusa no parece ser muy sensible a esto, es válido preguntarse qué se acerca más a lo que realmente "ve" la luz al interactuar con la frontera de la película. Lo mismo aplica en la frontera no iluminada. En esta tesis casi siempre usamos un fondo negro para la película porque simplificaba el tratamiento. Pero en el caso de la frontera con un sustrato arbitrario en color y textura física, es claro que se presentan problemas únicos ya que la reflexión aquí no puede ni medirse. Otro problema conceptual que queda en el tintero, es el de si a altas concentraciones de esparcidos puede pensarse en elementos de volumen que se comportan de manera independiente a los que lo rodean. Aunque esto es cierto en el caso diluído, a concentraciones mayores esto no puede ser cierto en general. Numéricamente el cálculo coincide bastante bien con el experimento, pero conceptualmente no tiene sentido que cada elemento de volumen no se vea influido por la presencia de los elementos de volumen adyacentes. Es probable que eso únicamente pueda ser entendido en el contexto de una teoría que contemple fases y no nada más las intensidades como se hizo aquí.

---

### 5.3. Apéndice. Índice de refracción del óxido de hierro.

El óxido de hierro es un material bastante común para producir pigmentos rojos, verdes y amarillos. En la literatura [5] se encuentra reportado para el rojo, el índice de refracción que se muestra en la Fig.5.12.



**Figura 5.12**

Espectro del índice de refracción complejo del óxido de hierro según [5]. La curva en rombos corresponde a la parte real y la de asteriscos corresponde a la parte imaginaria.

---

### 5.4. Referencias

- [1] Johnson J. A., Heidenreich J.J., Mantz R. A., "A multiple-scattering model analysis of zinc oxide pigment for spacecraft thermal control coatings", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 47, pp. 432-442, 2003.
- [2] Vargas E. W., "Optimization of the diffuse reflectance of pigmented coatings taking into account multiple scattering" *Journal of Applied Physics*, Vol. 88, 7, p. 4079, (2000).
- [3] Evans K. F. , "The spherical harmonics discrete ordinate method for three-dimensional atmospheric radiative transfer", *Journal of the atmospheric sciences*, Vol. 55, pp. 429-446, 1998.
- [4] Göbel G., Kuhn J., "Dependent scattering effects in latex-sphere suspensions and scattering powders", *Waves in random media* 5, p. 413-426, 1995.
- [5] Palik E.D., "Handbook of optical constants of solids", Academic Press, 1985.
- [6] Berns R. S., "Billmeyer and Saltzman principles of color technology", 3rd. ed., John Wiley & Sons, 2000.