



Correlación de propiedades macroscópicas de la reflectancia difusa para resinas heterogéneas (TiO_2) con sus propiedades ópticas.

Versión definitiva. Incluye cambios sugeridos por revisores.



Maestría en Ciencias (Óptica)

Estudiante: Luis Adrián Padilla Salas

Asesor: Rafael Espinosa Luna

Enero de 2015
León, Guanajuato, México

*Dedicado a
mi familia*

Agradecimientos

A mi asesor el Dr. Rafael Espinosa Luna, por permitirme ser parte de su grupo de trabajo y por su valiosa guía en el desarrollo de esta tesis.

Al Conacyt por otorgarme el apoyo económico para realizar mis estudios de Maestría.

A la Fese y al grupo Comex por patrocinar este proyecto de tesis de Maestría y contribuir con la formación de nuevos recursos humanos con un perfil deseable para la industria.

A mi enlace industrial el Dr. Alberto Olivares Lecona por compartir parte de su conocimiento y experiencia dentro del Centro de Investigaciones en Polímeros del grupo Comex.

Resumen

La teoría de Kubelka-Munk proporciona un modelo simplificado de la propagación de luz en un medio, considerando el material bajo estudio como un medio efectivo en el cual existen únicamente dos flujos luminosos que son absorbidos y esparcidos simultáneamente. Debido a la sencillez matemática de esta teoría, resulta ideal para el estudio de sistemas complejos tales como las pinturas y los recubrimientos para techos que son casi imposibles de estudiar mediante teorías de esparcimiento rigurosas como la de Mie ó Rayleigh. Para modelar un material con dicha teoría hace falta conocer los coeficientes de esparcimiento y absorción del medio, los cuales se pueden calcular a partir de las propiedades macroscópicas del material tales como la transmitancia, la reflectancia difusa y la especular. En este trabajo de tesis, se implementa una técnica basada en esferas integradoras para estudiar los flujos luminosos reflejados y transmitidos por algunos recubrimientos para techo y con esa información se obtienen los coeficientes de esparcimiento y absorción de la teoría de Kubelka-Munk (con luz a una longitud de onda de 632.8 nm), sus índices de refracción complejos mediante espectroelipsometría (en un rango de 250 nm - 1100 nm) y también se obtiene la distribución de intensidad luminosa como función del ángulo de esparcimiento.

Índice general

1. Introducción	1
2. Marco teórico	3
2.1. Luz y materia	3
2.1.1. Reflexión y refracción	3
2.1.2. Absorción	7
2.1.3. Esparcimiento	8
2.2. Teoría de Kubelka-Munk	11
2.2.1. Las relaciones diferenciales fundamentales	11
2.2.2. El albedo de un recubrimiento de espesor infinito	13
2.2.3. El albedo de un recubrimiento de espesor finito	14
2.2.4. Pintura blanca ideal ($k = 0$)	15
2.2.5. Recubrimiento de esmalte ($s = 0$)	16
2.2.6. Poder cubriente	17
2.2.7. Criptómetro	17
2.2.8. Contraste de fondo	18
2.3. Coeficientes de Kubelka-Munk	20
2.4. Esfera integradora	22
2.5. Espectroelipsometría y el índice de refracción	27
2.6. Distribución angular del esparcimiento	29
3. Desarrollo y resultados	31
3.1. Desarrollo	32
3.2. Resultados	38
4. Conclusiones	51
Bibliografía	53

Capítulo 1

Introducción

El propósito de este trabajo de tesis es implementar una técnica para medir los flujos luminosos difusos reflejados y transmitidos por un recubrimiento arquitectónico. Con esta técnica es posible obtener el valor de la reflectancia difusa, la transmitancia difusa y la absorbancia del recubrimiento y entonces correlacionar esta información con la teoría de dos flujos o teoría de Kubelka-Munk.

Cuando se caracteriza una pintura en reflectancia y en transmitancia, es necesario ensayar diferentes muestras con varios espesores, ya que al aumentar el espesor cambian las propiedades ópticas del recubrimiento. Entonces, la importancia de asociar la reflectancia y la transmitancia con la teoría de Kubelka-Munk radica en que deja de ser necesario medir en el laboratorio las propiedades ópticas de diferentes muestras del mismo material a diferentes espesores, ya que únicamente es necesario determinar los coeficientes de absorción y esparcimiento una sola vez. Al conocer estos coeficientes, se pueden determinar las propiedades ópticas que tendrá el recubrimiento según el espesor deseado sin tener que gastar tiempo y recursos dentro de un laboratorio.

La técnica empleada para hacer el análisis de los flujos luminosos reflejados y transmitidos por los materiales estudiados, consiste en un sistema formado por esferas integradoras. Con ello, deja de ser necesario el uso de colorímetros especializados que comúnmente son muy costosos y que se emplean en la industria para determinar las reflectancias y coeficientes de Kubelka-Munk.

Adicionalmente, se obtienen los patrones de esparcimiento para los materiales estudiados. La técnica empleada para ello se conoce comúnmente como

ARS (*angle resolved scattering*) y proporciona la información necesaria para conocer la distribución de la luz esparcida por los materiales respecto a la normal a la superficie de la muestra. También se emplea la espectroelipsometría para determinar los índices de refracción complejos de los recubrimientos arquitectónicos empleados.

Capítulo 2

Marco teórico

2.1. Luz y materia

En este capítulo se estudiarán los efectos que experimenta la luz al propagarse en un medio material. En la Fig 2.1 se muestra una situación típica donde incide un haz luminoso sobre una rebanada de materia. En principio, existen tres efectos que pueden interferir con una propagación sin perturbaciones [1], los cuales se muestran en la Fig. 2.1:

- Reflexión y refracción,
- Absorción,
- Esparcimiento.

Solamente los fotones no reflejados, no absorbidos o esparcidos hacia adelante son transmitidos y contribuyen a la intensidad detectada fuera del material. Las pérdidas respecto a la dirección de propagación original entonces son debidas a absorción, reflexión y esparcimiento. Dependiendo del tipo de material y de la longitud de onda de la luz incidente se presentará de forma más dominante alguno de estos efectos.

2.1.1. Reflexión y refracción

La reflexión se presenta cuando la radiación electromagnética que incide sobre una superficie es reflejada por ésta. En general, una superficie reflejante es la frontera física entre dos materiales con diferentes índices de refracción. La

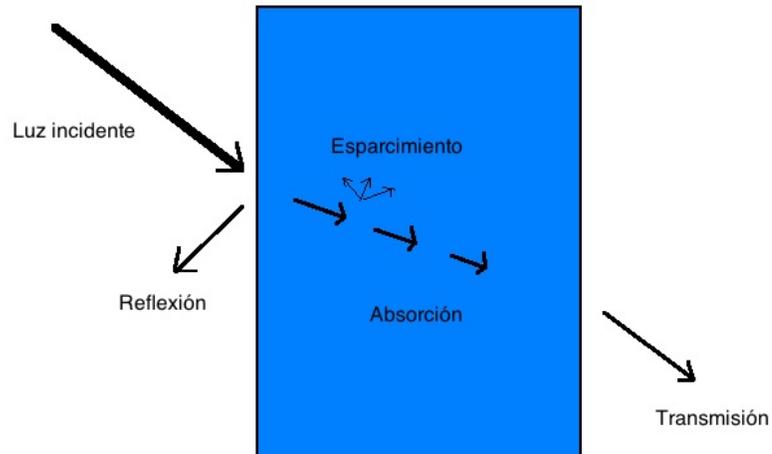


Figura 2.1: Geometría de la reflexión, refracción, absorción y esparcimiento.

ley de la reflexión requiere que el haz incidente, el reflejado y la normal a la superficie estén sobre un mismo plano, denominado plano de incidencia [2]. Esta ley establece que el ángulo de reflexión θ' es igual al ángulo de incidencia θ medido desde la normal a la superficie; es decir,

$$\theta' = \theta. \quad (2.1)$$

Aquí se ha asumido que la superficie es suave, con irregularidades muy pequeñas comparadas con la longitud de onda de la radiación incidente. A este tipo de reflexión también se le llama reflexión especular. En contraste, cuando la rugosidad de la superficie reflejante es comparable e incluso más grande que la longitud de onda de la radiación, ocurre la reflexión difusa. Entonces, muchos haces son reflejados en todas direcciones y entonces la Ec. (2.1) ya no es válida. La reflexión difusa es un efecto común en la mayoría de pinturas, ya que éstas no siempre están pulidas como espejos.

La refracción ocurre cuando la luz atraviesa una frontera que separa dos medios de diferente índice de refracción. Esta se origina por el cambio de velocidad de la onda luminosa, al pasar de un medio a otro. La relación que gobierna la refracción es llamada ley de Snell o ley de refracción y está dada

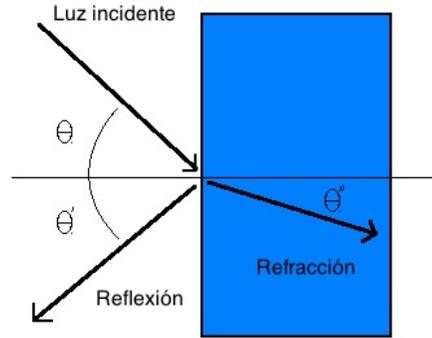


Figura 2.2: Geometría de la reflexión especular y refracción [3].

por

$$\frac{\text{sen } \theta}{\text{sen } \theta''} = \frac{v}{v'}, \quad (2.2)$$

donde θ'' es el ángulo de refracción, v y v' son las velocidades de la luz incidente y reflejada respectivamente.

Dado que los índices de refracción están dados como

$$n = \frac{c}{v}, \quad (2.3)$$

$$n' = \frac{c}{v'} \quad (2.4)$$

donde c denota la velocidad de la luz en el vacío, la ley de Snell toma la forma

$$n \text{ sen } \theta = n' \text{ sen } \theta''. \quad (2.5)$$

La reflectividad de una superficie es una medida de la cantidad de radiación reflejada respecto a la incidente. Se define como la razón de las ampli-

tudes del campo eléctrico reflejado y el campo eléctrico incidente. La reflectancia es la razón de las intensidades correspondientes y es igual al cuadrado de la reflectividad. Las relaciones para la reflectividad y transmitividad son comúnmente conocidas como leyes de Fresnel y dependen del ángulo de incidencia, la polarización de la luz incidente y los índices de refracción; están dadas por [3]

$$\frac{E'_s}{E_s} = -\frac{\text{sen}(\theta - \theta'')}{\text{sen}(\theta + \theta'')}, \quad (2.6)$$

$$\frac{E'_p}{E_p} = \frac{\tan(\theta - \theta'')}{\tan(\theta + \theta'')}, \quad (2.7)$$

$$\frac{E''_s}{E_s} = \frac{2 \text{sen} \theta'' \cos \theta}{\text{sen}(\theta + \theta'')}, \quad (2.8)$$

$$\frac{E''_p}{E_p} = \frac{2 \text{sen} \theta'' \cos \theta}{\text{sen}(\theta + \theta'') \cos(\theta - \theta'')}, \quad (2.9)$$

donde E , E' y E'' son las amplitudes del campo eléctrico incidente, reflejado y refractado, respectivamente. Los subíndices s y p denotan las direcciones de oscilación del campo eléctrico respecto al plano de incidencia. Con p indicando que la dirección de polarización es paralela al plano de incidencia y s la dirección perpendicular a dicho plano. Se podría esperar que la intensidad del haz refractado sea complementaria a la del haz reflejado de manera que la suma de ambas sea igual a la intensidad del haz incidente. Sin embargo, esto no es correcto, porque la intensidad se define como la potencia por unidad de área, y la sección transversal del haz refractado es diferente a la de los haces incidente y reflejado, excepto a incidencia normal. Es solo la energía total en estos haces la que se conserva. Las reflectancias en cada dirección de polarización son entonces:

$$R_s = \left(\frac{E'_s}{E_s} \right)^2, \quad (2.10)$$

$$R_p = \left(\frac{E'_p}{E_p} \right)^2. \quad (2.11)$$

Para el caso de incidencia normal, las ecuaciones (2.6) y (2.7) se indeterminan, pero la reflectancia aún puede ser evaluada de la siguiente manera.

Suponemos que θ y θ'' tienden a cero, así, la función tangente en (2.7) puede aproximarse a la función seno y se obtiene

$$R_p \simeq R_s = \frac{\text{sen}^2(\theta - \theta'')}{\text{sen}^2(\theta + \theta'')} = \left(\frac{\text{sen } \theta \cos \theta'' - \cos \theta \text{sen } \theta''}{\text{sen } \theta \cos \theta'' + \cos \theta \text{sen } \theta''} \right)^2. \quad (2.12)$$

2.1.2. Absorción

Durante la absorción, la intensidad de una onda electromagnética es atenuada al pasar por un medio. La absorbancia de un medio se define como la razón de las intensidades absorbida e incidente. Este fenómeno se debe a que una parte de la energía luminosa se convierte en calor o vibraciones amortiguadas de las moléculas que componen el medio absorbente y no debe confundirse con las atenuaciones debidas al esparcimiento en el material. Un medio transparente perfecto permite el paso de luz sin absorción alguna. En contraste, a un medio en el que la radiación incidente es atenuada casi totalmente se le llama opaco [4].

Se dice que una sustancia muestra absorción general de la luz si reduce la intensidad de todas las longitudes de onda del espectro considerado en una fracción similar. En el caso de luz visible, tal sustancia parecerá gris al ojo humano. La absorción selectiva, por otro lado, es la absorción de luz a ciertas longitudes de onda. Los objetos ó pinturas de color que vemos todos los días se aprecian de un color específico debido a que por su constitución absorben fuertemente algunas de las componentes de la luz blanca y las restantes las reflejan. Por ello nuestros ojos ven únicamente las componentes de la luz blanca reflejadas y nuestro cerebro las asocia con un color en particular. La habilidad de un medio para absorber radiación electromagnética depende de varios factores, principalmente de la constitución electrónica de sus átomos y moléculas y su orientación respecto al haz de luz incidente, la longitud de onda de la radiación, el espesor de la capa absorbente y otros parámetros tales como la temperatura ó concentración de los agentes absorbentes.

Con frecuencia se usan dos leyes para describir el efecto del espesor ó concentración sobre la absorción. Estas leyes son comúnmente conocidas como la ley de Lambert y la ley de Beer, las cuales se expresan de la siguiente forma [3]

$$I(z) = I_0 \exp(-\alpha z), \quad (2.13)$$

y la ley de Beer

$$I(z) = I_0 \exp(-k'\zeta z), \quad (2.14)$$

donde z denota la coordenada asociada al eje óptico o dirección de propagación, $I(z)$ es la intensidad a una distancia de propagación z , I_0 es la intensidad incidente, α es el coeficiente de absorción del medio, ζ es la concentración de agentes absorbentes y k' depende de otros parámetros internos diferentes a la concentración. Estas ecuaciones modelan como se reduce la intensidad específica de un haz luminoso conforme este se propaga en un material, el argumento de la exponencial es el causante de la atenuación de la intensidad y para el caso de la ley de Beer nos dice que un material con una concentración mayor de agentes absorbentes causará una atenuación mayor a la intensidad luminosa que se propaga dentro del propio medio. Dado que ambas leyes describen el mismo comportamiento de absorción, ellas son también conocidas como la ley de Lambert-Beer. De la ecuación (2.13) es fácil obtener

$$z = \frac{1}{\alpha} \ln \frac{I_0}{I(z)}. \quad (2.15)$$

Así z va como el inverso del coeficiente de absorción α y también se conoce como la longitud de absorción L . Este parámetro mide la distancia z a la cual la intensidad $I(z)$ decae a 1/e de su valor inicial I_0 .

2.1.3. Esparcimiento

Cuando se aplica radiación electromagnética a partículas cargadas ligadas elásticamente a un núcleo, las partículas son movidas por el campo eléctrico. Si la frecuencia de la onda luminosa es igual a la frecuencia de vibración natural de las partículas, éstas resuenan con el campo, causando así un aumento considerable en la absorción. El esparcimiento, por otro lado, tiene lugar a frecuencias que no corresponden con la frecuencia natural del sistema. La oscilación resultante es entonces una vibración forzada. En general, esta vibración tendrá la misma frecuencia y dirección que la fuerza eléctrica de la onda incidente. Su amplitud, sin embargo, será mucho menor que en el caso de resonancia. También, la fase de la vibración forzada difiere de la de la onda incidente, causando así que los fotones se ralenticen cuando penetran en un medio más denso. De esta forma, cuando la vibración forzada es de una frecuencia alta, los fotones reemitidos viajan a una velocidad menor que

los de una longitud de onda menor. Esta es la razón por la cual la luz azul viaja mas lento que la luz roja en un medio material y así el esparcimiento puede ser considerado como el origen de la dispersión (la dispersión es la dependencia del índice de refracción de un medio con la longitud de onda de la luz que se propaga en el).

Se debe distinguir entre el esparcimiento inelástico y elástico, dependiendo de si parte de la energía del fotón incidente es disipada durante el proceso de esparcimiento. Si los fotones esparcidos tienen la misma energía que los fotones incidentes se dice que el esparcimiento es de tipo elástico. El esparcimiento de Rayleigh es del tipo elástico. Su única restricción es que las partículas esparcidoras sean pequeñas comparadas con la longitud de onda de la radiación incidente. Dado que las partículas que constituyen un material están distribuidas de manera aleatoria en el medio (no es así en medios cristalinos), la luz esparcida llega a un punto del espacio con una colección arbitraria de fases; es decir, es luz incoherente y la intensidad resultante es la suma de los cuadrados de las amplitudes de cada una de las ondas luminosas esparcidas y es proporcional al inverso de la cuarta potencia de la longitud de onda y la sexta potencia del tamaño de las partículas constituyentes del medio. La intensidad de la luz esparcida por cualquiera de las partículas del medio que se suponen esféricas y de diámetro d e índice de refracción n , está dada por la siguiente relación [5]

$$I = I_0 \frac{1 + \cos^2 \theta}{2R^2} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \left(\frac{d}{2} \right)^6, \quad (2.16)$$

donde R es la distancia entre la partícula y el punto de observación, θ el ángulo de esparcimiento, λ es la longitud de onda de la luz incidente e I_0 es la intensidad de la luz incidente.

Cuando las partículas esparcidoras son comparables en tamaño con la longitud de onda incidente, ya no aplica el esparcimiento de Rayleigh sino el llamado esparcimiento de Mie [6]. El esparcimiento de Mie ocurre cuando la longitud de onda de la luz es comparable con el tamaño de las partículas que constituyen el medio de propagación. La teoría de Mie se obtiene resolviendo analíticamente las ecuaciones de Maxwell para una partícula esférica de tamaño comparable con la longitud de onda de la luz incidente y a diferencia del esparcimiento de Rayleigh que es isotrópico, el patrón de esparcimiento de Mie es anisotrópico y el esparcimiento hacia adelante o hacia atrás se ve aumentado según el tamaño de las partículas del medio material (ver Fig.

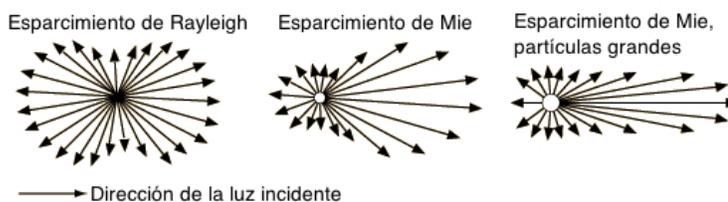


Figura 2.3: Patrones de esparcimiento de Rayleigh y Mie.

2.3). Una diferencia fundamental es que el esparcimiento de Rayleigh es muy selectivo y más intenso conforme se reduce la longitud de onda, en cambio el esparcimiento de Mie es homogéneo respecto a la longitud de onda. Un ejemplo de esparcimiento de Mie es el que se da en las nubes y en general los aerosoles. El ejemplo más común del esparcimiento de Rayleigh se presenta en nuestra atmósfera y como consecuencia de su selectividad percibimos que el cielo es azul y los ocasos rojizos.

La caracterización realizada en este trabajo de tesis, requiere de la determinación experimental de los coeficientes de absorción y esparcimiento para diferentes muestras de recubrimientos arquitectónicos compuestos, entre otros, por TiO_2 . El problema, desde el punto de vista teórico, aparece debido a que los impermeabilizantes y pinturas se componen además de la resina, de otros materiales que poseen formas geométricas aleatorias y concentraciones diversas y para cada uno de estos componentes el tamaño de las partículas y la absorción es diferente. Entonces el esparcimiento causado por el recubrimiento se deberá tanto al esparcimiento de Rayleigh como al de Mie, haciendo muy complicado el análisis de las muestras. En este tipo de sistemas, más que llegar a resultados exactos, importa conocer los resultados representativos o estadísticos.

Una forma de resolver este problema tan complejo es utilizar una teoría que trate al recubrimiento bajo estudio como un medio efectivo. Esto es posible ya que la descripción matemática de la absorción y el esparcimiento característicos de un material puede hacerse de dos formas diferentes: la teoría analítica ó la teoría de transporte. La primera forma implica resolver las ecuaciones de Maxwell y aunque en principio es la más rigurosa y fundamental, tiene una aplicabilidad muy limitada debido a la complejidad de las ecuaciones y la dificultad para obtener soluciones analíticas para el sistema en estudio. La teoría de transporte, por otro lado, trata directamente con el transporte de fotones a través de un medio absorbente y esparcidor sin tomar

en cuenta las ecuaciones de Maxwell ni la naturaleza microscópica del medio [7]. En particular existe un modelo muy útil desarrollado por Paul Kubelka y Franz Munk en 1931 [8], conocido como teoría de Kubelka-Munk que es un caso especial de la llamada teoría de varios flujos que en particular trata con dos de ellos, uno ascendente y otro descendente en la dirección normal a la superficie de la muestra en estudio.

2.2. Teoría de Kubelka-Munk

En 1931, Paul Kubelka y Franz Munk propusieron una teoría para modelar el efecto de un material absorbente y esparcidor sobre la luz incidente. Esta teoría se construye a partir de un modelo de dos flujos luminosos propagándose en direcciones hacia adelante y atrás. Posteriormente, algunos científicos refinaron la teoría y compararon con datos experimentales asociados a varios sistemas equiparables.

Debido a la importancia práctica de conocer y poder predecir cómo cambia el color de un sustrato con la aplicación de una capa de pintura y la cuestión de saber cuál es espesor necesario para oscurecer un sustrato, se habían hecho muchos estudios experimentales desde esa época. Pero hasta 1931 había muy pocos estudios teóricos al respecto. Para esos años ya se habían publicado estudios acerca del esparcimiento en vidrios opacos, pero a pesar del aparente grado de analogía, esos análisis no podían aplicarse al caso de capas de pintura de manera directa. Esto debido a que en esos cálculos solo consideraban la luz que pasaba a través del medio esparcidor y no contemplaban la luz que se propagaba hacia atrás debido al esparcimiento. En el artículo publicado por Kubelka y Munk en 1931, se mostró un primer intento por hacer un tratamiento teórico de la óptica de recubrimientos. Ellos derivaron ecuaciones que representan el comportamiento óptico de un recubrimiento a partir de una relación diferencial general de la distribución de luz dentro de la capa de pintura. Cabe señalar que su análisis es válido únicamente para recubrimientos mate (preferentemente blancos y grises) [8].

2.2.1. Las relaciones diferenciales fundamentales

Supongamos un recubrimiento plano, mate y acromático de espesor X iluminado por luz difusa. La luz incidente sobre la superficie del recubrimiento tiene una intensidad I y se propaga hacia el sustrato del recubrimiento (ver

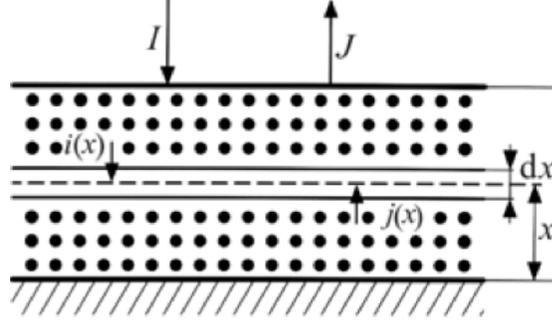


Figura 2.4: Esquema del sistema físico bajo estudio.

Fig. 2.4). De la superficie de la pintura se refleja una cantidad $J = HI$, donde H se conoce como el albedo o reflectancia difusa del recubrimiento. En un punto arbitrario x dentro del recubrimiento existe una intensidad i viajando en dirección hacia abajo y una intensidad j viajando hacia arriba debido al esparcimiento hacia atrás. Dentro de la muestra, una capa diferencial de espesor dx absorbe y esparce una cantidad $kdx + sdx$ del total de la luz que la atraviesa, donde k es el coeficiente de absorción y s es el coeficiente de esparcimiento. Así, las pérdidas por absorción y esparcimiento para el flujo hacia abajo son

$$(k + s)idx, \quad (2.17)$$

y de la misma manera, para el flujo en dirección contraria se tiene que las pérdidas son:

$$(k + s)jdx. \quad (2.18)$$

Si se considera que las pérdidas por esparcimiento del flujo hacia abajo contribuyen al flujo en dirección contraria y viceversa, tenemos que el cambio en las intensidades al atravesar una capa diferencial de material de espesor dx están dadas por:

$$-di = -(k + s)idx + sjdx, \quad (2.19)$$

$$dj = -(k + s)jdx + sidx, \quad (2.20)$$

donde el signo del primer término de la Ec. 2.19 es negativo debido a que la

dirección en que decrece el flujo i es negativa respecto al sentido positivo del marco de referencia con origen en el sustrato.

Para resolver el sistema, se dividen ambas ecuaciones entre i y j respectivamente y se suman

$$\frac{dj}{j} - \frac{di}{i} = d \ln \left(\frac{j}{i} \right) = -2(k+s)dx + \left(\frac{i}{j} + \frac{j}{i} \right) sdx, \quad (2.21)$$

definiendo $h = \frac{j}{i}$, se obtiene

$$d \ln(h) = \frac{dh}{h} = -2(k+s)dx + \left(\frac{1}{h} + h \right) sdx, \quad (2.22)$$

$$dh = \left[h^2 + 1 - 2h \left(\frac{k+s}{s} \right) \right] sdx. \quad (2.23)$$

La ecuación 2.23 se puede resolver por integración directa. Los límites de integración están dados por las características físicas del recubrimiento donde $0 \leq x \leq X$ y $H' \leq h \leq H$. Siendo H' el albedo del sustrato y H el albedo en la superficie del recubrimiento. Si se sustituye $a = \frac{k+s}{s}$ la integral a resolver toma la siguiente forma:

$$s \int_0^X dx = \int_{H'}^H \frac{dh}{h^2 - 2ah + 1}. \quad (2.24)$$

Después de expandir en fracciones parciales y tras un poco de álgebra, es fácil llegar a la solución general:

$$\ln \left[\frac{(H - a - \sqrt{a^2 - 1})(H' - a + \sqrt{a^2 - 1})}{(H - a + \sqrt{a^2 - 1})(H' - a - \sqrt{a^2 - 1})} \right] = 2sX \sqrt{a^2 - 1}. \quad (2.25)$$

2.2.2. El albedo de un recubrimiento de espesor infinito

El albedo H_∞ de un recubrimiento de espesor infinito, se puede encontrar fijando $X = \infty$ en la ecuación (2.25) y despejando H :

$$H_\infty = H(X = \infty) = a - \sqrt{a^2 - 1} = 1 + \frac{k}{s} - \sqrt{\frac{k^2}{s^2} + 2\frac{k}{s}}, \quad (2.26)$$

de manera que H_∞ es función únicamente de k/s . En la figura 2.5 se muestra el efecto de añadir un pigmento fuertemente coloreado a una pintura blanca

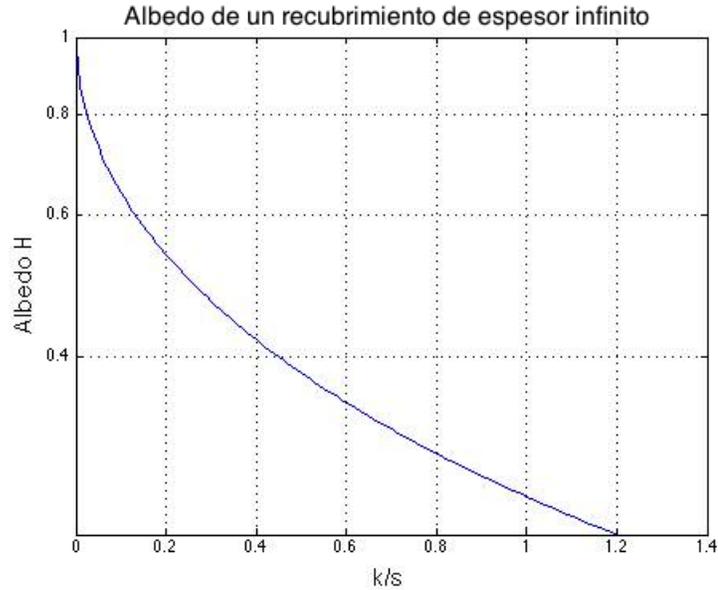


Figura 2.5: Albedo H de un recubrimiento de espesor infinito (k =absorción, s =esparcimiento).

o de color claro. La gráfica muestra que una pintura blanca pura es muy sensible a trazas mínimas de aditivos colorantes o impurezas ya que incrementos muy pequeños en el coeficiente de absorción k o pequeñas reducciones en el coeficiente de esparcimiento s causan un gran cambio en el albedo del material. La tendencia muestra que la sensibilidad disminuye en el rango del blanco técnico (el albedo de un blanco técnico es de $H = 0.8$) al gris luminoso ($H = 0.5$). Pero se incrementa muchas veces si se va del blanco técnico al blanco ideal, este es el motivo por el cual es muy complicado obtener superficies blancas que se aproximen al blanco ideal. La escala del albedo en la gráfica es logarítmica debido a que según la ley de Weber-Fechner la sensación fisiológica corresponde a una respuesta logarítmica.

2.2.3. El albedo de un recubrimiento de espesor finito

Partiendo de la solución de la capa infinita, es sencillo llegar a que

$$a = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{H_\infty} + H_\infty \right), \quad (2.27)$$

y además

$$\sqrt{a^2 - 1} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{H_\infty} - H_\infty \right). \quad (2.28)$$

Sustituyendo en la Ec.(2.25), se obtiene

$$\ln \left[\frac{(H - \frac{1}{H_\infty})(H' - H_\infty)}{(H' - \frac{1}{H_\infty})(H - H_\infty)} \right] = sX \left(\frac{1}{H_\infty} - H_\infty \right). \quad (2.29)$$

Después de un poco de álgebra es fácil llegar a

$$H = \frac{\frac{1}{H_\infty}(H' - H_\infty) - H_\infty(H' - \frac{1}{H_\infty})e^{sX(\frac{1}{H_\infty} - H_\infty)}}{(H' - H_\infty) - (H' - \frac{1}{H_\infty})e^{sX(\frac{1}{H_\infty} - H_\infty)}}, \quad (2.30)$$

que es la solución general para el albedo de un recubrimiento finito y acromático sobre un sustrato de albedo arbitrario. De la Ec. (2.30) se desprende que el recubrimiento está caracterizado por H_∞ y sX . La dependencia en s sólo aparece de manera implícita en la forma de la magnitud de H_∞ , que implica el hecho de que una pintura pueda ser adelgazada con un aglutinante hasta cierto límite, sin alterar el albedo del recubrimiento.

En el caso en que el recubrimiento se deposita sobre un sustrato negro ideal, se fija $H' = 0$ y la solución se simplifica a la siguiente expresión:

$$H = \frac{e^{sX(\frac{1}{H_\infty} - H_\infty)} - 1}{\frac{1}{H_\infty}e^{sX(\frac{1}{H_\infty} - H_\infty)} - H_\infty}. \quad (2.31)$$

La ecuación anterior es válida también para sustratos que se alejan del negro absoluto mientras H y H' difieran considerablemente. Obviamente el error será mucho menor si H' no se desvía fuertemente del negro absoluto y si H y H_∞ difieren muy poco (aproximadamente 1%).

2.2.4. Pintura blanca ideal ($k = 0$)

En el caso de pintura blanca ideal se tiene para el coeficiente de absorción $k = 0$ y también $H_\infty = 1$. No es posible tratar este caso con las ecuaciones (2.30) y (2.31), ya que $k = 0$ causa que las soluciones se indeterminen. Entonces partiendo de las relaciones diferenciales fundamentales (2.19) y (2.20) bajo la condición para k , el sistema a resolver es:

$$-di = -sidx + sjdx, \quad (2.32)$$

$$dj = -sjdx + sidx. \quad (2.33)$$

Para encontrar la solución se sigue el mismo procedimiento que en el caso general y, en el caso de la pintura blanca ideal, es:

$$H = \frac{(1 - H')sX + H'}{(1 - H')sX + 1}. \quad (2.34)$$

En el caso de tener un sustrato negro ideal ($H' = 0$) la solución queda

$$H = \frac{sX}{sX + 1}. \quad (2.35)$$

2.2.5. Recubrimiento de esmalte ($s = 0$)

El segundo caso límite es el de un recubrimiento de esmalte puro, en cuyo caso se tiene $s = 0$ (no hay esparcimiento). Nuevamente no es posible tratar este caso con las soluciones (2.14) y (2.15). Entonces, sustituyendo la condición para s en las relaciones diferenciales fundamentales (2.19) y (2.20) se obtiene

$$-di = -kidx, \quad (2.36)$$

$$dj = -kjdx. \quad (2.37)$$

La solución nuevamente se obtiene con el mismo proceso y queda

$$H = H'e^{-2kX}. \quad (2.38)$$

En particular, para un recubrimiento de espesor infinito se tiene

$$H_\infty = H'e^{-\infty} = 0. \quad (2.39)$$

Este último resultado es muy importante ya que implica que la única forma de generar una superficie absolutamente negra con un recubrimiento es mediante una capa de esmalte de espesor infinito. Una superficie negra es extraordinariamente sensible a partículas esparcidoras, por ello es incluso más complicado lograr un negro absoluto que un blanco ideal.

2.2.6. Poder cubriente

Se usan varias definiciones para el poder cubriente de pintura blanca y grises claros. Las que se considerarán principalmente en éste trabajo de tesis son: *El poder cubriente es la razón del área de un sustrato negro cubierto por una cantidad unitaria de pintura, si el recubrimiento no puede ser distinguido por el ojo*

1. *de una capa de espesor infinito hecha del mismo material,*
2. *de una capa gruesa del mismo material depositada sobre un sustrato blanco.*

El criptómetro de Pfund es un dispositivo para determinar el poder cubriente de una pintura y está basado en la definición 1. Todos los métodos de medición de poder cubriente en los cuales una superficie contrastante (como tableros de ajedrez) se hace desaparecer, están fundamentados en la definición 2.

La cantidad unitaria de pintura en estas definiciones puede ser el volumen unitario de pintura o el peso unitario de pigmento libre de aglutinante. Se usa la más conveniente según las circunstancias. Como en este tratamiento no se considera la composición de la pintura, el poder cubriente será calculado en base al volumen de pintura. Este tipo de expresión también tiene la ventaja de ser más simple, ya que el poder cubriente queda determinado directamente por el inverso del espesor del recubrimiento:

$$PC = \frac{A}{V_D} = \frac{A}{AX_D} = \frac{1}{X_D}, \quad (2.40)$$

donde A es el área cubierta, V_D es el volumen y X_D es el espesor del recubrimiento requerido para cubrir el sustrato.

2.2.7. Criptómetro

La definición 1 de poder cubriente que se mostró en la sección previa, aplica si el albedo del recubrimiento sobre un sustrato negro es indistinguible para el ojo respecto a un recubrimiento de espesor infinito. La siguiente relación debe de mantenerse, si H_D es el albedo del recubrimiento y S es el umbral del ojo:

$$\ln \frac{H_\infty}{H_D} = S. \quad (2.41)$$

Dado que S es muy pequeño comparado con 1, se puede reemplazar la expresión anterior por la siguiente, con suficiente precisión:

$$\frac{H_\infty - H_D}{H_D} = S. \quad (2.42)$$

Combinando (2.42) con (2.30), fijando $H = H_D$ y $X = X_D$, se obtiene la expresión para el poder cubriente

$$PC = \frac{s \left(\frac{1}{H_\infty} - H_\infty \right)}{\ln \left[\frac{1 - (1-S)H_\infty^2}{S} \right]}. \quad (2.43)$$

El poder cubriente para el caso de pintura blanca ideal ($H_\infty = 1$ y $k = 0$) se obtiene combinando (2.35) con (2.42):

$$PC = sS. \quad (2.44)$$

Para el segundo caso límite, que corresponde al esmalte puro ($s = 0$) se combinan las ecuaciones (2.38) con (2.42) y se llega a:

$$PC = \infty. \quad (2.45)$$

Este último resultado es paradójico y representa una deficiencia en la teoría. Entonces, es posible darse cuenta de que únicamente podemos usar la definición 1 de poder cubriente con pinturas blanca y grises claros. Otra limitante es el factor humano ya que estas relaciones dependen del umbral de sensibilidad del ojo, así, es casi imposible probar una pintura blanca ideal en el criptómetro; por ejemplo, un incremento de 50% en el umbral S , causado por simple fatiga ocular, puede resultar en un incremento igual en el poder cubriente resultante.

2.2.8. Contraste de fondo

Ahora se empleará la definición 2 para el poder cubriente. Según la definición 2 se requiere que la capa del recubrimiento X_D no se distinga sobre un sustrato blanco o negro. Así, si H_s denota el albedo sobre un sustrato negro,

H_w denota el albedo sobre un sustrato blanco y S de nuevo denota el umbral del ojo, entonces se tiene que el umbral está dado por:

$$\frac{H_w - H_s}{H_w} = S. \quad (2.46)$$

La desviación del sustrato negro de un negro absoluto puede ser ignorada, pero no la desviación del sustrato blanco de un blanco ideal. Si la ecuación del poder cubriente obtenida tiene un significado práctico, un sustrato blanco realizable de albedo $H_w < 1$ debe de poder ser tratado con ella.

Si sustituimos H_s de la ecuación (2.31) y H_w de la ecuación (2.30) en la ecuación (2.46) y resolvemos, se obtiene la siguiente expresión para el poder cubriente:

$$PC = \frac{s \left(\frac{1}{H_\infty} - H_\infty \right)}{\ln \left(\frac{AC+B+\sqrt{(AC+B)^2-4S^2A}}{2S} \right)}, \quad (2.47)$$

donde A , B , C están dados por las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} A &= \frac{H'_w - H_\infty}{H'_w - \frac{1}{H_\infty}}, \\ B &= 1 - (1 - S)H_\infty^2, \\ C &= 1 - (1 - S)\frac{1}{H_\infty^2}. \end{aligned} \quad (2.48)$$

Para el caso especial $H'_w = H_\infty$, A se vuelve cero, de manera que la expresión del poder cubriente se simplifica a la siguiente

$$PC = \frac{s \left(\frac{1}{H_\infty} - H_\infty \right)}{\ln \left(\frac{B}{S} \right)}, \quad (2.49)$$

que es exactamente la expresión encontrada para el poder cubriente con la definición 1 Ec. (2.27). Para obtener el poder cubriente de un recubrimiento blanco ideal, se combinan las ecuaciones (2.46) con (2.34) (H_w) y (2.35) (H_s) y resulta

$$PC = -\frac{2s(1 - H'_w)}{\sqrt{1 + 4\frac{H'_w - H_w'^2}{s} - 1}}. \quad (2.50)$$

Para el segundo caso límite, que corresponde al recubrimiento transparente, el contraste de fondo es la razón entre los albedos sobre el sustrato blanco y negro. Y se obtiene al combinar (2.38) con (2.46) de la siguiente manera:

$$\frac{H_s}{H_w} = \frac{H'_s e^{-2kX_D}}{H'_w e^{-2kX_D}} = \frac{H'_s}{H'_w}, \quad (2.51)$$

entonces el contraste de fondo no depende del espesor del recubrimiento y así el recubrimiento transparente no tiene poder cubriente. Con esto queda demostrado que la definición 2 de poder cubriente tiene la ventaja sobre la definición 1 en que puede ser usada para todo tipo de recubrimientos incluyendo los casos límite $k = 0$ y $s = 0$ sin incurrir en ninguna ambigüedad.

2.3. Coeficientes de Kubelka-Munk

Como se puede ver de las secciones anteriores, la teoría de Kubelka-Munk modela la propagación de la luz en un medio absorbente y esparcidor para determinar la reflectancia difusa en función de los coeficientes k y s de la teoría. Pero en este caso, se desconocen estos coeficientes y en el laboratorio lo que se puede medir es la intensidad de la luz reflejada por el material y a partir de las intensidades se pueden conocer las reflectancias y transmitancias en el medio. A esto se le conoce comúnmente como el problema inverso de Kubelka-Munk.

Existen varios métodos para la obtención de las propiedades ópticas de un material. Estos se enfocan en medir diferentes cantidades tales como las intensidades transmitidas, reflejadas y esparcidas. Afortunadamente se puede armar un arreglo compuesto de dos esferas integradoras que permite obtener toda la información necesaria de la muestra para determinar los coeficientes k y s de la teoría de Kubelka-Munk. Este arreglo tiene la ventaja de que permite realizar las mediciones de diferentes propiedades ópticas simultáneamente [9].

En la Fig 2.6 , los detectores están etiquetados como T_c para el flujo transmitido coherente, T_d para el flujo transmitido difuso y R_d para el flujo reflejado difuso. Al tener esta información es sencillo obtener las transmitancias y la reflectancia del material analizado, solo hay que tener en cuenta los

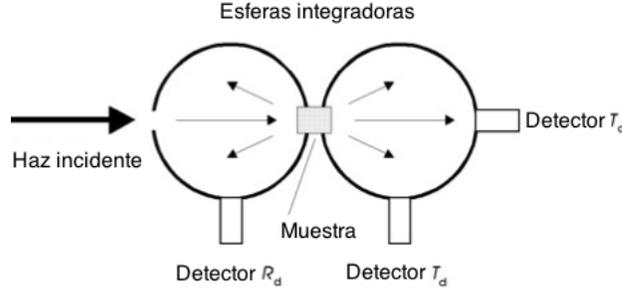


Figura 2.6: Arreglo de doble esfera integradora para la medición simultánea de los flujos luminosos reflejados y transmitidos por la muestra. Los detectores miden el flujo coherente transmitido T_c , el flujo difuso transmitido T_d y el flujo difuso reflejado R_d [3], [10].

efectos de las esferas integradoras sobre los flujos que mide cada uno de los detectores.

Para hacer una conexión de las transmitancias y reflectancias con los parámetros de la teoría de Kubelka-Munk se emplean las siguientes relaciones [10], [11]

$$R_d = \frac{\sinh(syD)}{x \cosh(syD) + y \sinh(syD)}, \quad (2.52)$$

$$T_d = \frac{y}{x \cosh(syD) + y \sinh(syD)}, \quad (2.53)$$

donde D es el espesor óptico de la muestra y s es el coeficiente de esparcimiento de la teoría de Kubelka-Munk. Los parámetros x y y están dados por

$$x = \frac{1 + R_d^2 - T_d^2}{2R_d}, \quad (2.54)$$

$$y = \sqrt{x^2 - 1}. \quad (2.55)$$

Así, con estas expresiones se puede llegar a que los coeficientes k y s están dados como:

$$s = \frac{1}{yD} \ln \left[\frac{1 - R_d(x - y)}{T_d} \right], \quad (2.56)$$

$$k = (x - 1)s. \quad (2.57)$$

2.4. Esfera integradora

Las esferas integradoras son dispositivos construidos con materiales que generan superficies Lambertianas [12]. Es decir, superficies que reflejan la luz de manera difusa y cuya distribución de intensidad de la luz reflejada obedece a la ley del coseno de Lambert, dada por la siguiente relación:

$$I_r(\theta) = I_0 \cos \theta, \quad (2.58)$$

donde I_r es la intensidad reflejada, I_0 es la intensidad incidente y θ es el ángulo medido desde la normal. En la Figura 2.7 se muestra la distribución de intensidad generada por una superficie Lambertiana.

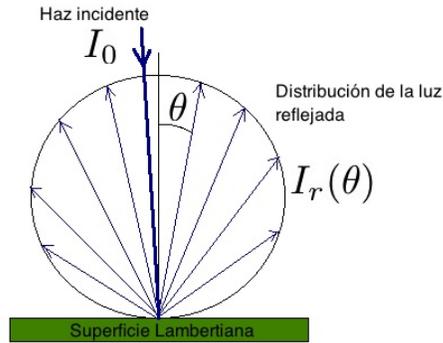


Figura 2.7: Patrón de luz reflejada por una superficie Lambertiana.

Bajo la suposición de que la esfera integradora posee paredes Lambertianas, se tiene que el flujo incidente a la esfera es reflejado múltiples veces y

entonces se distribuye homogéneamente en toda la superficie de la esfera (una esfera integradora ideal refleja en su totalidad; las de mayor calidad reflejan cerca del 99 % respecto al intervalo de longitudes de onda de diseño). Así, la irradiancia sobre cualquier elemento diferencial de superficie en la esfera será igual. La irradiancia se define como la razón del flujo luminoso entre el área iluminada por el mismo.

$$E = \frac{\Phi}{A}, \quad (2.59)$$

donde Φ es el flujo luminoso y su unidad es el Watt (W) y A es el área iluminada por el flujo luminoso y su unidad es el metro cuadrado (m^2). Por lo tanto, la irradiancia tiene unidades de potencia sobre unidad de superficie.

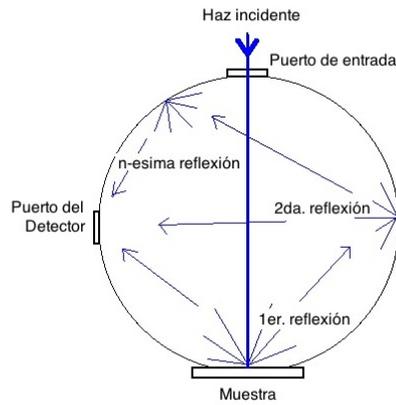


Figura 2.8: Múltiples reflexiones dentro de la esfera integradora.

Así pues, el flujo total contenido en la esfera integradora se puede calcular de manera muy sencilla ya que la irradiancia es homogénea, por lo que la irradiancia sobre un detector colocado en una de las aberturas de la esfera será igual a la irradiancia sobre toda la esfera integradora, entonces:

$$E_e = E_d = \frac{\Phi_d}{A_d}, \quad (2.60)$$

y así

$$\Phi_e = \Phi_d \frac{A_e}{A_d}, \quad (2.61)$$

donde Φ_e es el flujo contenido en la esfera, Φ_d es el flujo en el detector, A_e y A_d son las áreas de la esfera y el detector respectivamente.

El flujo contenido en la esfera será mayor que el flujo incidente, pero esto no significa que la energía no sea conservada. El flujo luminoso contenido es mayor debido a que el flujo incidente experimenta múltiples reflexiones dentro de la esfera, esto es más evidente si se realiza la suma de las contribuciones de cada reflexión, entonces, para la primera reflexión se tiene que el flujo reflejado es:

$$\Phi_1 = \Phi_i \rho (1 - f), \quad (2.62)$$

donde Φ_1 es el flujo luminoso reflejado en la primera reflexión, Φ_i es el flujo luminoso incidente, ρ es la reflectancia del material y f se conoce como la fracción de puertos y está dada como:

$$f = \frac{A_{pe} + A_{pd}}{A_e}. \quad (2.63)$$

Aquí A_{pe} es el área del puerto de entrada, A_{pd} el área del puerto del detector y A_e es el área de la esfera integradora. En la segunda reflexión el flujo reflejado es:

$$\Phi_2 = \Phi_i \rho^2 (1 - f)^2, \quad (2.64)$$

la tercera reflexión contribuye con

$$\Phi_3 = \Phi_i \rho^3 (1 - f)^3, \quad (2.65)$$

y así sucesivamente hasta la n -ésima reflexión, cuya contribución es

$$\Phi_n = \Phi_i \rho^n (1 - f)^n. \quad (2.66)$$

Sumando todas las contribuciones se obtiene que el flujo contenido en la esfera está dado por:

$$\begin{aligned} \Phi_e &= \Phi_i \rho (1 - f) + \Phi_i \rho^2 (1 - f)^2 + \dots + \Phi_i \rho^n (1 - f)^n \\ &= \Phi_i \rho (1 - f) [1 + \rho (1 - f) + \rho^2 (1 - f)^2 + \dots + \rho^{n-1} (1 - f)^{n-1}] \\ &= \Phi_i \rho (1 - f) \sum_{k=0}^{n-1} \rho^k (1 - f)^k. \end{aligned} \quad (2.67)$$

Como $\rho(1 - f) < 1$ la serie converge, y si el número de reflexiones n dentro de la esfera es grande, podemos aproximar a:

$$\Phi_e = \Phi_i \rho(1 - f) \sum_{k=0}^{n-1} \rho^k (1 - f^k) \quad (2.68)$$

$$\simeq \Phi_i \frac{\rho(1 - f)}{1 - \rho(1 - f)}. \quad (2.69)$$

Ahora, despejando la reflectancia en términos de los flujos se obtiene

$$\rho = \frac{1}{1 - f} \frac{\Phi_e / \Phi_i}{1 + \Phi_e / \Phi_i}. \quad (2.70)$$

Para el flujo que atraviesa la muestra hacia la segunda esfera integradora (ver Figura 2.6) tenemos

$$\Phi_{e2} = \Phi_t \frac{\rho(1 - f)}{1 - \rho(1 - f)}, \quad (2.71)$$

donde Φ_{e2} es el flujo luminoso contenido en la segunda esfera integradora, Φ_t es el flujo transmitido por la muestra y a diferencia del sistema de la primera esfera integradora, la reflectancia de la ecuación 2.71 será la del material de la esfera, ya que en la segunda esfera integradora la muestra actúa como la fuente de iluminación y no como la superficie reflejante.

Despejando el flujo transmitido de la ecuación anterior, se tiene

$$\Phi_t = \Phi_{e2} \frac{1 - \rho(1 - f)}{\rho(1 - f)}, \quad (2.72)$$

Asumiendo nuevamente que la irradiancia sobre cualquier punto sobre la segunda esfera integradora es igual, podemos escribir el flujo total contenido sobre la esfera como función del flujo sobre el detector montado sobre ella, es decir

$$\Phi_{e2} = \Phi_{d2} \frac{A_{e2}}{A_{d2}}, \quad (2.73)$$

Igualando 2.72 con 2.73 y tras un poco de álgebra se llega a

$$\Phi_t = \Phi_{d2} \frac{A_{e2} (1 - \rho(1 - f))}{A_{d2} \rho(1 - f)}. \quad (2.74)$$

Cuando algunos de los fotones que inciden en la muestra no son absorbidos o esparcidos por el medio, atraviesan la muestra y siguen la misma dirección de propagación que seguiría el haz incidente si se propagara libremente. Al flujo luminoso compuesto por estos fotones se le llama flujo transmitido coherente y lo representaremos con Φ_{tc} .

Con los flujos incidente, transmitido difuso y transmitido coherente es sencillo encontrar las transmitancias, las cuales quedarán determinados por las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} \tau_d &= \frac{\Phi_t}{\Phi_i}, \\ \tau_c &= \frac{\Phi_{tc}}{\Phi_i}, \end{aligned} \quad (2.75)$$

donde τ_d es transmitancia difusa y τ_c es la transmitancia coherente.

Conociendo la reflectancia y las transmitancias, es posible, mediante el argumento de conservación de la energía, conocer la absorbancia del medio. Así, la suma de los flujos transmitidos, reflejado y absorbido debe de ser igual al flujo incidente, es decir:

$$\Phi_i = \Phi_r + \Phi_t + \Phi_{tc} + \Phi_{abs}, \quad (2.76)$$

dividiendo todo entre Φ_i obtenemos:

$$1 = \rho + \tau_d + \tau_c + abs, \quad (2.77)$$

donde *abs* es la absorbancia del medio y a partir de ella es posible determinar el coeficiente de absorción y el coeficiente de extinción de los materiales estudiados. Una técnica alternativa para medir el coeficiente de extinción de un material es la elipsometría. En ella, es posible, mediante un modelo, determinar el índice de refracción complejo de un material como función de sus coeficientes de reflexión y el cambio de fase que experimenta la luz al reflejarse en la superficie del material.

2.5. Espectroelipsometría y el índice de refracción

La espectroelipsometría es una técnica basada en la reflexión especular de dos haces con polarizaciones ortogonales y el instrumento que se utiliza para determinar las características de los haces reflejados en función de la longitud de onda incidente, se conoce como espectroelipsómetro. La información que se puede obtener mediante el espectroelipsómetro es la razón de las amplitudes de los haces reflejados y su diferencia de fase, a estas variables se les llama Ψ y Δ , respectivamente. Con estos valores es posible obtener el índice de refracción complejo mediante un modelo matemático basado en las ecuaciones de Fresnel, ya que con esta técnica es posible conocer la atenuación causada por el material y con ello es posible determinar la parte compleja del índice de refracción que en ocasiones es referido como el coeficiente de extinción y tiene una relación muy estrecha con la absorción del material. La principal limitante de esta técnica es que se necesitan superficies con una buena reflexión especular y una superficie con rugosidad menor a $\lambda/3$ [9]. Estas dos características no existen en los recubrimientos ensayados y por ello se realizó el pulido de las muestras para, al menos, acercarse a las condiciones requeridas por la técnica.

Existen varios métodos para calcular el índice de refracción mediante los datos obtenidos con el espectroelipsómetro. El más adecuado siempre será el que proporcione valores más cercanos a los reales y por lo tanto no se tiene un modelo absoluto para calcular las propiedades ópticas de cualquier material. Para modelar el índice de refracción de las muestras de impermeabilizantes, se utilizará el modelo de aproximación conocido como de la pseudo-función dieléctrica. Este modelo es utilizado generalmente para superficies con rugosidades pequeñas (menores a un tercio de la longitud de onda incidente) y requiere como valores de entrada, el ángulo de incidencia en el material y los valores de la razón de las amplitudes Ψ y la diferencia de fase Δ . Entonces, a partir de las ecuaciones de Fresnel (ver ecuaciones 2.6) y considerando que la muestra del material a estudiar es lo suficientemente gruesa como para que no ocurra transmisión y que está rodeada por aire, se tiene que la función dieléctrica está dada como

$$\varepsilon = \hat{n}^2 = \sin^2 \theta_i \left[1 + \tan^2 \theta_i \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \right], \quad (2.78)$$

donde \hat{n} denota el índice de refracción complejo dado como $\hat{n} = n(1 + i\kappa)$, θ_i es el ángulo de incidencia que, en general, se aproxima al ángulo de Brewster en el experimento para lograr la máxima diferencia entre los haces reflejados que tienen polarizaciones ortogonales y ρ es la razón entre los coeficientes de reflexión para las polarizaciones s y p (los datos arrojados por el espectro-elipsómetro son el ángulo θ_i y ρ); es decir,

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\Psi) \exp(-i\Delta). \quad (2.79)$$

Hay que señalar que la rugosidad del sustrato afecta bastante a la diferencia de fase Δ , por lo tanto mientras más rugosa sea la superficie bajo estudio, el error en los resultados será mas grande e incluso puede causar que los resultados puedan ser completamente erróneos.

Existe una forma alternativa para medir el coeficiente de extinción o parte imaginaria del índice de refracción complejo y depende únicamente del valor de la absorción del material [4]. Para una onda electromagnética propagándose en un medio absorbente, se tiene que el índice de refracción del material, es un número complejo \hat{n}

$$\hat{n} = n(1 + i\kappa) = n + in\kappa, \quad (2.80)$$

a la parte imaginaria del índice de refracción se le conoce como el coeficiente de extinción. De esta forma, el número de onda es también un número complejo ya que:

$$\hat{k} = \frac{\omega}{c} \hat{n}, \quad (2.81)$$

donde ω es la frecuencia angular de la onda electromagnética y c la velocidad de la luz en el vacío. Entonces, si representamos el campo eléctrico como una onda armónica (recordando que cuando se emplea la representación exponencial, solo la parte real tiene sentido físico):

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp \left[i \left(\hat{k} \vec{r} \cdot \vec{s} - \omega t \right) \right], \quad (2.82)$$

y se sustituye 2.81 en 2.82, se llega a la siguiente expresión para una onda de campo eléctrico que se propaga en un medio absorbente

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp \left[-\frac{\omega}{c} n\kappa \vec{r} \cdot \vec{s} \right] \exp \left[i\omega \left(\frac{n}{c} \vec{r} \cdot \vec{s} - t \right) \right]. \quad (2.83)$$

Entonces, resulta evidente que el primer término exponencial causa una atenuación en la amplitud del campo eléctrico conforme la onda se propaga en el medio. Para encontrar la atenuación de la densidad de energía de la onda, se eleva al cuadrado el campo eléctrico y se llega a que este factor está dado como $\exp[-2\frac{\omega}{c}n\kappa\vec{r}\cdot\vec{s}]$. Con este factor es posible encontrar el coeficiente de absorción por unidad de longitud:

$$\alpha = 2\frac{\omega}{c}n\kappa = \frac{4\pi}{\lambda_0}n\kappa. \quad (2.84)$$

Si se conoce la absorción por unidad de longitud en el material, es posible obtener el valor del coeficiente de extinción en función de α

$$n\kappa = \frac{\alpha\lambda_0}{4\pi}. \quad (2.85)$$

Con este resultado, se tienen entonces dos maneras de conocer el valor del coeficiente de extinción del material, una mediante la espectroelipsometría y otra mediante la medición del coeficiente de absorción del material.

2.6. Distribución angular del esparcimiento

En las esferas integradoras, sus paredes Lambertianas son las encargadas de hacer que el flujo luminoso contenido se refleje múltiples veces causando así que la irradiancia, en cualquier punto de la superficie interna de la esfera, sea homogénea. Así, teniendo una irradiancia homogénea, el cálculo del flujo total contenido en la esfera resulta muy sencillo. El problema viene cuando se quiere conocer el patrón de esparcimiento de la muestra, ya que con la técnica de la esfera integradora es imposible obtenerlo. Entonces, para conocer este patrón, se necesita medir la distribución angular de intensidad tanto de la luz reflejada como de la transmitida por la muestra.

La distribución angular de intensidad se puede medir rotando el detector alrededor de la muestra como se ve en el arreglo de la Fig 2.9.

Con la información provista por esta medición, es posible saber si las muestras estudiadas se comportan como superficies Lambertianas, ya que los datos medidos pueden ser representados en una gráfica polar, que para una

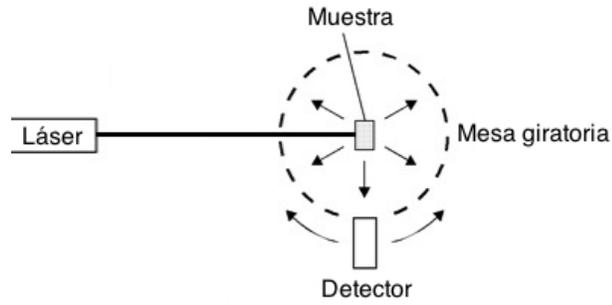


Figura 2.9: Arreglo experimental para la medición de la distribución angular de intensidad esparcida [3].

superficie Lambertiana ideal correspondería a una imagen muy similar a la mostrada en la Figura 2.7.

Capítulo 3

Desarrollo y resultados

Se caracterizaron 3 diferentes muestras de impermeabilizantes, para lo cual se realizaron 4 experimentos con cada material. Para cada uno de los recubrimientos se prepararon 4 probetas consistentes en un portaobjetos de microscopio como sustrato (los portaobjetos empleados son de vidrio sodocálcico) al cual se le depositó una capa de impermeabilizante de aproximadamente $160 \mu\text{m}$. En la Figura 3.1 se muestra una de las probetas.

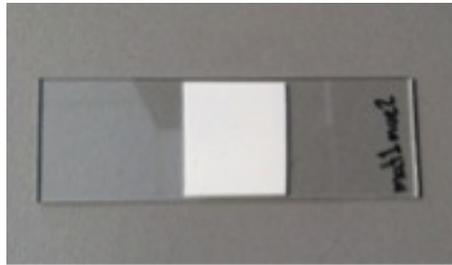


Figura 3.1: Probeta del recubrimiento sobre el portaobjetos.

Las dimensiones de los portaobjetos empleados fueron de $25\text{mm} \times 75\text{mm} \times 1\text{mm}$ y el índice de refracción complejo para el vidrio sodocálcico, según la literatura [13] a 632.8nm (longitud de onda para el láser de He-Ne) es:

$$\hat{n} = 1.5216 + (3.1718 \times 10^{-6})i. \quad (3.1)$$

Las dimensiones de las muestras son de aproximadamente 22mm por lado, este valor se eligió arbitrariamente con la finalidad de que la muestra tuviera

una extensión suficientemente grande para evitar efectos de borde al momento de experimentar con las esferas integradoras y la medición del patrón angular de esparcimiento.

Los 4 experimentos realizados proporcionan la información necesaria para determinar las siguientes propiedades:

- Espesor de las muestras,
- Reflectancia difusa y transmitancia difusa de los recubrimientos,
- Distribución angular de esparcimiento,
- Espectroelipsometría.

3.1. Desarrollo

El primer experimento consiste en la caracterización del espesor de las muestras, ya que este es un valor requerido en el cálculo de las propiedades ópticas del material. Para ello se empleó un perfilómetro de contacto, marca Veeco, modelo Dektak 6M, el cual utiliza un estilete para escanear la superficie bajo estudio.

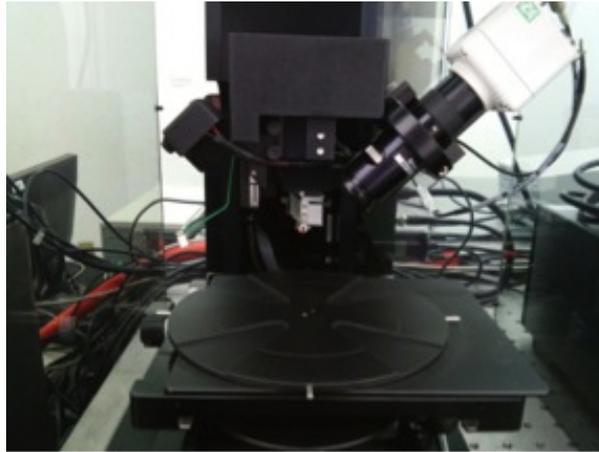


Figura 3.2: Perfilómetro Veeco, Dektak 6M.

El Dektak 6M es capaz de resolver rugosidades de hasta 0.1nm. En el caso de las muestras empleadas, la rugosidad es muy superior, del orden de micras,

por lo tanto no es necesario utilizar la máxima resolución del aparato ni su estilete mas fino (cabe señalar que al usar la máxima resolución del instrumento, el rango de medición se ve disminuido, lo que es intrínseco al ADC del sistema).

En el segundo experimento, se realizó la medición de las reflectancias y transmitancias difusas del recubrimiento, para ello se utilizó el arreglo experimental esquematizado en la Figura 2.6. El arreglo, tiene la ventaja de que permite medir todos los flujos luminosos simultáneamente (lo cual es ventajoso cuando se trabaja con materiales que cambian sus propiedades con el tiempo), pero también posee desventajas, y es que requiere de esferas integradoras idénticas y, además, el uso de múltiples detectores también idénticos. Adicionalmente a la necesidad de más equipo, existe una transferencia de flujo luminoso entre ambas esferas, lo cual requiere un tratamiento matemático adicional. Entonces por cuestiones prácticas y debido a que el recubrimiento seco no cambia sus propiedades físicas en el tiempo, es posible realizar las mediciones de los flujos reflejados y transmitidos, de manera independiente.

El equipo empleado para esta labor consta de un láser de He-Ne marca Research Electro-Optics modelo 30992 con una salida nominal de 12mW a 632.8nm. Dicho láser se muestra en la Figura 3.3.

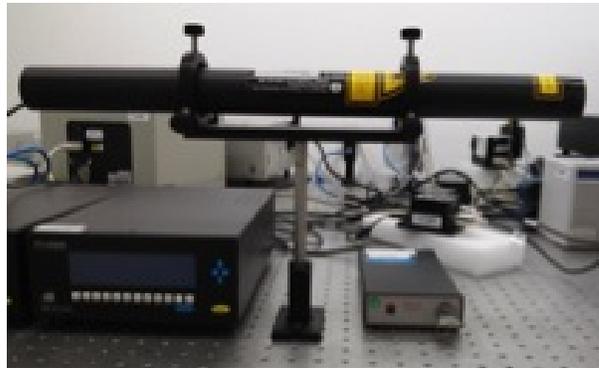


Figura 3.3: Láser de He-Ne marca Research Electro-Optics modelo 30992.

En cuanto a la esfera integradora, se empleó un ejemplar fabricado por Thorlabs con modelo IS200-4, con dimensiones de 2" de diámetro y puertos o aberturas de 0.5". Es importante señalar que esta esfera integradora está hecha de un material conocido comercialmente como spectralon, el cual es famoso por ser el material con la reflectancia difusa más alta entre todos los materiales conocidos (es capaz de reflejar el 99% de la luz incidente en

un rango de 200-1100nm), además de que es altamente Lambertiano. En la Figura 3.4 se muestra una fotografía del dispositivo.



Figura 3.4: Esfera integradora Thorlabs modelo IS200-4.

Para la medición de los flujos luminosos, se utilizó un detector de silicio marca Thorlabs modelo S120VC, con un rango de medición de 200-1100nm. Este detector se acopló a un potenciómetro de la misma marca, con modelo PM320E. Este conjunto de medición tiene la gran ventaja, al ser del mismo fabricante, de que la curva de respuesta del fotodiodo está almacenada en el potenciómetro, por lo que la lectura de la potencia luminosa neta se obtiene directamente del aparato. El rango de potencia del detector va de 50nW a 50mW con resolución de 1nW. El fotodiodo y el potenciómetro se muestran en las Figuras 3.5 y 3.6 respectivamente.



Figura 3.5: Fotodiodo de silicio modelo S120VC de la marca Thorlabs.



Figura 3.6: Potenciómetro marca Thorlabs modelo PM320E.

El tercer experimento consiste en la medición de la distribución angular de la intensidad luminosa, entonces, además del equipo de medición se emplea un goniómetro. En este caso, se contó con un goniómetro automatizado tanto en el control de las mesas giratorias como en la adquisición de datos. Las mediciones se realizaron haciendo incidir un haz luminoso en la dirección normal de la muestra y entonces se midió la intensidad haciendo variar el ángulo del detector respecto a la superficie de la muestra. Como se mencionó en la sección anterior, la importancia de esta medición radica en obtener el patrón de esparcimiento de la muestra, que en principio, para los materiales estudiados, se espera que el esparcimiento hacia atrás sea mayor ya que los recubrimientos están diseñados para que esto sea así. El goniómetro se muestra en la Figura 3.7.



Figura 3.7: Goniómetro empleado para determinar la distribución angular de intensidad luminosa esparcida.

El cuarto y último experimento es la caracterización de la luz reflejada en la muestra para obtener el índice de refracción complejo del material. Para

ello, se usó un espectroelipsómetro con capacidad para trabajar en un rango de longitudes de onda de 250-1100nm. Este dispositivo es fabricado por la empresa Angstrom Advanced con modelo PHE-102. El sistema de iluminación del dispositivo es un monocromador alimentado por una lámpara de Xenón, cuyo espectro es separado por una rejilla de difracción en reflexión, posteriormente la luz de la longitud de onda deseada, se manda a través de una fibra óptica hacia un generador de estados de polarización, que se encarga de convertir la luz no polarizada proveniente del monocromador en luz polarizada. La luz polarizada que sale del generador de estados de polarización o PSG y alterna su polarización entre dos estados ortogonales (el PSG se compone de un polarizador lineal fijo más un retardador acromático de cuarto de onda, girando a cierta frecuencia). La luz que sale del PSG se envía a la muestra para ser reflejada hacia el analizador de estados de polarización o PSA, que es el mismo arreglo que el PSG, pero con sus elementos en orden inverso. En el PSA, se determina el estado de polarización de la luz después de haber sido reflejada en la muestra y es con la información obtenida en esta etapa que se puede obtener la razón entre las amplitudes de la luz con estados de polarización ortogonales, además de la diferencia de fase entre las ondas causada por la muestra. En la Figura 3.8 se muestra el módulo de control y el monocromador del sistema, en la Figura 3.9 se muestra la mesa de trabajo que incluye el PSG a la izquierda y el PSA a la derecha.



Figura 3.8: Módulo de control y monocromador del espectroelipsómetro.

Como se mencionó antes, el montaje para la medición de los flujos difusos, se realizó por separado, de manera que sólo se usó una esfera integradora para las mediciones. Así, para la medición del flujo reflejado, se colocó la muestra de material a la salida de la esfera integradora de manera que la luz reflejada



Figura 3.9: Mesa de trabajo, se observa el goniómetro, el PSG y PSA.

quedara contenida en las paredes de la esfera, en la Figura 3.10 se muestra una fotografía del montaje empleado.

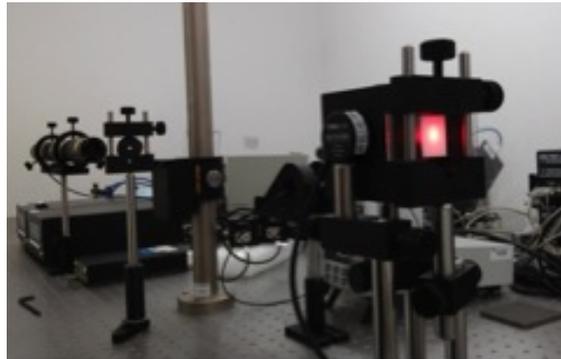


Figura 3.10: Montaje para la medición del flujo luminoso reflejado por la muestra.

La medición del flujo transmitido a través de la muestra, se realizó con un montaje muy similar, la diferencia fundamental radica en que la muestra se colocó frente al puerto de entrada de la esfera integradora. Con ello el flujo transmitido difuso queda confinado en la esfera integradora y el flujo transmitido coherente (un fotón coherente en este caso, es aquel que no fue esparcido ni absorbido por la muestra) al seguir una trayectoria paralela al eje óptico sale de la esfera por el puerto de salida, el montaje se muestra en la Figura 3.11.

En cuanto a la medición del flujo coherente, se realizó colocando el detector perpendicularmente respecto al eje óptico, tal como se muestra en la Figura 3.12.

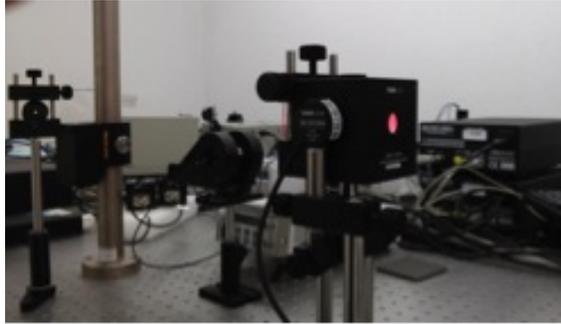


Figura 3.11: Montaje para la medición del flujo luminoso difuso transmitido por la muestra.

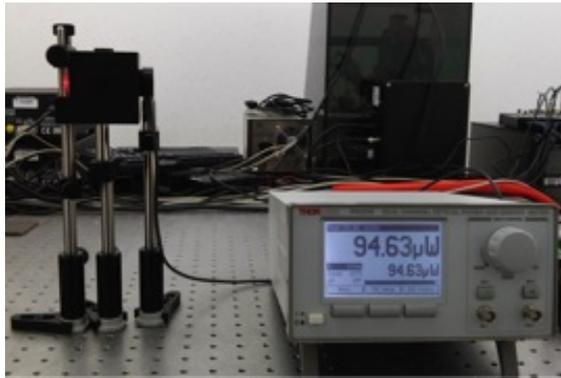


Figura 3.12: Montaje para la medición del flujo luminoso coherente transmitido por la muestra.

Por último, para determinar el patrón de esparcimiento de las muestras, se colocó el detector a una distancia de 30 cm de la muestra y se giró alrededor de la misma. El montaje se aprecia en la Figura 3.13.

3.2. Resultados

Las muestras de recubrimientos estudiados fueron 3, de los cuales se hicieron un total de 4 probetas por muestra, de las cuales, una probeta de cada material se pulió para realizar el experimento de elipsometría. En este caso, se denominara material 1 a un recubrimiento para techo (impermeabilizante común) de color blanco. El material 2, es un material impermeabilizante de

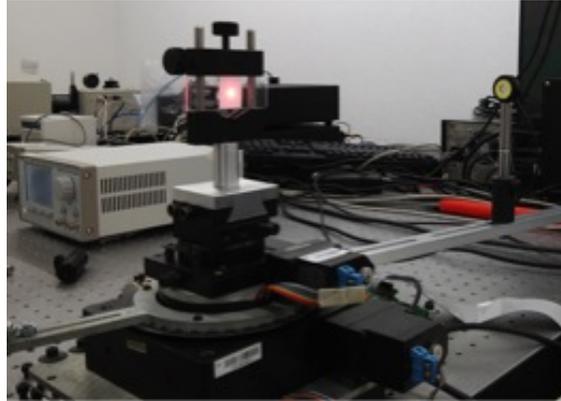


Figura 3.13: Medición del patrón de esparcimiento.

Muestra	Espesor promedio (μm)	Desv. estandar (μm)
Material 1 probeta 1	175.5141	4.3214
Material 1 probeta 2	167.4826	8.0890
Material 1 probeta 3	169.0353	7.6840
Material 2 probeta 1	167.3511	6.3607
Material 2 probeta 2	155.3395	8.3447
Material 2 probeta 3	168.8188	9.4288
Material 3 probeta 1	148.8823	8.1059
Material 3 probeta 2	143.7918	7.9294
Material 3 probeta 3	160.4443	11.9409

Cuadro 3.1: Resultados obtenidos para los espesores de las probetas.

la misma línea que el material 1, pero con una coloración terracota. El último recubrimiento, que denominaremos material 3, es un impermeabilizante blanco con aislante térmico.

Espesores

Los resultados de la medición de espesores mediante perfilometría se muestran en la Tabla 3.1. El perfil del material 1 y el material 2 resultaron ser muy similares, pero en el material 3, la rugosidad fue mucho mayor. En las Figuras 3.14, 3.15 y 3.16, se muestran los perfiles obtenidos para una de las probetas de cada material.

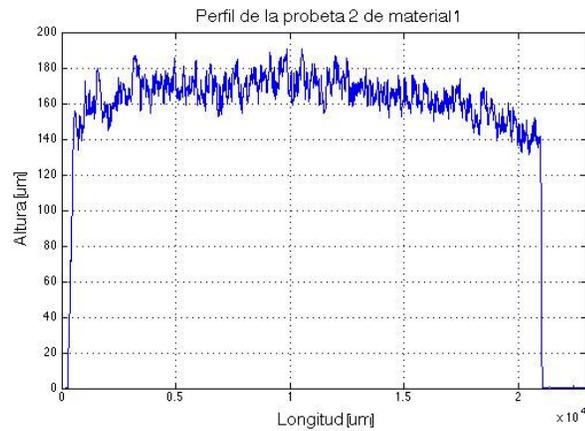


Figura 3.14: Perfil de una probeta de material 1.

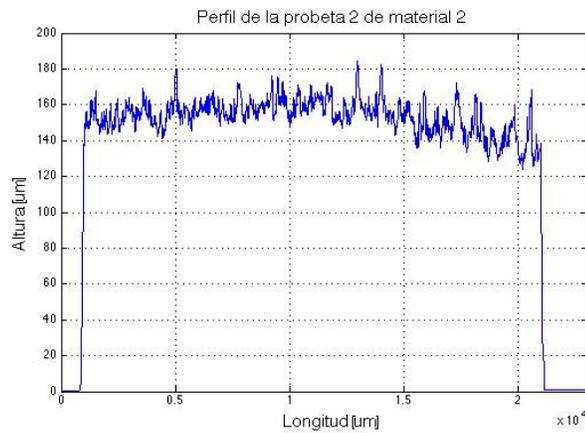


Figura 3.15: Perfil de una probeta de material 2.

De las gráficas de los perfiles para cada uno de los materiales, se observa que la superficie tiene muchos valles y crestas, lo que indica que las muestras son rugosas. Estos materiales en particular, son recubrimientos impermeabilizantes para techo que al secarse presentan una superficie mate y rugosa, el acabado mate es parte del diseño del recubrimiento y con el se logra que la reflexión especular sea prácticamente inexistente.

Las pruebas de espectroelipsometría necesitan superficies con reflexión especular. Para ello, se lijó una probeta de cada material hasta lograr el acabado más fino que nos fué posible con el uso de lijas. El resultado del

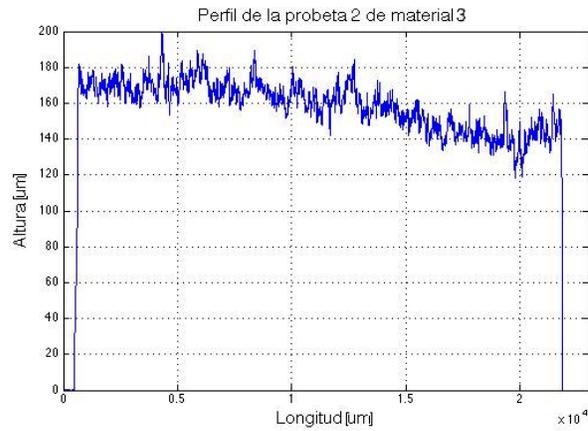


Figura 3.16: Perfil de una probeta de material 3.

lijado sobre una de las probetas se muestra en la Figura 3.17.

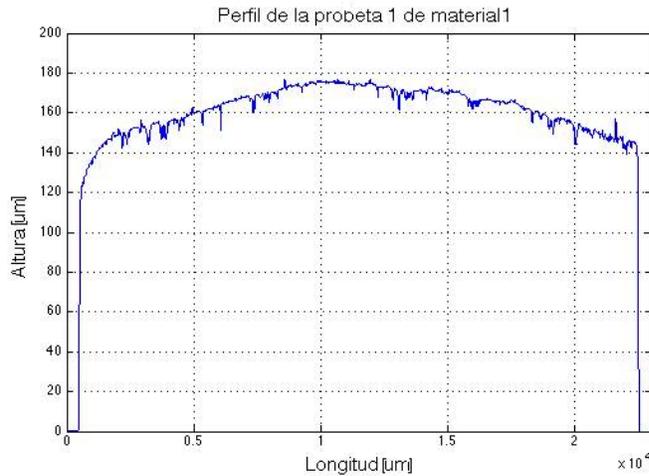


Figura 3.17: Perfil de una probeta lijada para la prueba elipsométrica.

Reflectancia, transmitancia y absorción

Con las mediciones de los flujos luminosos contenidos en la esfera integradora se pueden obtener los coeficientes de las reflectancias difusas, las transmitancias difusas y coherentes del material. Los resultados para una

Muestra	ρ	τ_d	τ_c
Portaobjetos	0.0000	0.0002	0.9355
Material 1 probeta 1	0.8345	0.0928	0.0088
Material 1 probeta 2	0.8367	0.1031	0.0097
Material 1 probeta 3	0.8406	0.0948	0.0092
Material 2 probeta 1	0.5669	0.0022	0.0002
Material 2 probeta 2	0.5617	0.0032	0.0003
Material 2 probeta 3	0.5628	0.0022	0.0002
Material 3 probeta 1	0.8480	0.0851	0.0080
Material 3 probeta 2	0.8457	0.0913	0.0087
Material 3 probeta 3	0.8494	0.0825	0.0080

Cuadro 3.2: Coeficientes de Fresnel para los flujos en los recubrimientos (ρ es la reflectancia difusa, τ_d la transmitancia difusa y τ_c la transmitancia coherente).

longitud de onda de 632.8 nm correspondiente a la luz emitida por el láser de He-Ne, se muestran en la Tabla 3.2, donde ρ es la reflectancia difusa, τ_d la transmitancia difusa y τ_c la transmitancia coherente.

Los valores de los coeficientes de Fresnel para el portaobjetos, se toman en cuenta debido a que causa atenuación en los flujos transmitidos por el material caracterizado, por ello es necesario corregir las cantidades atenuadas por el vidrio. A partir de los coeficientes de la Tabla 3.2 es posible encontrar la absorbancia de las muestras. Con la absorbancia se puede obtener la atenuación por absorción por espesor de los recubrimientos y con ello el coeficiente de extinción de los medios caracterizados (ver Tabla 3.3).

Coeficientes de Kubelka-Munk

Con la información de los espesores y los coeficientes de Fresnel, se calculan los coeficientes de Kubelka-Munk para cada una de las probetas. Los resultados se muestran en la Tabla 3.4

Se puede ver de la Tabla 3.4 que a una longitud de onda de 632.8 nm, correspondiente con la radiación provista por el láser de He-Ne, los coeficientes de esparcimiento para el recubrimiento terracota son un poco más grandes que para los recubrimientos blancos, lo que sugeriría que el medio es más esparcidor, pero tomando en cuenta los coeficientes de absorción es evidente

Muestra	Absorbancia	Absorción (1/cm)	$n\kappa$
Portaobjetos	0.0643	0.6426	3.2373×10^{-6}
Material 1 probeta 1	0.0639	3.6435	1.8353×10^{-5}
Material 1 probeta 2	0.0505	3.0160	1.5192×10^{-5}
Material 1 probeta 3	0.0554	3.2797	1.6520×10^{-5}
Material 2 probeta 1	0.4307	25.7367	1.2964×10^{-4}
Material 2 probeta 2	0.4348	27.9927	1.4100×10^{-4}
Material 2 probeta 3	0.4348	25.7533	1.2972×10^{-4}
Material 3 probeta 1	0.0589	3.9580	1.9937×10^{-5}
Material 3 probeta 2	0.0543	3.7795	1.9038×10^{-5}
Material 3 probeta 3	0.0601	3.7445	1.8862×10^{-5}

Cuadro 3.3: Coeficientes de absorbancia, absorción y extinción de los recubrimientos.

Muestra	$k(\text{cm}^{-1})$	$s(\text{cm}^{-1})$
Material 1 probeta 1	4.7340	420.5628
Material 1 probeta 2	3.9943	416.4996
Material 1 probeta 3	4.3013	440.1786
Material 2 probeta 1	95.0265	574.5738
Material 2 probeta 2	96.9315	566.7514
Material 2 probeta 3	95.0309	559.6624
Material 3 probeta 1	5.1269	547.7066
Material 3 probeta 2	4.9342	539.3163
Material 3 probeta 3	4.8628	520.6260

Cuadro 3.4: Coeficientes de absorción k y de esparcimiento s de la teoría de Kubelka-Munk.

que habrá atenuaciones por absorción mucho mayores que en los recubrimientos blancos ya que el coeficiente es aproximadamente 20 veces mayor que los de los otros 2 materiales. Toda la radiación absorbida se disipará en forma de calor en el material, por lo tanto, resulta evidente que debido a la alta reflectancia de los materiales blancos y su baja absorción respecto al recubrimiento color terracota, estos serán más eficientes como aislantes térmicos [14]. Para una completa caracterización respecto a la absorción de energía es necesario hacer el estudio en el rango del visible al cercano infrarrojo. El análisis en el infrarrojo es importante ya que el tamaño de las partículas de TiO_2 de las pinturas está optimizado para maximizar el esparcimiento hacia atrás para la luz de 555 nm, entonces, cuando se incide luz con una longitud de onda más grande el sistema empieza a esparcir más fuertemente hacia adelante y por lo tanto la luz atraviesa el material y este deja de funcionar como un aislante. Además, es posible que la resina o alguno de los componentes adicionales tengan absorción en el cercano infrarrojo.

Espectroelipsometría

Los resultados obtenidos mediante la elipsometría (Ψ y Δ) fueron usados para obtener el índice de refracción complejo. En los resultados anteriores ya se obtuvo el coeficiente de extinción mediante la absorción de las muestras y; en el caso del sustrato de vidrio, el valor obtenido es muy cercano al que se puede encontrar en bases de datos, pues tan solo difiere en 2 % del valor que se encuentra en la literatura de apenas 3.1718×10^{-6} , pero aún hace falta obtener la parte real del índice de refracción. En principio, los resultados que se deben de obtener mediante la elipsometría deben de ser muy similares, pero la desventaja es que la técnica es muy sensible a las irregularidades de la superficie bajo estudio. En el proceso de la preparación y lijado de las muestras, se observó que las probetas del material 3 presentaban mayor rugosidad y menos adherencia al vidrio y además se rompían en ocasiones, por lo que no fue posible pulir este material para el experimento con elipsometría.

Para el sustrato de vidrio sodocálcico se obtuvo un índice de refracción muy cercano al que se encuentra en la literatura, el valor interpolado linealmente del índice de refracción para una longitud de onda de la luz de 632.8 nm es $\hat{n} = 1.5249 + (3.1909 \times 10^{-6})i$ y el reportado en la literatura es $\hat{n} = 1.5216 + (3.1718 \times 10^{-6})i$. Por lo tanto, la parte real tiene un error relativo del 0.21 % y para el coeficiente de extinción el error relativo es de 0.6 %. La gráfica de los resultados se muestra en la Figura 3.18.

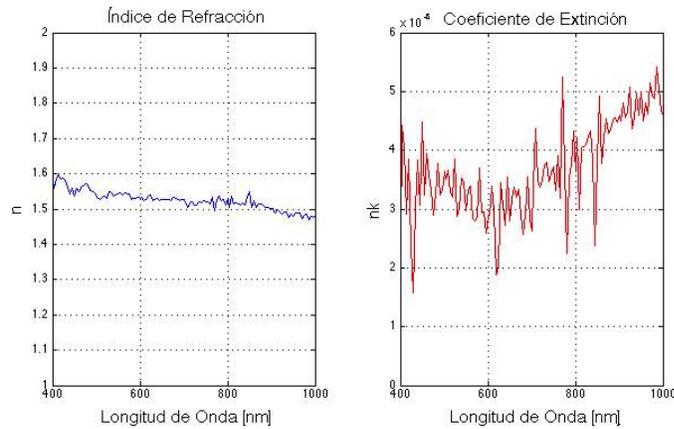


Figura 3.18: Índice de refracción y coeficiente de extinción para el vidrio sodocálcico.

Entonces la técnica de elipsometría proporciona un valor muy confiable del índice de refracción imaginario, incluso para el valor del coeficiente de extinción el valor del error relativo es menor que el obtenido utilizando la atenuación por absorción (esto se debe a que el vidrio tiene una superficie muy pulida). Las desviaciones respecto al valor real se pueden deber a reflexiones internas en la muestra de vidrio o suciedad en la superficie del mismo, así como pequeñas irregularidades de la superficie.

Para las muestras de recubrimientos se realizó el mismo análisis, se muestran las gráficas obtenidas para el material 1 y 2 en las Figuras 3.19 y 3.20 respectivamente.

Así, el índice de refracción complejo para el material 1 obtenido mediante interpolación lineal a 632.8nm, es $\hat{n} = 1.7345 + (9.5844 \times 10^{-6})i$. Con lo que resulta que el valor para el coeficiente de extinción obtenido con la información de la absorción de la muestra es del doble que con la técnica elipsométrica. El valor obtenido mediante esta técnica de caracterización no se puede considerar muy exacto ya que como se observa de las gráficas de las Figuras 3.19 y 3.20, hay mucho ruido que se atribuye a que la superficie es aún muy rugosa y eso causa cambios de fase por la geometría de la superficie y no tanto por las propiedades ópticas del material. El índice de refracción complejo para el material 2 (recubrimiento color terracota) a una longitud de onda de 632.8nm es $\hat{n} = 1.3033 + (1.1147 \times 10^{-5})i$, el coeficiente de extinción

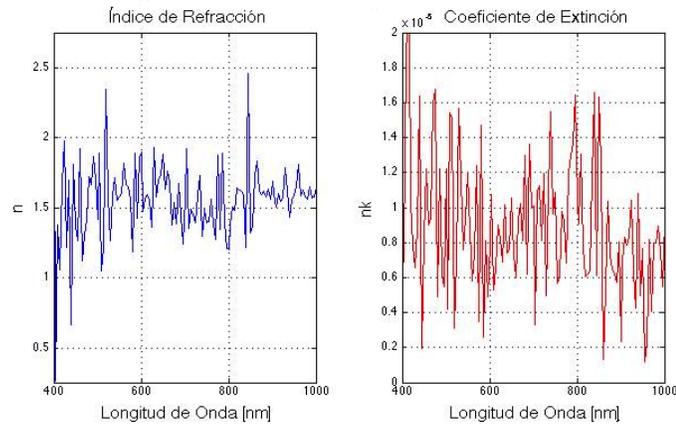


Figura 3.19: Índice de refracción y coeficiente de extinción para el material 1.

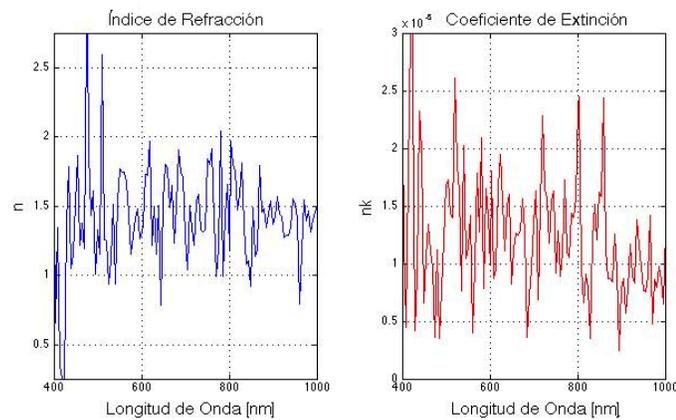


Figura 3.20: Índice de refracción y coeficiente de extinción para el material 2.

obtenido es casi diez veces menor en comparación con el obtenido mediante la absorción del material y nuevamente los resultados contienen mucho ruido debido a la rugosidad de las superficies. El argumento de que la rugosidad es la causante del ruido se puede sustentar observando la Fig. 3.21, en ella se muestran los resultados para el material 1 en estado líquido tal como se proporcionó originalmente.

Como se observa de la Figura 3.21, el ruido para la parte real es muy pequeño y también es mucho menor para el coeficiente de extinción en comparación

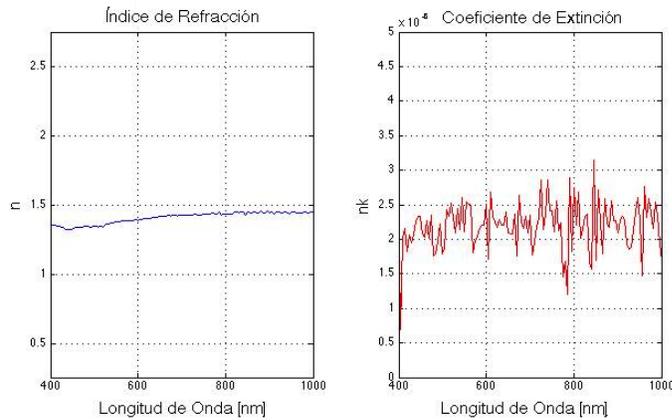


Figura 3.21: Índice de refracción y coeficiente de extinción para el material 1 en líquido.

con el recubrimiento depositado en el sustrato ya que la muestra líquida tiene una superficie muy lisa. El índice de refracción a 632.8 nm es $\hat{n} = 1.4076 + (2.0412 \times 10^{-6})i$, pero hay que recordar que bajo estas condiciones el material contiene agua y así el índice de refracción es diferente al de la muestra seca.

Patrón de esparcimiento.

En cuanto a la distribución de intensidad respecto al ángulo de esparcimiento, se obtuvieron las siguientes gráficas (la intensidad está normalizada).

De las Figuras 3.22, 3.23 y 3.24, se observa que únicamente los materiales blancos 1 y 3 se comportan como superficies Lambertianas ya que la distribución del esparcimiento es homogénea e isotrópica que corresponde con la distribución de esparcimiento mostrada en la Fig. 2.7. En el caso del recubrimiento color terracota, la distribución angular de intensidad muestra que la superficie refleja una cantidad de radiación ligeramente mayor conforme el ángulo de reflexión se aproxima al ángulo de incidencia, que es de cero grados respecto a la normal a la superficie. Por esta razón, el recubrimiento color terracota no se puede considerar Lambertiano.

En resumen, la caracterización proporcionó la información necesaria para obtener varias propiedades ópticas de los materiales estudiados. Se tabulan

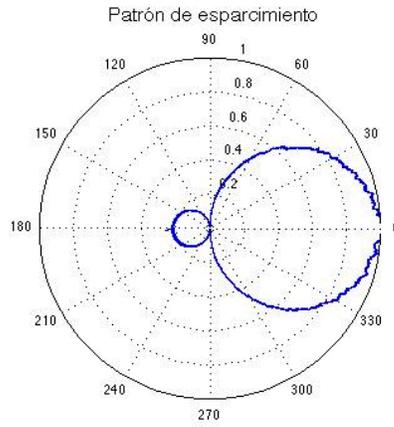


Figura 3.22: Patrón de esparcimiento para el material 1.

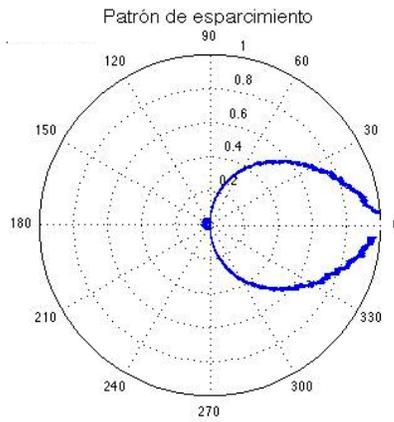


Figura 3.23: Patrón de esparcimiento para el material 2.

los resultados para cada material con sus respectivas desviaciones estándar en la Tabla 3.5.

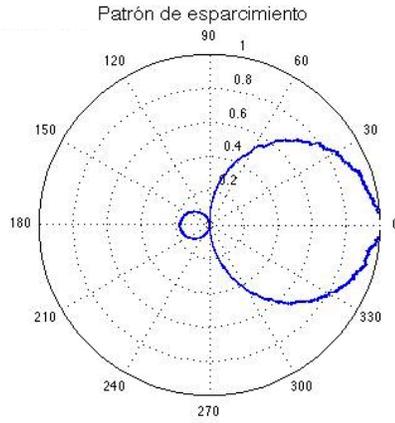


Figura 3.24: Patrón de esparsamiento para el material 3.

Propiedad	Material 1	Material 2	Material 3
Reflectancia difusa	0.837 ± 0.003	0.564 ± 0.003	0.848 ± 0.002
Absorción (cm^{-1})	3.3 ± 0.3	26 ± 1	3.8 ± 0.1
Coef. de extinción* ($n\kappa$)	$(1.6 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(1.33 \pm 0.06) \times 10^{-4}$	$(1.92 \pm 0.05) \times 10^{-5}$
Esparsamiento s (cm^{-1})	426 ± 13	567 ± 7	536 ± 14
Absorción k (cm^{-1})	4.3 ± 0.3	95 ± 1	4.9 ± 0.1
índice de refracción n	1.7345	1.3033	—
Coef. de extinción** ($n\kappa$)	9.58×10^{-6}	1.11×10^{-5}	—

Cuadro 3.5: Resumen de las propiedades ópticas encontradas (*valor obtenido mediante la absorción del material, **valor obtenido mediante la elipsometría y el modelo de pseudo-función dieléctrica).

Capítulo 4

Conclusiones

A partir de las mediciones de los flujos luminosos reflejados y transmitidos a través de películas de recubrimientos para techo, fue posible obtener algunas de las propiedades ópticas de estos materiales a una longitud de onda de 632.8 nm (longitud de onda de la luz del láser de He-Ne). Las cantidades más importantes para la industria, son los coeficientes de la teoría de Kubelka-Munk pues con ellos es posible modelar el albedo o reflectancia difusa del material para distintos espesores y sustratos, ya que las ecuaciones diferenciales de la teoría dependen únicamente de los flujos entrantes, salientes y de los coeficientes de esparcimiento y absorción.

Con las transmitancias y reflectancias obtenidas para cada material y midiendo el espesor de la muestra mediante perfilometría de contacto, fue posible encontrar el valor de la absorbancia, el coeficiente de absorción y además el coeficiente de extinción de los materiales estudiados. Para la obtención del índice de refracción complejo, se utilizó la técnica conocida como espectroelipsometría para conocer la razón de las atenuaciones de dos haces luminosos reflejados especularmente en los materiales así como su cambio de fase al ser reflejados. Mediante el modelo de pseudo-función dieléctrica fue posible modelar el material en función de los datos arrojados por el espectroelipsómetro y así obtener el índice de refracción complejo. Las dificultades para obtener superficies suficientemente lisas causa que los valores tengan muchas fluctuaciones y por ende el error sea mayor. También se observa que la técnica es tan versátil (si las muestras cumplen el requerimiento de la superficie lisa) que permite caracterizar muestras líquidas.

Por último, se obtuvo el patrón de intensidad respecto al ángulo de esparcimiento para los tres materiales analizados y se concluye que los de color

blanco se comportan como superficies Lambertianas, mientras que el material terracota solo lo hace de manera aproximada, ya que refleja más luz conforme el ángulo de esparcimiento se acerca al de reflexión especular.

Con la información obtenida de las muestras e información adicional acerca de la composición de las mismas es posible, al menos en teoría, obtener más información como la sección transversal de esparcimiento y algunos parámetros más mediante la ley de Lambert-Beer.

La técnica desarrollada para esta caracterización es de mucha relevancia a nivel industrial, ya que si se cuenta con las propiedades ópticas de los materiales en todo el espectro, es posible formular recubrimientos con las propiedades requeridas desde un nivel teórico. Entonces, como un posible trabajo a futuro, está la caracterización de éstos y otros materiales a varias longitudes de onda tanto en el espectro visible como en el cercano infrarrojo. Adicionalmente, si se realiza la caracterización en el infrarrojo, es posible proporcionar información sobre un tema actualmente muy importante en la industria de los impermeabilizantes que es el de los techos frescos (cool roofs).

Bibliografía

- [1] Hecht, E. *Óptica*. Addison-Wesley Iberoamericana, 4ta. Ed. España, 2000.
- [2] Fowles, G. R. *Introduction to Modern Optics*. Dover Publication, 2da. Ed. EE. UU., 1975.
- [3] Niemz, M. H. *Laser-Tissue Interactions: Fundamentals and Applications*. Springer, 3ra. Ed. EE. UU., 2007.
- [4] Born, M & Wolf, M. *Principles of optics: Electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*. Cambridge University Press, 7ma. Ed. EE. UU., 2003.
- [5] Ishimaru, A. *Electromagnetic Wave Propagation, Radiation, and Scattering*. Prentice Hall, 1ra. Ed. EE. UU., 1990.
- [6] Ishimaru, A. *Wave propagation and scattering in random media*. Academic Press, 1ra. Ed. EE. UU., 1978.
- [7] Henyey, L. & Greenstein, J. *Diffuse radiation in the galaxy*. *Astrophys. J.* **93**, 70-83, 1941.
- [8] Kubelka, P & Munk, F. *Ein Beitrag zur Optik der Farbanstrich*. *Zeitschrift für technische Physik*, 1931.
- [9] Grum, F. & Becherer, R. J. *Optical Radiation Measurements, Vol. 1 Radiometry*. Academic Press, 1ra. Ed. EE. UU., 1979.
- [10] Kottler, F. *Turbid media with plane-parallel surfaces*. *J. Opt. Soc. Am.* **50**, 483-490, 1960.
- [11] Cheong, W. F. et. al. *A review of the optical properties of biological tissues*. *IEEE J. Qu. Electron.* **QE-26**, 2166-2185, 1990.

- [12] Labsphere Inc. *A Guide to Integrating Sphere Theory and Applications*.
- [13] <http://www.refractiveindex.info>.
- [14] Siegel, R. & Howell, J. R. *Thermal Radiation Heat Transfer*. Taylor & Francis, 3ra. Ed. 1992.