



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA ELÉCTRICA – INSTRUMENTACIÓN

REFRACTOMETRÍA DE MEDIOS INHOMOGÉNEOS: FUNDAMENTOS,
INSTRUMENTACIÓN Y APLICACIONES

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:
HUMBERTO CONTRERAS TELLO

TUTOR PRINCIPAL
Dr. AUGUSTO GARCÍA VALENZUELA, CCADET-UNAM
COMITÉ TUTOR
Dr. NEIL C. BRUCE DAVIDSON, CCADET-UNAM
Dr. NASER QURESHI, CCADET-UNAM

MÉXICO, D. F. (AGOSTO) 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. NEIL C. BRUCE DAVIDSON
Secretario: Dr. JUAN A. HERNÁNDEZ CORDERO
Vocal: Dr. AUGUSTO GARCÍA VALENZUELA
1 er. Suplente: Dr. JOSÉ ELÍAS PÉREZ LÓPEZ
2 d o. Suplente: Dr. NASER QURESHI

Lugar donde se realizó la tesis
CCADET-UNAM

TUTOR DE TESIS:
Dr. AUGUSTO GARCÍA VALENZUELA

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a todas las personas que han confiado en mí, que de una u otra forma me han apoyado con sus palabras y acciones, de manera directa e indirecta. Gracias a todos aquellos que he conocido en este largo camino de exploración y aprendizaje, por darme grandes enseñanzas, no solo de conocimiento sino de vida.

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México por ser el lugar que me ha brindado absolutamente todo, educación, amigos, experiencia, entre muchas cosas más.

Agradezco a mi tutor, tanto de maestría como de doctorado, el Dr. Augusto García Valenzuela por las grandes charlas que hemos tenido sobre nuestro pensar en diferentes ámbitos, científicos, sociales, culturales, deportivos y en general, de cuanto tema se nos ocurra. También agradezco a todas aquellas personas que han sido parte del Grupo de Sensores Ópticos y Eléctricos del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico durante mi estancia en él con quienes disfrute sus pláticas.

Gracias al Dr. José Alberto Olivares por su enseñanza y conocimiento, por ser un cuate en todo momento, así como también agradezco al CIP-COMEX por el apoyo en el uso de sus instalaciones.

Pero de manera especial quiero agradecer a mi familia, a mi gran familia, que gracias a su apoyo y motivación he logrado lo que me he propuesto, de verás los quiero mucho...

Gracias a Guadalupe, por todos estos años de estar conmigo en las buenas y en las malas, simplemente gracias.

Deseo extender mi agradecimiento al CONACYT por haberme otorgado una beca económica para la realización de los estudios de doctorado.

Gracias a todos aquellos que se tomen la molestia de leer este trabajo.

Contenido

I.	INTRODUCCIÓN	3
	I.1. Resumen	3
	I.2. Preámbulo	3
	I.3. Planteamiento del problema	8
II.	ANTECEDENTES. PROPIEDADES ÓPTICAS DE MEDIOS INHOMOGÉNEOS	13
	II.1. Ideas generales sobre la absorción y el esparcimiento de luz	13
	II.2. Sección transversal y amplitud de esparcimiento	15
	II.3. Matriz de esparcimiento	19
	II.4. Teoría de Transferencia Radiativa	21
	II.5. Teorías de Medio Efectivo	33
III.	TÉCNICAS ESTABLECIDAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE MEDIOS TURBIOS	41
	III.1. Absorbedor añadido	41
	III.2. El refractómetro de Abbe	61
IV.	REFRACTÓMETRO POR REFLEXIÓN DIFUSA	81
	IV.1. Introducción	81
	IV.2. Modelo óptico con medios esparcidos de luz	84
	IV.3. Diseño experimental para la obtención del índice de refracción efectivo	92
V.	RESULTADOS Y ANÁLISIS	103
	V.1. Medición del IR efectivo por reflexión difusa	103
	V.2. Comparación del IR efectivo obtenido con dos modelos existentes	129
	V.3. Valores de la constante de atenuación de los campos de excitación	132
	V.4. Usando el punto de inflexión para determinar la parte real del IR efectivo	134
	V.5. Comentarios finales	135
VI.	APLICACIONES	139
	VI.1. Medición de sangre	139
	VI.2. Medición del tamaño de partículas en la polimerización en emulsión	143
VII.	RESUMEN Y CONCLUSIONES	153
VIII.	REFERENCIAS	159
IX.	ANEXOS	169

Tabla de figuras

Figura 1. Fenómeno de refracción, representación de la ley de Snell	5
Figura 2. Ilustraciones de las componentes coherente y difusa de luz. Cuando la concentración de partículas es muy baja la componente coherente domina sobre la difusa (imagen más a la izquierda), conforme la concentración se incrementa la componente difusa domina hasta que eventualmente la componente coherente desaparece (imagen más a la derecha)	6
Figura 3. Diagrama que muestra que inherentemente tanto medios homogéneos como medios inhomogéneos pueden ser caracterizados mediante un índice de refracción (siendo un IR efectivo para suspensiones coloidales).	7
Figura 4. Consideremos una onda plana $\mathbf{E}_i(\mathbf{r})$ incide sobre un objeto y el campo esparcido $\mathbf{E}_s(\mathbf{r})$ es observado en una dirección $\hat{\mathbf{o}}$ a una distancia \mathbf{R} .	17
Figura 5. Área S_0 rodeando el objeto	18
Figura 6. Esparcimiento por una partícula esférica	21
Figura 7. Los conceptos de irradiancia y razón de fluencia con iluminación direccional. En el caso de incidencia normal la irradiancia y la fluencia son iguales. Para incidencia oblicua el sensor de irradiancia recibe solamente una fracción de lo que percibe el detector de la razón de fluencia.	23
Figura 8. En el caso de iluminación difusa por la parte superior la razón de la fluencia será el doble de la irradiancia. Si iluminamos de manera difusa en todas direcciones el detector de irradiancia recibirá solamente luz de la parte superior. En este caso la razón de fluencia es cuatro veces la irradiancia.	24
Figura 9. Definición de Irradiancia.	24
Figura 10. Flujo positivo F_+ y negativo F_- . K y S representan la atenuación y el coeficiente de esparcimiento, respectivamente	31
Figura 11. Esquema del montaje experimental para la medición del coeficiente de extinción, a) con luz láser verde y b) con luz policromática y espectrofotómetro	45
Figura 12. Resultado de una medición de fluencia al variar la separación entre las fibras	48
Figura 13. Gráfica del coeficiente de atenuación como función de la fracción de volumen de partículas para diferentes concentraciones de TiO ₂	49
Figura 14. Comparación del coeficiente de atenuación para diferentes tipos de TiO ₂ al incrementar la fracción de volumen.	50
Figura 15. Datos experimentales y ajuste lineal de los valores de transmitancia para caracterizar la solución absorbadora. El valor de la pendiente es $28.8 \pm 1.6 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$.	51
Figura 16. Comparación del coeficiente de atenuación del TiO ₂ medido anteriormente (verde) con el implementado para la técnica de absorbador añadido (rojo)	52
Figura 17. Gráficas de μ_{atn}^2 contra $\Delta\mu_{\text{abs}}$ para diferentes concentraciones de TiO ₂	53
Figura 18. Comparativo entre las mediciones hechas para el TiO ₂ de 190 nm de diámetro, realizadas con el detector convencional (puntos color rojo) y el tubo fotomultiplicador PMT (puntos color azul)	54
Figura 19. a) Espectros experimentales obtenidos de suspensiones coloidales de látex con diámetro de 250 nm a diferentes fracciones de llenado de partículas; b) ejemplos de coeficientes de atenuación obtenidos para diferentes longitudes de onda	56
Figura 20. a) Espectros experimentales obtenidos con suspensiones coloidales de látex con un diámetro de 450 nm a diferentes fracciones de volumen de partículas; b) ejemplos de mediciones del coeficiente de atenuación obtenidos para diferentes longitudes de onda	57
Figura 21. a) Espectro experimental del coeficiente de absorción obtenido con una suspensión coloidal de látex de 250 nm a diferentes concentraciones de partículas; b) ejemplos de mediciones del coeficiente de absorción obtenidos para diferentes longitudes de onda.	57

Figura 22. a) Espectros experimentales del coeficiente de esparcimiento reducido obtenidos para suspensiones coloidales de látex de 250 nm de diámetro a diferentes fracciones de volumen; b) ejemplos de mediciones del coeficiente de esparcimiento reducido obtenidos para diferentes longitudes de onda	58
Figura 23. Gráfica del factor de eficiencia de atenuación h versus la concentración en volumen de las partículas de látex con $n_p = 1.48$ y un diámetro de 250 nm, para varias longitudes de onda	59
Figura 24. Esquema de construcción del refractómetro de Abbe	63
Figura 25. Esquema de la operación básica de un refractómetro de Abbe	65
Figura 26. Esquema del arreglo experimental diseñado para medir perfiles angulares de intensidad de luz refractada desde una muestra líquida dentro de un prisma de índice de refracción mayor cerca del ángulo crítico	70
Figura 27. Gráfica de los perfiles angulares de intensidad obtenidos con una película de agua de dos diferentes espesores de alrededor de 100λ y 16λ . La curva para el espesor más delgado presenta efectos de interferencia	72
Figura 28. Gráfica de los perfiles de intensidad angular para encontrar adecuadamente el punto de inflexión	72
Figura 29. Perfiles angulares de intensidad alrededor del ángulo crítico para cuatro soluciones de tinta china en agua destilada y los mejores ajustes del modelo óptico obtenido por ajustar d y $\text{Re}\{n_m\}$. Los coeficientes de absorción fueron medidos para cada muestra, (a) $\alpha = 1.70 \text{ mm}^{-1}$, (b) $\alpha = 2.76 \text{ mm}^{-1}$, (c) $\alpha = 3.00 \text{ mm}^{-1}$, (d) $\alpha = 4.07 \text{ mm}^{-1}$. Para las curvas teóricas, usamos $n_p = 1.515$, $\lambda = 635 \text{ nm}$, $d =$ (a) 106λ , (b) 130λ , (c) 90λ y (d) 120λ , y $\text{Re}\{n_m\} =$ (a) 1.3338, (b) 1.3353, (c) 1.3348 y (d) 1.3368	74
Figura 30. Perfiles de intensidad angular alrededor del ángulo crítico para una solución de tinta china en agua destilada con un coeficiente de absorción $\alpha = 6.46 \text{ mm}^{-1}$ y el mejor ajuste del modelo óptico obtenido por ajustar d y $\text{Re}\{n_m\}$. Para la curva teórica, se usó $n_p = 1.515$, $\lambda = 635 \text{ nm}$, $d = 52 \lambda$ y $\text{Re}\{n_m\} = 1.3363$	74
Figura 31. Gráfica de la intensidad versus el ángulo de refracción (dentro del prisma) cerca del ángulo crítico para una muestra fluida de índice de refracción $n_m = 1.33 + ix$ con $x = 10^{-6}$, 10^{-5} , 10^{-4} y 10^{-3} . El índice de refracción del prisma es de 1.515, la longitud de onda es de 635 nm y el grosor de la muestra es de $100 \mu\text{m}$. (b) Gráfica de la derivada angular de las curvas en a)	76
Figura 32. Transmisión de luz esparcida por una partícula en un coloide turbio a un medio de mayor IR. El ángulo crítico y la dirección de observación están indicadas	81
Figura 33. Esquema del diseño experimental. El tamaño del área sensitiva de la cámara CCD es de 5.2 mm X 6.7 mm. La distancia desde la base del prisma a la CCD es de aproximadamente de 10 cm en nuestra configuración experimental, y la longitud focal de la lente simple es de 3.5 cm. Una imagen típica captada por la CCD se muestra en el recuadro.	95
Figura 34. Representación esquemática del arreglo experimental para la obtención de la escala angular	96
Figura 35. Análisis del efecto de la lente en el sistema de medición	96
Figura 36. Perfil angular de intensidad obtenido para calibrar la escala angular de las mediciones experimentales.	103
Figura 37. Perfiles angulares de intensidad medidos para diferentes concentraciones de partículas de PMMA en agua para una concentración de a) $f=0.5\%$	105
Figura 38. Perfiles angulares de intensidad medidos para diferentes concentraciones de partículas de TiO_2 en agua para una concentración de a) $f=0.11\%$	118
Figura 39. Perfiles de intensidad angular obtenidos para diferentes concentraciones de dos tipos de suspensiones de partículas, (a) partículas de PMMA y (b) partículas de TiO_2 , para un ángulo de incidencia del láser de 0 grados	125

Figura 40. Gráficas de perfiles experimentales y sus ajustes del modelo teórico para (a) partículas de PMMA con una concentración en volumen de $f = 4.2\%$ y (b) suspensiones de partículas de TiO_2 con una concentración de $f = 0.11\%$	126
Figura 41. Valores obtenidos de la parte real del IR efectivo para (a) suspensiones de partículas de PMMA y (b) suspensiones de partículas de TiO_2 , para diferentes ángulos de incidencia y fracción de volumen f (indicado en cada curva)	127
Figura 42. Valores obtenidos de la parte imaginaria del IR efectivo para (a) suspensiones de partículas de PMMA y (b) suspensiones de partículas de TiO_2 , para diferentes ángulos de incidencia y fracción de volumen f (indicado en cada curva)	128
Figura 43. Gráfica de los valores obtenidos de la parte real del IR efectivo de suspensiones de partículas de PMMA y las predicciones de los modelos de van de Hulst y Keller para el IR efectivo	130
Figura 44. Gráfica de los valores obtenidos de la parte imaginaria del IR efectivo de suspensiones de partículas de PMMA y las predicciones de los modelos de van de Hulst y Keller para el IR efectivo	131
Figura 45. Gráficas de la parte real $Re\{n_{eff}\}$ e imaginaria $Im\{n_{eff}\}$ versus la concentración de partículas para las suspensiones de partículas de TiO_2 . Aquí otra vez, la incertidumbre fue tomada de la dispersión angular de los datos como función del ángulo de incidencia del haz láser	132
Figura 46. Gráficas de la derivada angular de los perfiles de intensidad predichos por el modelo teórico en la ecuación (79) para $Re\{n_{eff}\} = 1.37$ y variando los valores de $Im\{n_{eff}\}$. Asumimos que el IR del prisma es de 1.515	136
Figura 47. Perfil de intensidad angular tomado de dos muestras diferentes de sangre (Curvas rojas y negras respectivamente) de dos sujetos sanos a diferentes ángulos de incidencia (0° , 5° y 10°) con un láser de 635 nm. Las curvas más ruidosas (arriba) son para mediciones en sangre pura y las curvas más suaves (abajo) son para diluciones de sangre en una solución salina (1:192). Un curva de reflectividad versus el ángulo de incidencia del agua (curva verde) se muestra como referencia	141
Figura 48. Comparación del IR efectivo experimental medido en sangre y diluciones de sangre en solución salina con lo predicho por el modelo de van de Hulst suponiendo a los eritrocitos como esferas perfectas	142
Figura 49. Variación del IR efectivo al cambiar el radio de la partícula en formación durante un proceso de polimerización en emulsión	148
Figura 50. (Arriba), Comportamiento del IR efectivo (parte real) al variar el tamaño de partícula de polímero. En el recuadro se muestra un zoom de la gráfica hasta 240 nm. (Abajo) Relación del tamaño de la gota de monómero al cambio en el tamaño de la partícula de polímero para diferentes tamaños de polímero	149
Figura 51. Pantalla de configuración de la interfaz gráfica para absorbedor añadido	170
Figura 52. Pantalla de captura de datos	171
Figura 53. Pantalla de análisis de datos experimentales	172

Capítulo I

INTRODUCCIÓN

I. INTRODUCCIÓN

I.1. *Resumen*

Un parámetro esencial para cuantificar el comportamiento de la luz así como su propagación a través de un material es su índice de refracción. En este trabajo se estudiaron metodologías para medir parámetros de luz en medios turbios analizando sus limitaciones. El objetivo fundamental de esta tesis es investigar experimentalmente la determinación del índice de refracción efectivo de suspensiones turbias de partículas. Se propone medir el índice de refracción efectivo de coloides turbios mediante la obtención de un perfil angular de intensidad de luz difusa transmitida de un coloide altamente turbio hacia el interior de un prisma de vidrio de índice de refracción mayor, alrededor del ángulo crítico de la interface. Se describe el arreglo experimental y la metodología de medición. Se desarrolla un modelo para los perfiles de intensidad angular en el que asumimos que la luz difusa se propaga en un medio efectivo con un índice de refracción efectivo complejo. El modelo reproduce muy bien las mediciones experimentales. Mediante el ajuste del modelo a los perfiles experimentales es posible obtener el índice de refracción efectivo del coloide turbio bajo estudio.

I.2. *Preámbulo*

Denominamos luz a la radiación electromagnética que puede ser percibida por el ojo y que se propaga en forma de ondas. Estas ondas se pueden propagar en el vacío así como en la materia. La interacción de la luz con la materia siempre ha sido de gran interés para la comunidad científica, es por ello que muchos investigadores han buscado la manera de describirla. Una forma de describir la interacción de la materia con la luz es a través de su índice de refracción.

La velocidad de la luz en el vacío es la misma para todas las longitudes de onda λ , pero cuando se propaga en un medio material es diferente para cada longitud de onda. La frecuencia ν de una onda está determinada por la fuente y no varía al cambiar de medio. La velocidad de propagación de la luz en un medio es menor que en el vacío, mientras que su frecuencia no cambia. Por lo tanto, dado que $\lambda\nu = c$ donde c es la velocidad de la luz,

esta debe variar al cambiar de medio. Para comparar la velocidad de la luz en un medio con la velocidad de la luz en el vacío se utiliza el índice de refracción n .

El índice de refracción (IR) n de un medio material transparente se define como el cociente de la velocidad de la propagación de la fase de la luz en el vacío c y la velocidad de la luz en el medio v ,

$$n = \frac{c}{v} \quad (1)$$

Cuando la luz, viajando en el vacío, entra a un nuevo material transparente, tal como el aire, agua o vidrio, la velocidad se reduce en proporción al índice de refracción del nuevo material. La medida del índice de refracción se puede relacionar con la microestructura de dicho material.

La luz viajando en un medio homogéneo y transparente, se propaga en una línea recta a una velocidad constante, a menos que sea refractada, reflejada, o perturbada de alguna manera. La intensidad de la luz (y de cualquier radiación electromagnética proveniente de una fuente puntual) es inversamente proporcional al cuadrado de la distancia viajada, así, después de que la luz ha viajado dos veces una distancia dada, la intensidad decae por un factor de cuatro.

Se han desarrollado diferentes técnicas experimentales para determinar el índice de refracción de medios homogéneos transparentes. Una de las técnicas más socorridas es determinar el índice de refracción por medio de la determinación del llamado ángulo crítico.

La refracción es el cambio de dirección que experimenta una onda al pasar de un medio a otro. Se produce cuando la onda incide oblicuamente sobre la superficie de separación de dos medios cuando tienen índices de refracción diferentes. La ley de Snell describe dicho cambio en la dirección y está dado por (ver Figura 1)

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2, \quad (2)$$

donde n_1 es el índice de refracción del primer medio, n_2 es el índice de refracción del segundo medio, y θ_1 y θ_2 los ángulos de incidencia y refracción respectivamente, medidos con respecto a la normal de la interface.

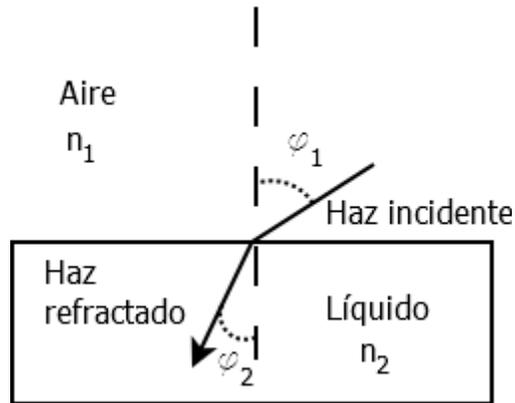


Figura 1. Fenómeno de refracción, representación de la ley de Snell

De acuerdo con la ley de Snell, una onda electromagnética se refleja, refracta o transmite de un medio a otro dependiendo del ángulo de incidencia y de los índices de refracción de los medios. Cuando la luz pasa de un medio de índice de refracción mayor a uno de índice de refracción menor, la luz se refracta alejándose de la normal. Eventualmente, la luz saldrá rasante a la superficie, por lo que el ángulo de refracción toma un valor de 90° con respecto a la normal. De esta forma se define el ángulo crítico θ_c :

$$n_1 \sin \theta_c = n_2 \sin 90^\circ$$

$$\sin \theta_c = \frac{n_2}{n_1} \quad (3)$$

De esta forma se visualiza una forma de medir el índice de refracción de un medio material. Si se conoce el índice de refracción de un medio y el ángulo de incidencia de la luz, será posible determinar el índice de refracción del medio bajo estudio. Este es precisamente el principio de operación del refractómetro de Abbe [1].

La refractometría es una técnica analítica que permite determinar el índice de refracción (IR) de una sustancia para conocer su composición o microestructura. El conocimiento del IR tiene una gama muy amplia de aplicaciones, desde determinar la pureza de una sustancia hasta aplicaciones más específicas como el determinar la cantidad de azúcar en vinos, o estimar el peso molecular en líquidos orgánicos, por ejemplo. Existen diferentes técnicas para medir el IR en sustancias homogéneas transparentes, pero una de las más socorridas tanto en laboratorios de investigación como en la industria es la medición por la determinación del ángulo crítico de la interface entre la muestra y un medio conocido, probablemente debido a su robustez y facilidad de uso.

Se ha buscado extender e interpretar el índice de refracción a sistemas coloidales, es por ello que se han desarrollado diferentes técnicas experimentales desde hace más de 40 años [2]–[8] y en algunos de estos trabajos se han empleado refractómetros de ángulo crítico tipo Abbe [2], [4], [7], [8]. Hemos de entender por suspensión coloidal a un sistema formado por dos o más fases, principalmente una denominada continua, normalmente fluida (a la cual nos referiremos como la matriz) y otra dispersa en forma de partículas, por lo general sólidas. Cuando la luz es transmitida a través de un medio coloidal, el esparcimiento de la luz por cada partícula localizada aleatoriamente da origen a un campo electromagnético que puede ser dividido en una componente promedio y una fluctuante. La componente promedio es llamada usualmente la componente coherente de la luz y la fluctuante es referida como la componente difusa de la luz. La componente coherente es aquella que mantiene una relación determinista entre su fase y la fase de la luz incidente y decrece en intensidad conforme la luz penetra en el coloide debido al esparcimiento y a la absorción; la componente difusa es la luz esparcida en todas direcciones. Conforme el coloide se vuelve más turbio el haz coherente eventualmente desaparecerá, y toda la luz será difusa, por ende toda la información estará contenida en dicha componente. La Figura 2 ilustra mediante una sucesión de fotografías las componentes coherente y difusa de luz al viajar por una suspensión turbia de partículas.



Figura 2. Ilustraciones de las componentes coherente y difusa de luz. Cuando la concentración de partículas es muy baja la componente coherente domina sobre la difusa (imagen más a la izquierda), conforme la concentración se incrementa la componente difusa domina hasta que eventualmente la componente coherente desaparece (imagen más a la derecha)

Ha existido mucho trabajo y mucho esfuerzo, desde hace ya algún tiempo, en tratar de interpretar la información contenida en el haz difuso para determinar las características básicas del sistema coloidal, tales como: la distribución de tamaños de partícula y las propiedades ópticas intrínsecas de éstas. A esto se le conoce como la "diffuse-wave spectroscopy" y cuenta, entre una de sus grandes ventajas, el que se pueda seguir la evolución dinámica del sistema en tiempo real, pero su aplicabilidad se encuentra limitada a concentraciones bajas de partículas. Por otro lado, también se ha trabajado en tratar de obtener información análoga, pero a partir de mediciones del haz coherente, midiendo por ejemplo su amplitud y dirección al ser reflejado y transmitido a través de una muestra con

interfaces planas, donde se propone un modelo para el cálculo de la amplitud de reflexión por el sistema coloidal utilizando la aproximación de campo efectivo, pero el cual resulta práctico sólo para sistemas con muy baja concentración de partículas [9].

El problema de medir un índice de refracción efectivo para la componente coherente de la luz en sistemas coloidales ha sido estudiado experimentalmente en varias ocasiones [2], [4], [10]–[12], pero las mediciones solo han sido posibles a bajas concentraciones. Cuando la concentración de partículas es alta, hasta donde sabemos, no existe bibliografía en la cual se busque medir explícitamente un índice de refracción efectivo para la componente difusa de luz.

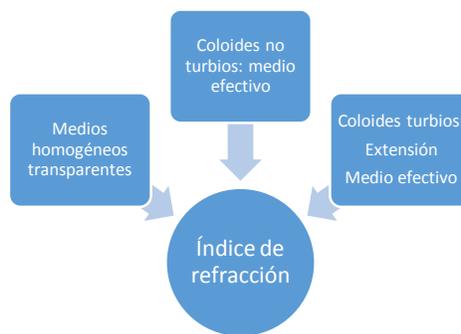


Figura 3. Diagrama que muestra que inherentemente tanto medios homogéneos como medios inhomogéneos pueden ser caracterizados mediante un índice de refracción (siendo un IR efectivo para suspensiones coloidales).

Muchas sustancias en la naturaleza y otras más creadas por el hombre son turbias, ejemplos de ello son la leche, las pinturas, la gelatina, la niebla, los polímeros, el papel, etcétera; es por ello la importancia de extender la caracterización de dichos sistemas en base a su índice de refracción efectivo para la componente difusa de luz, pues su aplicabilidad sería tan amplia como la de medios homogéneos transparentes actual.

El índice de refracción de un medio coloidal, depende del tamaño, forma, concentración e índice de refracción de las partículas coloidales así como del índice de refracción del medio matriz y de la longitud de onda. Un coloide será más turbio cuanto más contraste (diferencia) exista entre el IR de las partículas coloidales y la matriz, y en términos generales, será más difícil medir un sistema cuanto más turbidez se tenga [13].

Es difícil realizar mediciones de IR con un refractómetro de Abbe para suspensiones coloidales turbias ni a concentraciones grandes; el problema es que la luz no puede atravesar el coloide y además no se puede investigar la naturaleza de este IR efectivo.

Las mediciones del n_{eff} han sido hechas por varios caminos, pero todas son aplicables únicamente a suspensiones diluidas de partículas y otras son imprácticas para propósitos de ingeniería. Los métodos que usan transmisión (desviación, interferometría) están restringidos a dispersiones bastantes diluidas para medir la propagación coherente. Aquellos que emplean reflexión cerca del ángulo crítico o refracción son más prometedores teniendo buena precisión (0.0001 en $\text{Re}\{n_{eff}\}$) y son fáciles de usar y mucho más robustos. Los instrumentos comerciales modernos, ya sea en el laboratorio u on-line, invariablemente usan el método de ángulo crítico para obtener $\text{Re}\{n_{eff}\}$.

De experiencia propia sabemos que cuando el tamaño de partícula es comparable a la longitud de onda λ , la turbidez del sistema comienza a ser importante, degradando el borde del ángulo crítico, como se puede ver en un refractómetro de Abbe, y por ende modificando el índice de refracción. Debido a esta degradación no es posible determinar la parte real del n_{eff} con este tipo de instrumentos.

Actualmente existen dos formas muy generales de estudiar la propagación de la luz en medios turbios, la primera de ellas es estudiando la radiación difusa de luz mediante teorías de transferencia radiativa, y la segunda de ellas mediante teorías de medio efectivo. Transferencia radiativa es una herramienta muy útil cuando la concentración y el esparcimiento de la sustancia a medir es alto, sin embargo, no se conocen los límites de su validez y su instrumentación es algo más compleja de implementar que la de muchos sistemas ópticos. Las teorías de medio efectivo buscan caracterizar un sistema inhomogéneo mediante la respuesta óptica de un sistema homogéneo equivalente, asociando propiedades ópticas promedio al sistema bajo estudio. Desafortunadamente, esta técnica se encuentra limitada a concentraciones pequeñas de partículas, pero parece prometedora para explicar que ocurre a concentraciones más grandes.

1.3. Planteamiento del problema

En esta tesis se aborda un problema básico y un problema de ingeniería e instrumentación. Cuando la luz difusa, viajando en un coloide turbio, se refleja y transmite en una interface plana donde existe un cambio de índice de refracción, no es claro si se debería de asumir que la luz difusa está viajando en un medio con el índice de refracción del medio en el que se encuentran las partículas coloidales (usualmente referido como la matriz) o si se debería

asumir un índice de refracción efectivo. Muchos autores simplemente evitan este tema y la mayoría usa el índice de refracción de la matriz. La reflexión y transmisión de la luz difusa en la interface de un medio inhomogéneo es comúnmente tratada usando las relaciones de Fresnel asumiendo que el índice de refracción del medio inhomogéneo es el de la matriz (ejemplo de ello son las referencias [14]–[17]). La cuestión que surge es si se debería considerar un índice de refracción efectivo cuando se calcula la reflectancia y transmitancia de la luz difusa, en lugar del índice de refracción de la matriz, solamente. También, uno puede cuestionar la validez de las relaciones de Fresnel en este caso [9].

El índice de refracción de líquidos transparentes se mide comúnmente por la determinación del ángulo crítico de la interface entre la muestra líquida y la base de un prisma óptico de índice de refracción mayor. Si la muestra es iluminada con luz difusa, la luz transmitida dentro del prisma es confinada a un cono de luz limitado por el ángulo crítico de la interface. Midiendo el ángulo del borde del cono iluminado en el lado del prisma, se obtiene el ángulo crítico de la interface y de éste es posible determinar el índice de refracción de la muestra líquida. Este es el principio básico del refractómetro de Abbe introducido muchos años atrás [1]. El refractómetro de Abbe original es aún el más popular refractómetro para caracterizar líquidos en laboratorios de investigación y en la industria, debido probablemente a su robustez y alta precisión, sin embargo, su aplicabilidad sólo se limita a medios transparentes siendo impráctico en la medición de medios turbios.

Hace un par de décadas, Meeten y North investigaron el uso de refractómetros tipo-Abbe con coloides turbios [2]. El uso de otras técnicas de ángulo crítico con medios turbios han sido estudiadas [10]–[12]. De nuestro conocimiento, el trabajo fundamental de Meeten y North con un refractómetro tipo-Abbe en la referencia [2] no ha sido continuado. En la referencia [2] se observó que los perfiles de intensidad obtenidos de la luz transmitida dentro del prisma, alrededor del ángulo crítico, se suavizan comparados con aquellos obtenidos para un líquido transparente, conforme la muestra llega a ser más y más turbia. La razón es que el índice de refracción de los coloides turbios es complejo, incluso en la ausencia de absorción óptica, debido al esparcimiento, degradando el borde del cono de luz difusa. Ellos asumieron que el ángulo crítico de la interface con el coloide turbio era el ángulo más pequeño para el cual no se transmitiera luz dentro del prisma. Esta afirmación no puede ser siempre correcta y el error puede ser relativamente grande para algunas suspensiones altamente turbias, pues hasta este punto se desconocía que le ocurría al borde del cono de luz difusa que se generaba para concentraciones altas de partículas en las muestras

medidas. Una alternativa adecuada es realizar mediciones bajo características controladas y observar el efecto en los perfiles medidos, para posteriormente desarrollar un modelo para los perfiles de intensidad angular de luz transmitida alrededor del ángulo crítico y recuperar el índice de refracción complejo de un ajuste del modelo a los perfiles experimentales, éste es el trabajo realizado en esta investigación. La hipótesis inicial es que existe un IR efectivo n_{eff} para la luz difusa en un medio turbio.

El trabajo presentado en esta tesis consiste en primero medir las propiedades de difusión de la luz en medios turbios mediante una técnica ya establecida en la referencia [18] y explorar su extensión a mediciones espectroscópicas. El objetivo de esta parte es mostrar las limitaciones de estas técnicas impuestas por el esparcimiento dependiente, lo que muestra claramente la importancia de investigar la medición de la parte real del índice de refracción efectivo $\text{Re}\{n_{eff}\}$ en medios turbios. Posteriormente se desarrolla la instrumentación necesaria así como un modelo óptico para medir e interpretar el índice de refracción efectivo en un coloide turbio. Este es el tema central de esta tesis de investigación. Los resultados indican que podemos medir a concentraciones altas de partículas donde se observa claramente la ventaja de medir la $\text{Re}\{n_{eff}\}$ en medios turbios.

Finalmente, esta tesis está organizada de la siguiente manera: en el capítulo II describe algunos conceptos básicos para entender la caracterización de medios turbios mediante sus propiedades ópticas. El capítulo III describe algunas técnicas establecidas para la caracterización de medios turbios mostrando sus limitantes. El capítulo IV Describe el refractómetro por reflexión difusa propuesto en esta tesis para medir el IR efectivo. El capítulo V muestra los resultados obtenidos. El capítulo VI discute algunas aplicaciones de la técnica propuesta para medir el IR efectivo, y finalmente, el capítulo VII muestra las conclusiones finales.

Capítulo II

ANTECEDENTES. PROPIEDADES ÓPTICAS DE MEDIOS INHOMOGÉNEOS

II. ANTECEDENTES. PROPIEDADES ÓPTICAS DE MEDIOS INHOMOGENEOS

Muchos fenómenos naturales que ocurren día con día en la naturaleza son producto del esparcimiento y absorción de la luz, y muchos de ellos los podemos percibir de manera visual debido a la interacción de la luz con nuestros ojos. Fenómenos como el azul del cielo o el rojo del atardecer, el contraste del color blanco de las nubes con el azul del cielo o el color verde del follaje de los árboles son manifestaciones de la interacción de la luz por fenómenos de esparcimiento y absorción.

El estudio del esparcimiento de la luz tiene un enorme campo de aplicaciones. Bajo este contexto, este trabajo está limitado a sistemas coloidales con partículas esféricas o en promedio esféricas, las cuales nos permitirán entender el comportamiento de sistemas más complejos. A continuación se presentan algunos conceptos básicos para entender el desarrollo de este trabajo.

II.1. *Ideas generales sobre la absorción y el esparcimiento de luz*

El esparcimiento de las ondas electromagnéticas en un sistema está relacionado a la no homogeneidad de dicho sistema: heterogeneidad sobre la escala molecular o sobre la escala de agregados de muchas partículas. Independientemente del tipo de homogeneidad, el fundamento físico del esparcimiento es el mismo para todos los sistemas. La materia está compuesta por cargas eléctricas discretas: electrones y protones. Si un obstáculo, el cual puede ser un simple electrón, un átomo o molécula, una partícula sólida o líquida, es iluminado por una onda electromagnética, las cargas eléctricas en el obstáculo empiezan a oscilar debido al campo eléctrico de la onda incidente. Las cargas eléctricas aceleradas radian energía electromagnética en todas direcciones; a esta radiación secundaria se le llama radiación esparcida (utilizaremos la palabra *esparcimiento* como traducción de la palabra en inglés *scattering*) por el obstáculo:

Esparcimiento = onda incidente + onda re-radiada

En adición a la energía re-radiada, las cargas excitadas pueden transformar parte de la energía electromagnética incidente en otras formas de energía (energía térmica, por

ejemplo), en un proceso llamado *absorción*. El esparcimiento y la absorción no son procesos mutuamente independientes.

El problema fundamental que siempre consideramos es el esparcimiento y la absorción de partículas aisladas, sin embargo, en ambientes reales usualmente nos confrontamos con colecciones de muchas partículas. Incluso en el laboratorio, donde es posible hacer experimentos con partículas aisladas, es más usual hacer mediciones sobre muchas partículas.

Las partículas en una colección están electromagnéticamente acopladas: cada partícula es excitada por un campo externo y también por el campo esparcido resultante por todas las otras partículas; pero el campo esparcido por una partícula depende del campo total al cual es expuesto. Podemos simplificar considerablemente el análisis si asumimos esparcimiento simple: el número de partículas es suficientemente pequeño y su separación suficientemente grande tal que, en la vecindad de alguna partícula, el campo total esparcido por todas las partículas es pequeño comparado con el campo externo. Con esta suposición, el campo total esparcido es solo la suma de los campos esparcidos por las partículas individuales, donde cada una actúa por sobre el campo externo en forma aislada de las otras partículas. En experimentos de laboratorio, es posible preparar suspensiones diluidas de tamaño suficientemente pequeño para asegurar esparcimiento simple pero, como veremos en el desarrollo de este trabajo, es difícil establecer los límites de esta condición

Vamos a asumir, en suma al esparcimiento simple, que las partículas son muchas y su separación es aleatoria, lo cual implica esparcimiento incoherente, esto es, no hay relación sistemática entre las fases de las ondas esparcidas por las partículas individuales; así, la irradiancia total esparcida por la colección es solo la suma de la irradiancia esparcida por las partículas de forma individual (ver por ejemplo la pág. 9 de la referencia [13]).

Como muchos autores lo describen [13], [19], [20], existen dos clases generales de problemas en la teoría de interacción de la luz con las partículas:

El problema directo. Dada una partícula de forma, tamaño y composición específica, la cual es iluminada por un haz de irradiancia, polarización y frecuencia específicas, determinar el campo en todo punto.

El problema inverso. Por un análisis adecuado del campo esparcido, describir la partícula o partículas que son responsables del esparcimiento.

El problema que es de interés más frecuentemente es el problema inverso. Para resolver el problema inverso es necesario poder resolver el problema directo. En investigaciones de laboratorio, las técnicas de esparcimiento de luz son a menudo usadas para determinar el tamaño de las partículas de forma conocida así como su composición. Para entender las dificultades del problema inverso, consideremos que la información necesaria para especificar una única partícula es 1) el vector de amplitud y fase del campo esparcido en todas direcciones y 2) el campo dentro de la partícula (pág. 10 de [13], [20]). El campo dentro de la partícula usualmente no es accesible a la medición directa, aunque bajo ciertas condiciones, este campo puede ser aproximado por el campo incidente. Incluso en este caso especial, la amplitud y la fase del campo esparcido son requeridas; aunque esto no es imposible en principio, es raramente alcanzado en la práctica. Las mediciones usualmente disponibles para el análisis son la irradiancia y la fluencia de la luz esparcida dentro de un conjunto de direcciones. Estamos por lo tanto siempre en la cara con la tarea de tratar de describir una partícula (o peor aún, una colección de partículas) con menos que el conjunto teórico ideal de datos en la mano [19]. Pero esto no es necesariamente motivo de desesperación e intriga. A menudo, es posible obtener información suplementaria sobre las partículas, algunas de las cuales son obtenidas por otros medios diferentes a las técnicas de esparcimiento de luz, y son suficientes para ayudar en la descripción y resolución del problema. Así, no deberíamos de descartar la más pequeña información disponible o que pudiese llegar a estar disponible.

II.2. *Sección transversal y amplitud de esparcimiento*

Cuando una partícula es iluminada por un haz de luz de características específicas, la cantidad y distribución angular de la luz esparcida por la partícula, así como también la luz absorbida, depende de manera específica de la naturaleza de la partícula, esto es, su forma, tamaño así como del material con el cual está compuesta, además del material en el cual este inmerso. Esto representa una cantidad infinita de distintas posibilidades. Sin embargo, existen características comunes al fenómeno de esparcimiento y absorción por las partículas.

Cuando un objeto es iluminado por una onda, una parte de la potencia incidente es esparcida y otra parte es absorbida por el objeto. Las características de esos dos fenómenos, esparcimiento y absorción, puede ser expresado más convenientemente por asumir una onda plana incidente. Consideremos una onda plana electromagnética

linealmente polarizada propagándose en un medio con constante dieléctrica ϵ_0 y permeabilidad magnética μ_0 con el campo eléctrico dado por

$$\bar{\mathbf{E}}_i(\bar{\mathbf{r}}) = \hat{\mathbf{e}}_i \exp(ik\hat{\mathbf{a}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}) \quad (4)$$

La amplitud $|\mathbf{E}_i|$ se elige para ser 1 volt/metro, k es el número de onda, λ es la longitud de onda en el medio, $\hat{\mathbf{a}}_i$ es un vector unitario en la dirección de la propagación de la onda, y $\hat{\mathbf{e}}_i$ es un vector unitario en la dirección de su polarización.

El objeto puede ser una partícula dieléctrica tal como una gota de lluvia o una partícula de hielo, o un cuerpo conductor tal como un avión. El campo total $\bar{\mathbf{E}}$ a una distancia R de un punto de referencia del objeto, en la dirección del vector unitario $\hat{\mathbf{o}}$, consiste del campo eléctrico incidente $\bar{\mathbf{E}}_i$ y el campo esparcido por la partícula $\bar{\mathbf{E}}_s$ (Figura 4). Dentro de una distancia $R < D^2/\lambda$ (donde D es típicamente el diámetro del objeto), el campo $\bar{\mathbf{E}}_s$ es muy complicado por las variaciones de amplitud y fase debido a la interferencia entre las contribuciones de diferentes partes del objeto, y el punto de observación $\bar{\mathbf{r}}$ se dice que está en el campo cercano del objeto. Cuando $R > D^2/\lambda$, sin embargo, el campo esparcido $\bar{\mathbf{E}}_s$ se comporta como una onda esférica y está dada por:

$$\bar{\mathbf{E}}_s(\bar{\mathbf{r}}) = \bar{f}(\hat{\mathbf{o}}, \hat{\mathbf{a}}_i) \frac{e^{-ikR}}{R} \quad \text{para} \quad R > \frac{D^2}{\lambda} \quad (5)$$

$\bar{f}(\hat{\mathbf{o}}, \hat{\mathbf{a}}_i)$ representa la amplitud, fase y polarización de la onda esparcida en el campo lejano en la dirección $\hat{\mathbf{o}}$ cuando el objeto es iluminado con una onda plana propagándose en la dirección $\hat{\mathbf{a}}_i$, con una amplitud unitaria y se le denomina *amplitud de esparcimiento*.

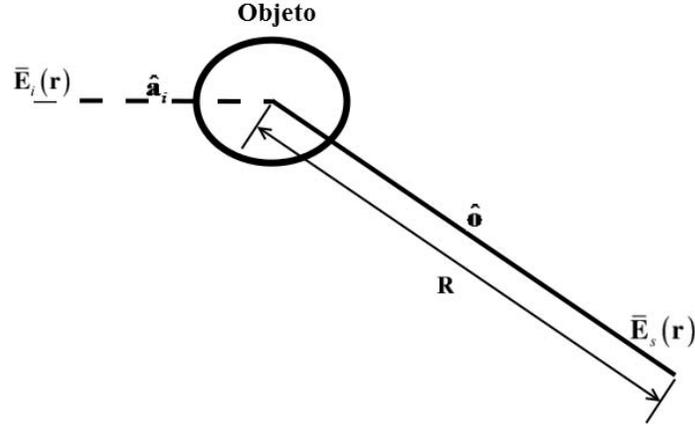


Figura 4. Consideremos una onda plana $\mathbf{E}_i(\mathbf{r})$ incide sobre un objeto y el campo esparcido $\mathbf{E}_s(\mathbf{r})$ es observado en una dirección $\hat{\mathbf{o}}$ a una distancia \mathbf{R} .

Consideremos la densidad del flujo de potencia esparcido S_s a una distancia R desde el objeto en la dirección $\hat{\mathbf{o}}$ causado por una densidad de flujo de potencia S_i . Definimos la *sección transversal de esparcimiento diferencial* como sigue:

$$\sigma_d(\hat{\mathbf{o}}, \hat{\mathbf{a}}_i) = \lim_{R \rightarrow \infty} \frac{R^2 S_s}{S_i} = |f(\hat{\mathbf{o}}, \hat{\mathbf{a}}_i)|^2 = \frac{\sigma_i}{4\pi} p(\hat{\mathbf{o}}, \hat{\mathbf{a}}_i), \quad (6)$$

donde S_i y S_s son las magnitudes de los vectores de la densidad de flujo de potencia incidente y esparcida,

$$\bar{S}_i = \frac{1}{2} (\bar{\mathbf{E}}_i \times \bar{\mathbf{H}}_i^*) = \frac{|E_i|^2}{2\eta_0} \hat{\mathbf{a}}_i, \quad \bar{S}_s = \frac{1}{2} (\bar{\mathbf{E}}_s \times \bar{\mathbf{H}}_s^*) = \frac{|E_s|^2}{2\eta_0} \hat{\mathbf{o}} \quad (7)$$

donde $\eta_0 = (\mu_0/\epsilon_0)^{1/2}$ es la impedancia característica del medio. σ_d tiene dimensiones de área/ángulo-sólido. Esto puede definirse físicamente como: supongamos que la densidad del flujo de potencia observado en la dirección $\hat{\mathbf{o}}$ se extiende uniformemente sobre un estereorradián de ángulo sólido alrededor de $\hat{\mathbf{o}}$. Entonces la sección transversal de un objeto que causaría solo esta cantidad de esparcimiento debería de ser σ_d , por lo que σ_d varía con $\hat{\mathbf{o}}$. La cantidad adimensional $p(\hat{\mathbf{o}}, \hat{\mathbf{a}}_i)$ se llama la función de fase y se usa comúnmente en la teoría de transferencia radiativa. σ_i es la *sección transversal total* que se definirá más adelante.

Consideremos la potencia total esparcida observada a todos los ángulos alrededor del objeto. La sección transversal de un objeto que produce esta cantidad de esparcimiento es llamada la *sección transversal de esparcimiento* σ_s , y está dada por:

$$\sigma_s = \int_{4\pi} \sigma_d d\omega = \int_{4\pi} |\bar{f}(\hat{\mathbf{o}}, \hat{\mathbf{a}}_i)| d\omega = \frac{\sigma_i}{4\pi} \int_{4\pi} p(\hat{\mathbf{o}}, \hat{\mathbf{a}}_i) d\omega, \quad (8)$$

donde $d\omega$ es un elemento de ángulo sólido diferencial. Alternativamente, también se suele representar como:

$$\sigma_s = \frac{\int_{S_0} \text{Re} \left(\frac{1}{2} \bar{\mathbf{E}}_s \times \bar{\mathbf{H}}_s^* \right) \cdot d\bar{\mathbf{a}}}{|S_i|}, \quad (9)$$

Donde S_0 es una superficie arbitraria que encierra al objeto (Figura 5) y $d\bar{\mathbf{a}}$ es una representación vectorial del área superficial dirigida hacia afuera.

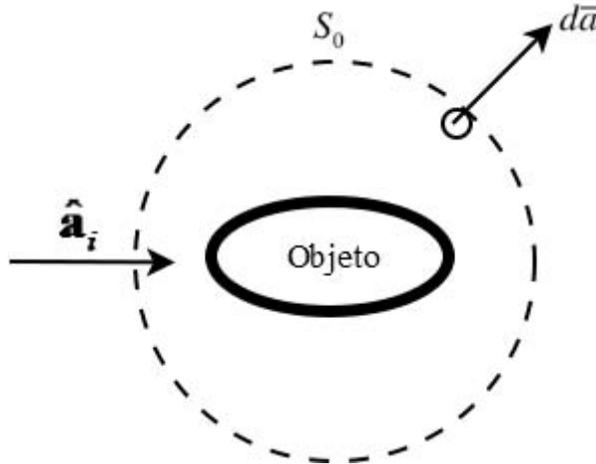


Figura 5. Área S_0 rodeando el objeto

Ahora consideremos la potencia total absorbida por el objeto. La sección transversal de un objeto que debería corresponder a esta potencia es llamada σ_a , la *sección transversal de absorción*. Se puede expresar en términos del flujo de potencia total entrando al objeto como:

$$\sigma_a = \frac{\int_{S_0} \text{Re} \left(\frac{1}{2} \bar{\mathbf{E}} \times \bar{\mathbf{H}}^* \right) \cdot d\bar{\mathbf{a}}}{|S_i|} \quad (10)$$

Donde $\bar{\mathbf{E}} = \bar{\mathbf{E}}_i + \bar{\mathbf{E}}_s$ y $\bar{\mathbf{H}} = \bar{\mathbf{H}}_i + \bar{\mathbf{H}}_s$ son los campos totales. Finalmente, la suma de las secciones transversales de esparcimiento y absorción se llama sección transversal total σ_t o la *sección transversal de extinción*:

$$\sigma_t = \sigma_s + \sigma_a. \quad (11)$$

La relación W_0 de la sección transversal de esparcimiento a la sección transversal total es llamada el albedo del objeto y está dada por:

$$W_0 = \frac{\sigma_s}{\sigma_t} = \frac{1}{\sigma_t} \int_{4\pi} |\bar{f}(\hat{\mathbf{o}}, \hat{\mathbf{a}}_i)|^2 d\omega = \frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} p(\hat{\mathbf{o}}, \hat{\mathbf{a}}_i) d\omega. \quad (12)$$

Las secciones transversales son también normalizadas por las secciones transversales geométricas σ_g y son llamadas la eficiencia de absorción Q_a , la eficiencia de esparcimiento Q_s y la eficiencia de extinción Q_e ,

$$Q_a = \frac{\sigma_a}{\sigma_g}, \quad Q_s = \frac{\sigma_s}{\sigma_g}, \quad Q_e = \frac{\sigma_e}{\sigma_g}. \quad (13)$$

II.3. **Matriz de esparcimiento**

La solución exacta del esparcimiento de una onda plana electromagnética por una esfera dieléctrica homogénea e isotrópica, de tamaño arbitrario usualmente es referido como la teoría de Mie [13], [19]. En general, la amplitud de esparcimiento $\bar{f}(\hat{\mathbf{o}}, \hat{\mathbf{a}}_i)$ la definimos como

$$\bar{\mathbf{E}}_s(\bar{\mathbf{r}}) = \bar{f}(\hat{\mathbf{o}}, \hat{\mathbf{i}}) \frac{e^{-ikR}}{R} \quad (14)$$

para una onda incidente polarizada linealmente dada por

$$\bar{\mathbf{E}}_i(\mathbf{r}) = e^{(ik\cdot\mathbf{r})} \hat{\mathbf{e}}_i = E_{\parallel} \hat{\mathbf{e}}_{\parallel i} + E_{\perp} \hat{\mathbf{e}}_{\perp i}. \quad (15)$$

Para generalizar la descripción de la onda electromagnética esparcida para incluir ondas con cualquier polarización, parcialmente polarizadas o no polarizadas, es conveniente elegir el siguiente sistema de coordenadas: elegimos el eje z en la dirección de la onda incidente, y el plano yz como el plano de esparcimiento, el cual se define como el plano que incluye

la dirección de la onda incidente \hat{i} y la dirección de observación \hat{o} (ver la Figura 6). La onda incidente tiene dos componentes, $\hat{e}_{\perp i}$ y $\hat{e}_{\parallel i}$ en la dirección perpendicular y paralela, respectivamente, al plano de esparcimiento. La onda esparcida en la dirección \hat{o} tiene dos componentes, $\hat{e}_{\perp s}$ y $\hat{e}_{\parallel s}$ perpendicular y paralela, y por lo tanto podemos escribir [21],

$$\begin{pmatrix} E_{\perp s} \\ E_{\parallel s} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{ikr} \\ R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_{11} & f_{12} \\ f_{21} & f_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\perp i} \\ E_{\parallel i} \end{pmatrix} \quad (16)$$

$E_{\parallel i}$ y $E_{\perp i}$ son evaluados en el origen $x = y = z = 0$, y $E_{\parallel s}$ y $E_{\perp s}$ están a la distancia R del origen. f_{11} , f_{12} , f_{21} y f_{22} son funciones de θ y ϕ , y están relacionados a las funciones de esparcimiento S_1 , S_2 , S_3 y S_4 usadas por van de Hulst y en la solución de Mie para una esfera:

$$f_{11} = \left(-\frac{1}{ik}\right)S_1, \quad f_{12} = \left(-\frac{1}{ik}\right)S_4, \quad f_{21} = \left(-\frac{1}{ik}\right)S_3, \quad f_{22} = \left(-\frac{1}{ik}\right)S_2. \quad (17)$$

Debido a la linealidad de las condiciones a la frontera la amplitud del campo esparcido es una función lineal de la amplitud del campo incidente. La relación entre el campo incidente y el campo esparcido es convenientemente escrito en forma matricial

$$\begin{pmatrix} E_{\parallel s} \\ E_{\perp s} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{ikr} \\ -ikR \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\parallel i} \\ E_{\perp i} \end{pmatrix}, \quad (18)$$

Los elementos de la *matriz de amplitud de esparcimiento* dependen, en general, de θ , el ángulo de esparcimiento, y del ángulo azimutal ϕ . Si la partícula es esféricamente simétrica, $S_3 = S_4 = 0$ y por lo tanto la matriz contiene solo dos elementos.

$$\begin{pmatrix} E_{\parallel s} \\ E_{\perp s} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{ikr} \\ -ikR \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_2 & 0 \\ 0 & S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\parallel i} \\ E_{\perp i} \end{pmatrix}, \quad (19)$$

En la dirección de incidencia ("forward direction") $\theta = 0$, tenemos:

$$S_2(\theta = 0^\circ) = S_1(\theta = 0^\circ) = S(0^\circ) \quad (20)$$

Donde nos referimos a $S(0^\circ)$ como la amplitud de esparcimiento en la dirección de incidencia.

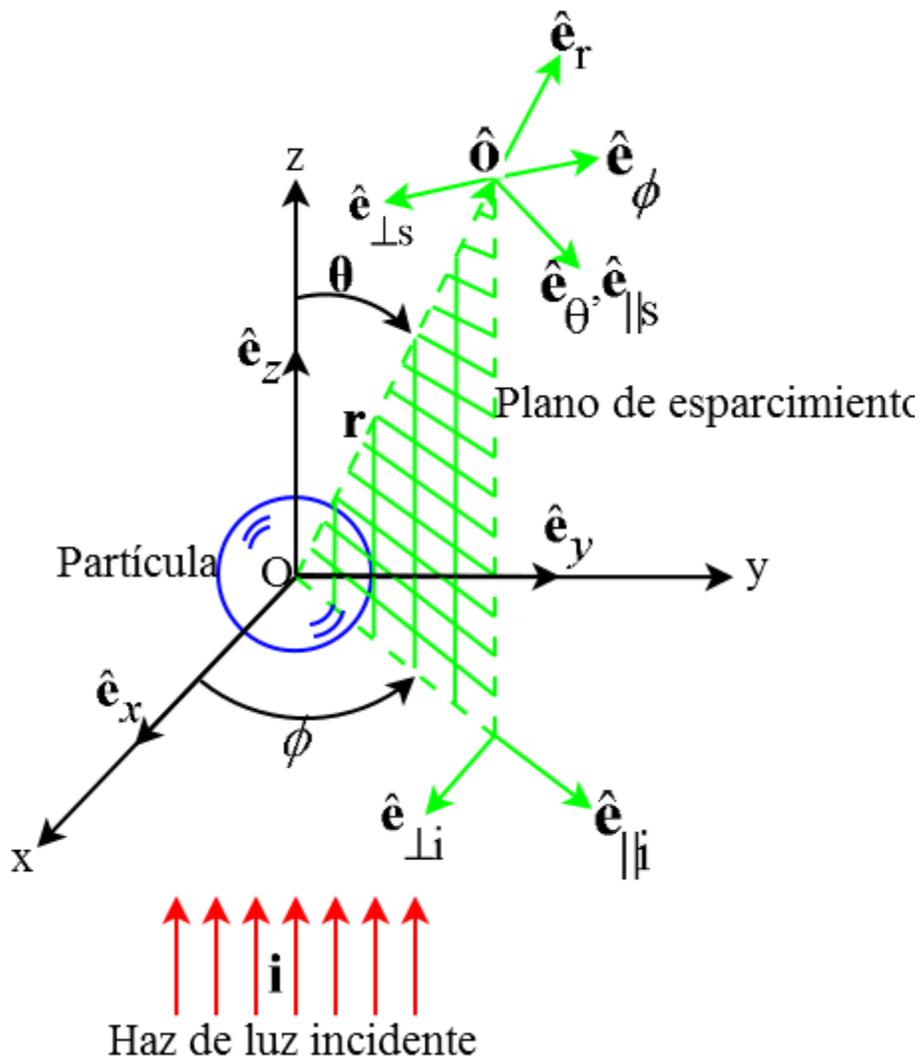


Figura 6. Esparcimiento por una partícula esférica

II.4. Teoría de Transferencia Radiativa

II.4.1. Introducción

La interacción de la luz con medios no homogéneos es un problema cotidiano que se ha estudiado desde hace muchos años. Desde un punto de vista teórico, el problema se ha abordado desde dos puntos de vista diferentes: los métodos rigurosos y los métodos heurísticos.

Los métodos rigurosos o analíticos parten o se basan de las ecuaciones de Maxwell. En ellas se introducen las propiedades ópticas y estadísticas de los medios y se obtienen expresiones para cantidades estadísticas como el promedio, la varianza o funciones de

correlación. El procedimiento puede considerarse riguroso ya que, en principio, los efectos de esparcimiento, absorción, difracción e interferencia pueden ser incluidos. Sin embargo, es difícil avanzar en esta línea, ya que en algún momento se tiene que recurrir a aproximaciones. Esto restringe la validez de los resultados a un rango específico de parámetros.

Por otro lado, la *Teoría de Transporte* o *Teoría de Transferencia Radiativa*, no empieza con la ecuación de onda. En ésta se hacen consideraciones sobre el transporte de energía en un medio con heterogeneidades. Se trata de una teoría heurística en la que se desprecian los efectos de interferencia entre las ondas esparcidas. La justificación de esto se basa en la idea de que al promediar sobre configuraciones, o sobre longitudes de onda, los efectos de interferencia desaparecen, de manera que podemos considerar sumas de intensidad en lugar de suma de amplitudes de campo esparcido.

La teoría de transferencia radiativa fue iniciada por Schuster en 1905 al estudiar la física de las atmósferas estelares, interesado en estudiar la transferencia radiativa en atmósferas con niebla, definidas por tener una cantidad significativa de esparcimiento de luz [22], [23]. La ecuación integro-diferencial básica se conoce como la ecuación de transferencia radiativa y la forma más conocida fue establecida por Chandrasekhar [23]. Se ha implementado con éxito en una gran diversidad de problemas, tales como el estudio de visibilidad atmosférica, iluminación en medios acuáticos y biológicos, en óptica de papeles y pinturas, y en el intercambio de energía radiativa en la atmósfera de planetas, estrellas y galaxias.

II.4.2. Irradiancia y Razón de Fluencia

La potencia óptica se define como la energía por unidad de tiempo. La unidad de energía es el Joule (J) y la potencia tiene unidades de Joule por segundo o Watts (W). También existen otras cantidades normalizadas por unidades de área. Usualmente se escriben cantidades expresadas en W/m^2 sin especificar si el área es plana o curva y cuál es su orientación.

Generalmente los sistemas de medición ópticos se calibran usando luz con una dirección específica. Sin embargo, frecuentemente la luz ambiente que reciben muchos sistemas ópticos no tienen una dirección específica, es decir, no reciben luz colimada.

Es por ello que debemos considerar que los detectores que utilizamos suelen tener una superficie plana de detección y creemos que siempre los alineamos a la fuente de medición, sin embargo, consideremos también que existen muchos sistemas donde el esparcimiento de la luz hace necesario poder medir en todas direcciones, haciéndolos insensibles al ángulo de incidencia de la luz que se desea medir. De esta forma es posible definir las siguientes cantidades:

Irradiancia. Es la potencia incidente en una superficie plana de área unitaria.

Razón de fluencia energética (razón de fluencia). Es la potencia incidente sobre una esfera de sección transversal unitaria. El termino fluencia fue definido por Rupert (1974) [24], [25].

Las Figura 7a y 7b ilustran el concepto de irradiancia y fluencia en diferentes situaciones.

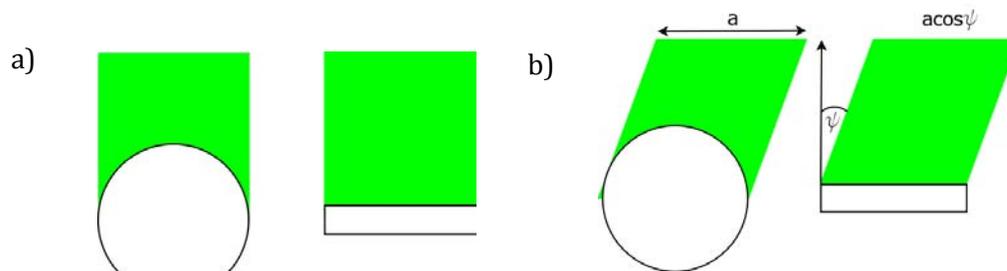


Figura 7. Los conceptos de irradiancia y razón de fluencia con iluminación direccional. En el caso de incidencia normal la irradiancia y la fluencia son iguales. Para incidencia oblicua el sensor de irradiancia recibe solamente una fracción de lo que percibe el detector de la razón de fluencia.

En la Figura 7a se tiene luz colimada incidiendo perpendicularmente al plano del detector de irradiancia. En este caso la superficie unitaria y la esfera de sección transversal de área unitaria interceptaran el haz de luz de forma equivalente y la irradiancia será la misma que la razón de fluencia.

En la Figura 7b se muestra el caso cuando se incide luz colimada que hace un ángulo Ψ con respecto a la normal al plano del detector de irradiancia. En este caso la luz interceptada por la superficie plana de área unitaria es menor que la interceptada por la esfera de sección transversal unitaria. La irradiancia y razón de fluencia diferirán por un factor $\cos \Psi$. Debido a que $\cos \Psi$ es menor que la unidad, en este caso la irradiancia será menor que la razón de fluencia.

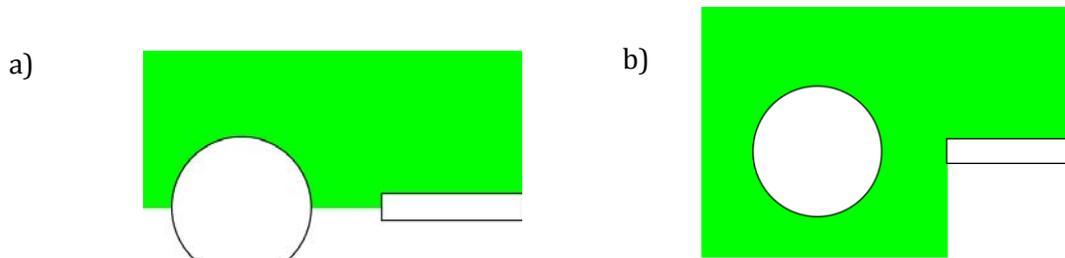


Figura 8. En el caso de iluminación difusa por la parte superior la razón de la fluencia será el doble de la irradiancia. Si iluminamos de manera difusa en todas direcciones el detector de irradiancia recibirá solamente luz de la parte superior. En este caso la razón de fluencia es cuatro veces la irradiancia.

En la Figura 8a se ilustra el caso de luz difusa incidiendo por el hemisferio superior en la parte superior. En este caso la irradiancia será la mitad de la fluencia. Finalmente en la Figura 8b mostramos el caso de luz difusa incidiendo de manera isotrópica. La esfera es iluminada en todas direcciones pero la superficie plana solo recibe luz del hemisferio superior. En este caso la irradiancia es un cuarto de la razón de fluencia. Es posible ver esto recordando que el área de un círculo es un cuarto del área de la esfera con el mismo radio.

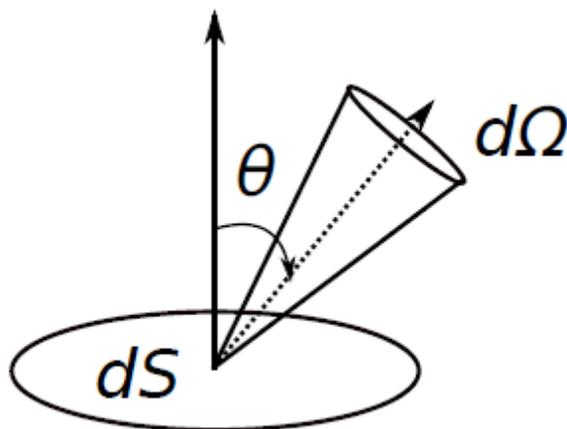


Figura 9. Definición de Irradiancia.

También tenemos que considerar la potencia de luz emitida que se distribuye en diferentes direcciones, de manera que también es interesante especificar la potencia de emisión por estereorradián. Esta cantidad es llamada la intensidad radiativa en esa dirección y se mide en $W \cdot sr^{-1}$. La intensidad radiativa por unidad de área en un plano perpendicular a la dirección de propagación de la luz es llamada radiancia y su unidad es $W \cdot sr^{-1}m^{-2}$. La radiancia (que la denotaremos por I , ver Figura 9) es la potencia radiante P que es emitida

por un elemento de área diferencial dS en un ángulo sólido $d\Omega$, que está centrado en una dirección especificada por un ángulo θ (ángulo entre la normal a dS y la dirección de observación). La cantidad de potencia dP fluyendo a través del área dS dentro del ángulo sólido $d\Omega$ en una dirección específica $\cos\theta$ en un intervalo de frecuencia $d\nu$ está dada por:

$$dP = I \cos\theta dS d\Omega d\nu \quad (21)$$

Si integramos la radiancia sobre todas las direcciones (4π radianes), obtenemos la razón de fluencia.

II.4.3. Propiedades ópticas de medios inhomogéneos

Consideremos la interacción de la luz con un medio no homogéneo compuesto por partículas separadas entre sí una distancia suficientemente grande para tener esparcimiento independiente, que van de Hulst [21] establece a más de tres veces el radio de la partícula.

Supongamos que tenemos iluminación direccional colimada con una irradiancia I_0 . Si consideramos procesos lineales de absorción, la potencia absorbida por partícula será proporcional a la irradiancia incidente. Es decir

$$P_a = \sigma_a I_0 \quad (22)$$

donde σ_a es el coeficiente de proporcionalidad entre la potencia y la irradiancia. Las unidades son de área, por lo que también se le nombra como sección transversal de absorción. De manera similar la potencia esparcida por partícula se puede escribir como

$$P_s = \sigma_s I_0 \quad (23)$$

donde σ_s es la sección transversal de esparcimiento. La suma de las secciones transversales de absorción y esparcimiento se denomina como la sección transversal de extinción por partícula.

$$\sigma_{ext} = \sigma_s + \sigma_a \quad (24)$$

Consideremos un haz de irradiancia I y sección transversal σ_b , que incide sobre una rebanada de un medio no homogéneo de espesor Δz . Por simplicidad supondremos que

el haz tiene irradiancia uniforme dentro de su sección transversal. El volumen del medio iluminado es V y contiene $N = \rho V$ partículas, donde ρ es la densidad volumétrica. Suponiendo que la densidad de partículas es demasiado baja para que no haya efectos de esparcimiento múltiple, cada partícula absorbe una potencia $\sigma_a I_0$ y esparce una potencia $\sigma_s I_0$, por lo que la potencia que pierde el haz al atravesar la rebanada es

$$\begin{aligned} P_{ext} &= N \sigma_{ext} I_0 \\ &= \rho \sigma_{ext} \Delta z P_0 \\ &= \rho \sigma_{ext} dz P_0. \end{aligned} \quad (25)$$

Dividiendo entre la sección transversal del volumen considerado encontramos la reducción de irradiancia del haz al pasar a través del medio

$$\Delta I = \rho \sigma_{ext} \Delta z I_0. \quad (26)$$

Definimos $\mu_t = \rho \sigma_{ext}$ llamándolo coeficiente total de extinción y tiene unidades de longitud⁻¹.

Podemos escribir la siguiente ecuación diferencial

$$dI = -\mu_t I dz. \quad (27)$$

μ_t representa una propiedad del medio que, a través de la relación $\mu_t = \rho \sigma_{ext}$, podemos relacionar con las propiedades de las inhomogeneidades.

Podemos escribir el coeficiente de extinción en términos de las propiedades de absorción y esparcimiento de las partículas

$$\begin{aligned} \mu_t &= \rho \sigma_{ext} \\ &= \rho \sigma_s + \rho \sigma_a \\ &= \mu_s + \mu_a \end{aligned} \quad (28)$$

donde los coeficientes de absorción y esparcimiento se denotan por $\mu_a + \mu_s$, respectivamente. Suponiendo que tenemos partículas idénticas y que las propiedades estadísticas del medio son independientes de la posición, estas cantidades representan la probabilidad de la luz sea absorbida o esparcida por unidad de longitud y que se pueden escribir en términos de las propiedades de las partículas como

$$\mu_a = \rho \sigma_a \qquad \mu_s = \rho \sigma_s \quad (29)$$

II.4.4. La aproximación de difusión

La propagación de luz a través de medios inhomogéneos puede ser modelada con la ecuación de transporte [20],

$$\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} I(\mathbf{r}, \hat{s}, t) + \hat{s} \cdot \nabla I(\mathbf{r}, \hat{s}, t) + \mu_t I(\mathbf{r}, \hat{s}, t) = \mu_s \int_{4\pi} I(\mathbf{r}, \hat{s}', t) f(\hat{s}, \hat{s}') d\Omega' + S(\mathbf{r}, \hat{s}, t). \quad (30)$$

Donde I es la intensidad específica o radiancia en la posición \mathbf{r} , esto es la energía, emitiéndose en la dirección \hat{s} al tiempo t , por unidad de ángulo sólido, por unidad de tiempo y por unidad de área normal a la dirección \hat{s} ; c es la velocidad de la luz en el medio difusivo, $f(\hat{s}, \hat{s}')$ representa la función de fase, que es una función de densidad de probabilidad que describe los cambios en la dirección de la luz entre \hat{s}' y \hat{s} , y $S(\mathbf{r}, \hat{s}, t)$ siendo la distribución de fuentes.

El lado izquierdo de la ecuación de transporte representa la tasa del cambio temporal de la radiancia. En el lado derecho, el primer término describe el decremento del flujo a lo largo de \hat{s}' , el segundo término la absorción dentro del elemento de volumen o el esparcimiento fuera de la dirección \hat{s} , el tercer y cuarto términos representan el incremento en la radiancia por esparcimiento en la dirección \hat{s} , de cualquier otra dirección \hat{s}' o de la introducción de fotones por fuentes. La ecuación de transporte es una descripción heurística del transporte de luz, que trata a los fotones como partículas sometidas a colisiones elásticas aleatorias o eventos de absorción. Los efectos de coherencia y polarización son ignorados en esta representación de la ecuación de transporte.

Es muy complicado obtener soluciones analíticas para esta ecuación integro-diferencial excepto para geometrías y fuentes con distribuciones sencillas, como medios infinitos plano, donde se han desarrollado estrategias para obtener soluciones aproximadas.

Uno de los métodos más comunes es la secuencia de aproximaciones que desemboca en la llamada aproximación P_n . La descripción de esta aproximación está basada en el desarrollo presentado por Hull [26] y parcialmente en las de Ishimaru [20], Case y Zweifel [27], y Boas [28].

II.4.5. La aproximación P_1

En la aproximación P_1 , la radiancia, el término de la fuente, y la función de fase, pueden ser escritos como la suma de un término isotrópico y un término anisotrópico lineal:

$$\begin{aligned} I(\mathbf{r}, \hat{s}, t) &= \frac{1}{4\pi} \Phi(\mathbf{r}, t) + \frac{3}{4\pi} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \cdot \hat{s}, \\ S(\mathbf{r}, \hat{s}, t) &= \frac{1}{4\pi} S_0(\mathbf{r}, t) + \frac{3}{4\pi} S_1(\mathbf{r}, t) \cdot \hat{s}, \end{aligned} \quad (31)$$

y

$$f(\hat{s} \cdot \hat{s}') = \frac{1}{4\pi} + \frac{3}{4\pi} g_1 \hat{s} \cdot \hat{s}'. \quad (32)$$

donde

$$\Phi(\mathbf{r}, t) = \int_{4\pi} L(\mathbf{r}, \hat{s}, t) d\Omega, \quad (33)$$

es la irradiancia esférica (o tasa de fluencia) y

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \int_{4\pi} L(\mathbf{r}, \hat{s}, t) \hat{s} d\Omega, \quad (34)$$

es el vector de densidad de flujo radiante. En estas expresiones, S_0 y S_1 están relacionados con los momentos monopolar y dipolar de la fuente.

Sustituyendo las ecuaciones anteriores en la ecuación de transferencia radiativa, e integrando sobre todos los ángulos sólidos, encontramos una ecuación diferencial que involucra a Φ y a \mathbf{j} :

$$\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \Phi(\mathbf{r}, t) + \mu_a \Phi(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = S_0(\mathbf{r}, t). \quad (35)$$

Encontramos una segunda ecuación multiplicando la ecuación (35) por \hat{s} e integrando sobre todos los ángulos:

$$\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) + (\mu'_s + \mu_a) \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{3} \nabla \cdot \Phi(\mathbf{r}, t) = S_1(\mathbf{r}, t). \quad (36)$$

Tomando la divergencia de (36), estas ecuaciones pueden ser desacopladas, con lo que se encuentra una ecuación individual para Φ :

$$\begin{aligned}
-D\nabla^2\Phi(\mathbf{r},t) + c\mu_a\Phi(\mathbf{r},t) + \frac{\partial\Phi(\mathbf{r},t)}{\partial t} + \frac{3D}{c}\left[\mu_a\frac{\partial\Phi(\mathbf{r},t)}{\partial t} + \frac{1}{c}\frac{\partial^2\Phi(\mathbf{r},t)}{\partial t^2}\right] = \\
cS_0(\mathbf{r},t) - 3D\nabla\cdot S_1(\mathbf{r},t) + \frac{3D}{c}\frac{\partial S_0}{\partial t},
\end{aligned} \tag{37}$$

Donde $D = \frac{c}{3(\mu_a + \mu'_s)}$ se conoce como el coeficiente de difusión y $\mu'_s = \mu_s(1-g)$ como el coeficiente de esparcimiento reducido. La ecuación (37) constituye la aproximación P_1 a la ecuación de transferencia radiativa. La ecuación para la difusión de luz dependiente del tiempo se obtiene cuando los dos últimos términos del lado izquierdo de la ecuación (37) son despreciados. La validez de esta suposición se discute en [26]. Así, la ecuación de la aproximación P_1 se expresa como:

$$-D\nabla^2\Phi(\mathbf{r},t) + c\mu_a\Phi(\mathbf{r},t) + \frac{\partial}{\partial t}\Phi(\mathbf{r},t) = cS_0(\mathbf{r},t) - 3D\nabla\cdot S_1(\mathbf{r},t) \tag{38}$$

Asumiendo una fuente isotrópica, las componentes en estado estable de la ecuación (38) produce la ecuación de difusión

$$D\nabla^2\Phi(\mathbf{r}) - \mu_a\Phi(\mathbf{r}) = -S_0(\mathbf{r}) \tag{39}$$

La función de Green de la ecuación de difusión asumiendo un medio infinito homogéneo está dado por [29]

$$\Phi(r) = \frac{1}{4\pi r D} \exp\left(-r\sqrt{\frac{\mu_{att}}{D}}\right) \tag{40}$$

donde μ_{att} es el coeficiente de atenuación y está dado por $\mu_{att} = \sqrt{3\mu_a\mu'_s}$.

II.4.6. Coeficiente de esparcimiento reducido μ'_s

En la aproximación P_1 el coeficiente de esparcimiento reducido siempre aparece multiplicado por un factor $(1-g)$. Este producto es llamado el coeficiente de esparcimiento reducido. El hecho de que μ_s entre en la aproximación P_1 de esta manera indica que, en situaciones donde la aproximación P_1 es válida (fronteras lejanas y fuentes isotrópicas), el

esparcimiento anisotrópico puede ser modelado como esparcimiento isotrópico, pero con un coeficiente de esparcimiento reducido por un factor $(1 - g)$. De esta forma, cuando se trabaja con medios en los que domina el esparcimiento múltiple es costumbre describir sus propiedades ópticas en términos de sus propiedades ópticas reducidas, definidas por:

$$\begin{aligned}\mu'_s &= \mu_s (1 - g) \\ \mu'_e &= \mu'_s + \mu_a \\ a' &= \frac{\mu'_s}{\mu'_s + \mu_a}.\end{aligned}\tag{41}$$

donde μ'_e es el coeficiente de extinción total reducido y a' es el albedo reducido. Otras cantidades de interés son el camino libre medio $l = 1/\mu_s$ y el camino libre medio de transporte $l^* = 1/\mu'_s$.

II.4.7. Teoría de Kubelka-Munk

La teoría de Kubelka Munk es una aproximación de dos flujos a la teoría general de transferencia radiativa describiendo la propagación a través de un medio que absorbe, emite y esparce luz. Esta asume que la luz se propaga en solo dos direcciones opuestas, con las variaciones del flujo en algún punto del medio siendo proporcionalmente lineales a los dos flujos opuestos locales. Las constantes de proporcionalidad, K y S , se estiman dependiendo de las propiedades de esparcimiento y absorción del medio. Debido a su simplicidad –y por tanto su utilidad- la teoría ha sido el modelo teórico aplicado más ampliamente usado en el estudio de la propagación de luz en medios turbios desde su introducción en 1931 [30], [31]. Mientras que este modelo disfruta de gran éxito en un amplio rango de aplicaciones científicas e industriales, existen deficiencias que limitan su aplicabilidad a sistemas específicos con medios que contienen componentes absorbentes [31].

La teoría original de Kubelka Munk (KM) fue desarrollada para la propagación de luz en capas de colorantes paralelas, de extensión infinita en el plano XY [30], [32], [33]. Las suposiciones fundamentales de la teoría de KM fueron que las capas fueran homogéneas y que la distribución de la luz dentro de la capa fuera completamente difusa. De esas suposiciones, la propagación de la luz en la capa era simplemente representado por dos flujos de luz difusa a través de la capa, uno entrando al medio y el otro de manera

simultánea saliendo de él. Después de la introducción en los años 30's la teoría de KM fue extendida removiendo algunas de las suposiciones originales. Entre otras, una corrección para la reflexión en la frontera en la interface entre dos medios adyacentes la cual fue introducida por Saunderson [15], [34], [35] las cuales son llamadas las correcciones de Saunderson.

Inicialmente formulada en 1931, en este modelo se considera una película de material h , la cual es iluminada con radiación difusa semi-isotrópica no polarizada, de modo que dentro del material se dan dos flujos de radiación difusa: uno propagándose hacia adelante respecto a la dirección de incidencia normal y el otro propagándose en sentido contrario (ver Figura 10). Estos flujos surgen de múltiples procesos de dispersión de la radiación incidente sobre los esparcidores de la materia [30], [32], [36]. La intensidad de la radiación difusa propagándose en uno u otro sentido decae debido a que se dispersa parcialmente en sentido contrario correspondiente, y a ser absorbida. Este grado de decaimiento es determinado por los coeficientes efectivos de dispersión S , y de absorción K . La intensidad de la radiación difusa que se propaga en uno u otro sentido también se incrementa, debido a que es dispersada parcialmente en el mismo sentido que la radiación difusa que viaja en sentido opuesto. Este efecto es determinado por el coeficiente efectivo de dispersión S . Ambos coeficientes efectivos, definidos positivos y con dimensiones inversas de longitud, se suponen independientes de las coordenadas espaciales. Los coeficientes S y K , denominados coeficientes de Kubelka-Munk, son característicos de cada material y podemos pensar en ellos como coeficientes efectivos que determinan el grado de dispersión y absorción por unidad de longitud, de la intensidad de radiación difusa propagándose por el material no homogéneo.

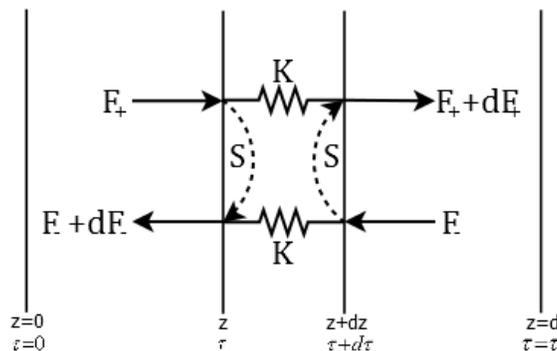


Figura 10. Flujo positivo F_+ y negativo F_- . K y S representan la atenuación y el coeficiente de esparcimiento, respectivamente

El modelo de KM supone que la intensidad de radiación difusa es isotrópica, esto es, $F_+(z, \mu)$ se supone independiente de μ , donde $\mu = \cos \theta$ con θ como la coordenada polar mediante la cual se especifica la dependencia angular de la radiación difusa, respecto a la normal a la interface iluminada, y z la profundidad física a través del material a partir de la interface iluminada. Definimos a $\tau = \rho \sigma_T z$ como la distancia óptica donde la densidad en número ρ es el número de partículas por unidad de volumen, σ_T es la sección transversal total de una sola partícula. El punto de partida del modelo de KM lo constituyen, para una longitud de onda dada de la luz incidente, las siguientes ecuaciones diferenciales acopladas [32], [33], [35], [37]:

$$\begin{aligned} \frac{dF_+}{d\tau} &= -(K + S)F_+ + SF_-, \\ \frac{dF_-}{d\tau} &= (K + S)F_- - SF_+, \end{aligned} \tag{42}$$

donde la profundidad a la que penetra la luz comienza de la superficie del sustrato $z = 0$ a través del medio material. F_+ [F_-] corresponde a la intensidad de la radiación difusa propagándose hacia adelante [atrás]. A partir de la interface iluminada del material, F_+ disminuye debido a los procesos de esparcimiento múltiple y absorción, en tanto que aumenta debido a contribuciones a partir de la radiación difusa que, propagándose hacia atrás, es múltiplemente esparcida hacia adelante. En el sistema de ecuaciones lineales se supone que el grado de decaimiento de F_+ es idéntico al grado de decaimiento de F_- en ambos casos debido al esparcimiento múltiple y la absorción. También se supone que el grado de amplificación de F_+ debido al fenómeno de esparcimiento múltiple de la radiación difusa propagándose hacia atrás [F_-], es igual al grado de intensificación de F_- debido al esparcimiento múltiple de la radiación difusa propagándose hacia adelante [F_+]. Estas suposiciones a priori establecen lo que se denomina la condición de simetría. Siguiendo la derivación de KM [32], podemos resolver el sistema de ecuaciones acopladas. La solución a la ecuación (42) la podemos expresar como

$$\begin{aligned} F_+ &= c_1 e^{\tau z} + c_2 e^{-\tau z}, \\ F_- &= c_1 A_+ e^{\tau z} + c_2 A_- e^{-\tau z}. \end{aligned} \tag{43}$$

Con

$$A_+ = \frac{(K+S)+\alpha_0}{S}, \quad A_- = \frac{-(K+S)+\alpha_0}{S} \quad \text{y} \quad \alpha_0 = \sqrt{K(K+2S)} \quad (44)$$

Si suponemos un semi-espacio de un medio inhomogéneo uniforme y sin reflexión de superficie sobre el que incide un flujo F_i se tienen las condiciones siguientes

$$\begin{aligned} F_+(0) &= F_i, \\ F_+(\tau \rightarrow \infty) &= F_-(\tau \rightarrow \infty) \end{aligned} \quad (45)$$

De la segunda condición se tiene que necesariamente $c_1 = 0$ y de la primera se obtiene

$$F_+ = F_i e^{-\tau z} \quad (46)$$

Indicando que para un semi-espacio infinito el flujo que penetra en el medio tiene una dependencia decauyente de forma exponencial conforme ingresa al medio.

II.5. Teorías de Medio Efectivo

Cuando la luz es transmitida a través de un medio turbio (coloide), el esparcimiento de la luz de cada partícula localizada aleatoriamente da origen a un campo de propagación que puede ser dividido en un componente promedio y una fluctuante. La componente promedio es usualmente llamada la componente coherente de la luz y la fluctuante es referida como la componente difusa de la luz. Si el tamaño de la partícula es muy pequeña comparada con la longitud de onda de la radiación incidente, la componente difusa transporta una pequeña cantidad de potencia y así la descripción de la propagación de la luz puede ser descrita únicamente en términos de la componente coherente. Sin embargo, si el tamaño de las partículas no es pequeño comparada con la longitud de onda de la radiación incidente, la potencia llevada por la componente difusa llega a ser importante, dando origen a una apariencia turbia del sistema.

Históricamente, el problema de la propagación de ondas en partículas localizadas aleatoriamente ha sido investigado desde dos puntos de vista. Uno es de las *teorías analíticas* y el otro es de la *Teoría de transferencia radiativa* ya mencionada.

Las teorías analíticas en las que se incluyen las teorías de *single scattering* y *multiple scattering* (la segunda una generalización de la primera) comienzan con una ecuación de onda, se obtiene la solución para el esparcimiento con una sola partícula (*single scattering*), se introducen los efectos de interacción con muchas partículas (*multiple scattering*), y

entonces se consideran los promedios estadísticos o configuracionales. En la teoría analítica, se empieza con una ecuación diferencial básica a partir de las ecuaciones de Maxwell o de la ecuación de onda, se introducen las características de absorción y esparcimiento de las partículas y se obtiene una apropiada ecuación diferencial o integral. Este camino es riguroso física y matemáticamente en el sentido que en principio todos los efectos de esparcimiento, absorción, difracción e interferencia pueden ser incluidos. Sin embargo, en la práctica, es imposible obtener una formulación que incluya completamente todos los efectos mencionados y varias teorías las cuales produzcan útiles soluciones son todas aproximadas, cada una siendo útil en un rango específico de parámetros.

En general, cuando una onda plana con un vector de onda \mathbf{k} excita un sistema coloidal, el resultado es una onda plana que se propaga a través del coloide con un vector de onda diferente [38] comúnmente llamado vector de onda efectivo \mathbf{k}_{eff} producto de la superposición de los campos esparcidos por cada partícula localizada al azar. La magnitud de dicho vector de onda efectivo depende de la forma, tamaño, índice de refracción y densidad de partículas en el coloide. Dependiendo de la magnitud del parámetro de tamaño x , definido como $x \equiv k_0 a$, donde $k_0 = 2\pi/\lambda$ es la magnitud del vector de onda en la matriz y a es el tamaño de las partículas o inclusiones, el análisis de la propagación de la luz a través del coloide se considera en dos casos extremos: (i) cuando las partículas son pequeñas en comparación a λ_0 ($x \ll 1$) y (ii) cuando las inclusiones son comparables o más grandes que λ_0 ($x \geq 1$). Así, en el caso de partículas pequeñas se ha encontrado que el vector de onda efectiva \mathbf{k}_{eff} existe y se han establecido las *Teorías de Medio Efectivo*, TME. En estas teorías la idea es reemplazar un sistema coloidal por un sistema homogéneo ficticio, pero conservando las mismas propiedades electromagnéticas promedio. Este sistema ficticio es llamado *medio efectivo* y es caracterizado por un conjunto de propiedades efectivas las cuales describen la propagación de la componente coherente a través del coloide. En el caso de partículas muy pequeñas la energía que transporta la componente difusa es mucho menor que la componente coherente, de modo que es posible despreciarla. Éste es justo el caso cuando se utiliza la electrodinámica continua para describir el comportamiento de medios homogéneos, pues se puede considerar que los átomos o moléculas son las partículas inmersas en una matriz (vacío) en donde la componente difusa es despreciada completamente. Cuando el tamaño de partículas es grande comparado a λ_0 ($x \geq 1$) se han hecho esfuerzos por extender la validez de las TME,

las cuales son denominadas Teorías de Medio Efectivo Extendidas (TMEE) (para una perspectiva más detallada de las teorías TME y TMEE leer la introducción de las referencias [38], [39]). Mientras que en el caso de partículas pequeñas es suficiente considerar el campo radiado en la aproximación dipolar, en el caso de partículas grandes el patrón de radiación de los campos electromagnéticos incluye términos de mayor orden en una expansión multipolar. En las TMEE el concepto de medio efectivo está asociado únicamente solo a la parte coherente o promedio de los campos, y la energía transportada por la componente difusa solo aparece en el balance de energía como una contribución a la parte imaginaria de las funciones de respuesta efectiva. Se debe enfatizar que en ambas teorías en general se tienen funciones de respuesta complejas, en las cuales la parte imaginaria toma en cuenta la energía absorbida pero también la energía esparcida en todas direcciones conformando el campo difuso a diferencia de la electrodinámica continua macroscópica en donde la parte imaginaria es proporcional únicamente a la absorción de la energía por el sistema.

II.5.1. Modelo de van de Hulst

El primer intento para dar una fórmula del índice de refracción efectivo n_{eff} de un coloide turbio, compuesto por esferas idénticas de radio a localizadas aleatoriamente en el vacío, fue dado por van de Hulst como [21]:

$$n_{eff} = n_m \left(1 + i \frac{3}{2} f \frac{S(0)}{x^3} \right) \quad (47)$$

donde $x = k_0 n_m a$ y $S(0)$ es la amplitud de esparcimiento en la dirección de incidencia, f es la fracción de llenado y n_m es el índice de refracción del medio en el que se encuentran inmersas las partículas. Aquí $k_0 = 2\pi/\lambda_0$ es el número de onda de la radiación incidente y λ_0 es la longitud de onda de la radiación incidente. Note que $S(0)$ es una cantidad compleja, así que incluso en la ausencia de absorción n_{eff} puede tener una parte imaginaria debido al esparcimiento de luz.

II.5.2. Modelo de Keller

Muchos investigadores se han dedicado en explicar la extinción de la luz en sistemas con partículas. Sin embargo, en la mayoría de los estudios sobre el esparcimiento de luz, los autores en la literatura científica dan la impresión de que la eficiencia de esparcimiento de las partículas se reduce conforme la fracción de volumen de las partículas se incrementa. Por ejemplo, un modelo común y exitoso para calcular la sección transversal de esparcimiento en sistemas densos de partículas es la llamada *interference approximation* [40], [41]. Este modelo siempre predice que la eficiencia de esparcimiento decrece conforme la fracción de volumen se incrementa. Sin embargo, en Ishimaru [42] y Hespel [43], encontraron experimentalmente que el esparcimiento efectivo por partícula puede incrementarse con la fracción de volumen cuando las partículas son comparables o incluso más grandes que la longitud de onda. Un modelo que ha demostrado ser útil para el análisis de sistemas de partículas de tamaño comparable o más grande que la longitud de onda es el modelo de Keller [44].

El modelo de Keller, originalmente fue derivado en [45], y recientemente derivado en [46] donde se obtiene la siguiente ecuación para la constante de propagación efectiva:

$$k_{eff}^2 = k^2 + \frac{4\pi i \rho}{k} S(0) - \frac{(4\pi)^2 \rho^2 S^2(0)}{k^2} \int_0^\infty du [g(u) - 1] \frac{\sin(k_{eff}u)}{k_{eff}} \exp(iku), \quad (48)$$

donde $k = 2\pi n_m / \lambda_0$ y k_{eff} es la constante de propagación efectiva, $g(u)$ es la denominada función de distribución por pares. En general, la última función puede ser aproximada usando la función de correlación de dos partículas Percus-Yevick hasta fracciones de volumen de 30% [44], pero si la fracción de volumen es menor a 10%, la simple aproximación “hole-correlation” $g(u)$ es suficiente [42]. Un nombre apropiado para la ecuación de dispersión para la constante de propagación efectiva en la ecuación (48) es la aproximación de Keller auto-consistente (self-consistent Keller’s approximation) [44].

$$g(u) = \begin{cases} 0 & \text{si } u < 2a \\ 1 & \text{si } u > 2a \end{cases}$$

Tomando la raíz cuadrada en ambos lados de la ecuación (48), expandiendo en potencias de la densidad de partículas y manteniendo los términos hasta de segundo orden únicamente, obtenemos:

$$k_{eff} = k \left\{ 1 + \frac{2\pi i}{k^3} \rho S(0) + \frac{(2\pi)^2}{k^6} \rho^2 S^2(0) [1 + I(k)] \right\}, \quad (49)$$

donde

$$I(k) = 2k^2 \int_0^\infty du [g(u) - 1] \frac{\sin(ku)}{k} \exp(iku). \quad (50)$$

Puesto que la aproximación en la ecuación (49) mantiene los términos de hasta segundo orden en la fracción de llenado de las partículas, nos referiremos a ésta como la aproximación cuadrática de Keller.

Finalmente, dados los antecedentes explicados anteriormente podemos establecer algunas técnicas para medir las propiedades ópticas de medios turbios, tema que tomaremos en el siguiente capítulo.

Capítulo III
TÉCNICAS
ESTABLECIDAS
PARA LA
CARACTERIZACIÓN
DE MEDIOS TURBIOS

III. TÉCNICAS ESTABLECIDAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE MEDIOS TURBIOS

En este capítulo se describe una técnica experimental denominada *Absorbedor añadido*. Se presentan los fundamentos teóricos y la técnica experimental utilizada para obtener los coeficientes de extinción, absorción y esparcimiento reducido, permitiéndonos comprender desde una perspectiva de transferencia radiativa, en su aproximación de difusión, la forma en como la luz interactúa con los medios coloidales y las limitaciones actuales para monitorear procesos en medios altamente turbios. Se mostrarán resultados experimentales con látex y TiO_2 medidos a una longitud de onda y también se presentarán resultados espectroscópicos.

III.1. *Absorbedor añadido*

III.1.1. Descripción

En este capítulo se plantea el estudio, desarrollo y aplicación de la técnica de “absorbedor añadido” propuesta por G. Zacantti [18] para caracterizar medios turbios y densos, a través de la medición de los parámetros ópticos denominados como coeficiente de atenuación μ_{att} , coeficiente de esparcimiento reducido μ'_s y el coeficiente de absorción μ_a descritos en el capítulo de antecedentes.

La difusión de luz en un medio turbio se puede describir con un coeficiente de absorción μ_a , un coeficiente de esparcimiento μ_s y la función de fase del esparcimiento $p(\theta)$. Si la concentración volumétrica de partículas, esto es, el volumen ocupado por las partículas al volumen total, es suficientemente pequeña, la distancia promedio entre partículas es grande con respecto a sus dimensiones. En este caso las propiedades de esparcimiento y absorción serán proporcionales a su densidad.

En un medio con una densidad alta, la distancia entre partículas llega a ser comparable con la longitud de onda, por lo que la correlación entre cada una de las partículas deberá de ser tomada en cuenta y las propiedades ópticas sobre la densidad exhiben desviaciones significativas de la simple dependencia lineal con la densidad de partículas a bajas densidades.

El dióxido de titanio TiO_2 es un pigmento que es ampliamente utilizado en la industria de recubrimientos debido a su habilidad para esparcir luz en el espectro visible. La capacidad de esparcimiento de una partícula en general depende de muchos factores que incluyen: el tamaño de partícula, la estructura cristalina, el contraste de índice de refracción entre la partícula y la matriz, y el grado de aislamiento entre las diferentes partículas de TiO_2 (esto es, el grado de dispersión). Este último factor se cree que en general toma mucha importancia debido a que, cuando las partículas están muy próximas, interfieren unas a otras en su capacidad de esparcir la luz. Esto es reflejado en una curva de esparcimiento como función de la concentración en volumen del TiO_2 . A bajas concentraciones la respuesta del esparcimiento se espera lineal, conforme la concentración se incrementa, la distancia entre las partículas se reduce y se espera que disminuya la capacidad de esparcir la luz, es decir, a concentraciones más altas la eficiencia del esparcimiento comienza a disminuir debido al aglomeramiento de las partículas. A la fecha no se han reportado resultados experimentales del esparcimiento debido a partículas de TiO_2 a concentraciones relativamente altas (12% a 20% de concentración en volumen), únicamente se han establecido gráficos orientativos [47] pero sin establecer a que concentraciones el comportamiento en el esparcimiento de la luz por partículas con gran índice de refracción deja de ser lineal con la concentración, por lo que ha sido indispensable medirlas para entender el comportamiento de la luz a concentraciones altas de partículas con un alto poder de esparcimiento.

Cuando se trabaja con una onda electromagnética en un medio que contiene muchas partículas, es ventajoso considerar dos casos extremos, baja y alta densidad de partículas. Cuando la densidad de partículas es baja, se puede usar la aproximación de “esparcimiento simple”. En esta aproximación, se asume que la onda incidente proveniente del transmisor recae en el receptor después de encontrar muy pocas partículas. La onda esparcida se asume como debida al esparcimiento simple por una partícula, y todos los dobles y múltiples esparcimientos pueden ser ignorados. La formulación en este caso es simple y ha sido usada extensivamente.

Conforme la densidad de partículas se incrementa, es imposible asumir que la onda de la fuente sea idéntica a la onda incidente al sistema, y es necesario tomar en cuenta la atenuación debido al esparcimiento y la absorción a lo largo del camino a la partícula en cuestión. La onda esparcida en esta aproximación es aquella que ha sido esparcida una vez por la partícula, pero esta vez la onda incidente sobre esta partícula ha sido previamente

atenuada por el esparcimiento y la absorción a lo largo del camino hasta el esparcidor. Esto toma en cuenta algunos de los múltiples esparcimientos y por lo tanto se nombra a ésta como “esparcimiento múltiple de primer orden” [20].

Es posible emplear el esparcimiento simple. Esta aproximación llega a ser inadecuada conforme la densidad de partículas se incrementa y la intensidad coherente llega a ser comparable o menor que la intensidad incoherente.

La aproximación de esparcimiento simple y las soluciones de primer orden son aplicables a medios tenues ópticamente. En general, ellos son válidos únicamente cuando la densidad de volumen, la cual es la relación del volumen ocupado por las partículas al volumen total del medio, es considerablemente más pequeño que 0.1%. Cuando la densidad en volumen es mucho mayor que 1% la aproximación de difusión da soluciones relativamente simples y buenas [20]. Para una densidad de volumen en la vecindad de 1% ni la solución de primer orden ni la aproximación de difusión puede ser válida, y la ecuación completa de transferencia radiativa debe ser resuelta [22].

Esas dos aproximaciones, esparcimiento simple y aproximación de primer orden, son aplicables a muchos problemas prácticos y son extremadamente útiles porque su formulación es relativamente simple. Sin embargo, ambas aproximaciones son aplicables únicamente a densidades bajas de partículas. En contraste, cuando la concentración de partículas es alta se puede utilizar otra técnica útil llamada la “aproximación de difusión”.

En la aproximación de difusión se asume que la intensidad difusa encuentra muchas partículas y estas esparcen casi uniformemente en todas direcciones y por lo tanto su distribución angular es casi uniforme. La dependencia angular no puede ser constante, porque si lo fuera, el flujo sería cero y no habría propagación neta de potencia.

Para un medio con una densidad alta, la propagación de la luz ocurre en un régimen difusivo. En dicha aproximación, la fluencia $\Phi(r)$ (componente isotrópica de la radiancia [potencia/área-ángulo sólido]), debida a una fuente puntual se puede modelar como [18]:

$$\Phi(r) = \frac{Ae^{-\mu_{att}r}}{r} \quad (51)$$

donde μ_{att} es el coeficiente de atenuación y $\mu_{att} = \sqrt{3\mu_a\mu'_s}$, siendo μ_a el coeficiente de absorción y μ'_s el coeficiente de esparcimiento reducido. Esto es válido en el caso en que

$\mu'_s \gg \mu_a$ [18]. Los coeficientes de atenuación, esparcimiento y absorción son funciones del tamaño de partícula, del contraste de índice de refracción entre las partículas y el medio que las contiene y la longitud de onda de la radiación con que se iluminen.

III.1.2. Implementación de la técnica de “absorbedor añadido”

El método que estudiamos para estimar la absorción óptica y el esparcimiento de la luz en un medio inhomogéneo muy turbio se conoce como el método del absorbedor añadido. El coeficiente de extinción es función del esparcimiento y de la absorción. La obtención del coeficiente de extinción es el paso previo para culminar con la técnica del absorbedor añadido, es por ello su importancia. El objetivo es preparar un experimento con un medio inhomogéneo en una situación tal que la ecuación de difusión describa adecuadamente el comportamiento de la fluencia $\Phi(r)$ (componente isotrópica de la radiancia). Es necesario que la absorción de las partículas sea pequeña y que las fronteras estén lejos de la fuente y el detector.

El absorbedor añadido es una técnica de medición que permite obtener en una primera instancia el coeficiente de atenuación y posteriormente, mediante la adición de pequeñas cantidades de una sustancia absorbidora de luz, los coeficientes de absorción y esparcimiento de manera separada. La configuración experimental se muestra en la Figura 11.

La técnica requiere preparar en un recipiente suficientemente grande el medio inhomogéneo, en este caso una mezcla de agua y partículas de TiO_2 o simplemente agua y látex. Dentro del medio se coloca una fibra óptica que sirve como fuente puntual emitiendo luz láser (en el caso monocromático) o luz blanca (en caso de una medición espectroscópica en el visible). En el extremo final se coloca una pequeña esfera con material difusor (una mezcla de cemento óptico con TiO_2) para que la fuente actúe como fuente isotrópica a concentraciones bajas. Se coloca otra fibra óptica que actúa como detector, que también posee una esfera difusora en la punta. Cuando la medición es a una longitud de onda (láser), la fibra detectora es conectada a un tubo fotomultiplicador y la señal captada es enviada a un amplificador lock-in para su medición. Para la detección espectroscópica la fibra detectora es conectada a un espectrofotómetro y la fuente de alimentación es una luz blanca. En ambos casos la señal es capturada y analizada mediante

una interfaz programada en LABVIEW, en la cual se realiza gran parte del proceso de la señal adquirida durante el experimento.

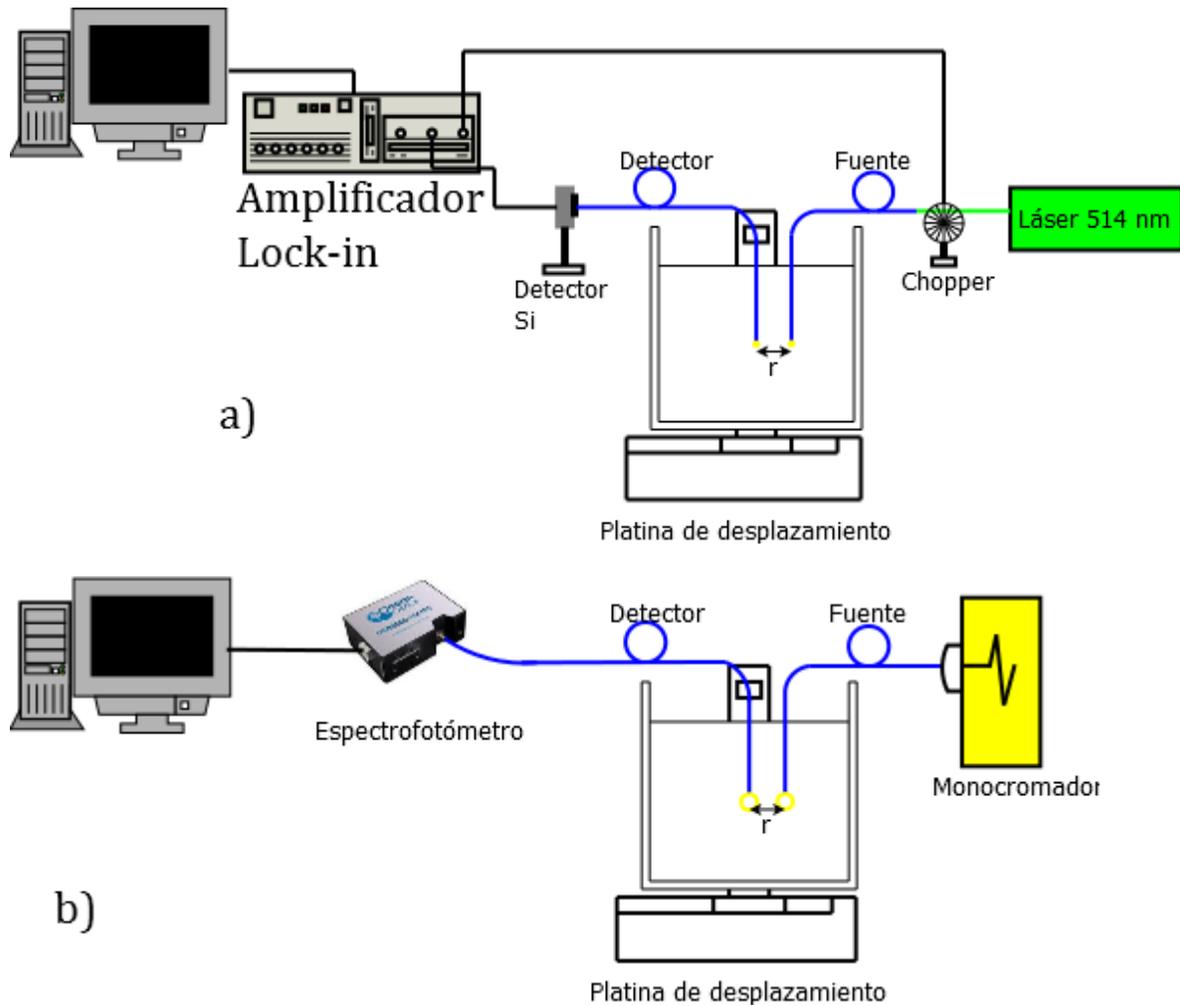


Figura 11. Esquema del montaje experimental para la medición del coeficiente de extinción, a) con luz láser verde y b) con luz policromática y espectrofotómetro

Para cada longitud de onda, se mide la fluencia $\Phi(r)$ dentro del medio inhomogéneo como función de la separación r entre la fuente y el detector. De la ecuación (51) se puede hacer un ajuste lineal y el valor de la pendiente es el coeficiente de atenuación.

$$\ln[r\Phi(r)] = -\mu_{att}r + \ln A \quad (52)$$

Para obtener los coeficientes de absorción y esparcimiento reducido se agregan pequeñas cantidades de una solución de tinta calibrada (de ahí el nombre de absorbedor añadido) y

se mide el valor de la extinción. Por calibrada se quiere decir una sustancia a la cual se le ha medido el coeficiente de absorción. De esta forma se va variando poco a poco el coeficiente de absorción μ_a para luego realizar otro ajuste lineal, pero esta vez proveniente de la ecuación

$$\mu_{att}^2 (\Delta\mu_a) = 3\mu_s' \mu_a + 3\mu_s' \Delta\mu_a, \quad (53)$$

de este ajuste se obtiene

$$\begin{aligned} \mu_a &= \frac{b}{m} \\ \mu_s' &= \frac{m}{3} \end{aligned} \quad (54)$$

Donde m y b son la pendiente y la ordenada al origen de la recta μ_{att}^2 vs $\Delta\mu_a$, respectivamente.

La contribución $\Delta\mu_a$ de la tinta calibrada se puede obtener por medio de la ley Beer-Lambert [13]. El decaimiento de la intensidad de la luz dI en un medio homogéneo es proporcional a la intensidad I y al elemento de la distancia diferencial d

$$dI = -\lambda Idz. \quad (55)$$

La intensidad decae exponencialmente

$$I(z) = I(0)e^{-\gamma z}. \quad (56)$$

La constante de absorción γ es dependiente de la concentración c y del coeficiente de absorción α (unidades de distancia⁻¹) de la sustancia bajo estudio $\gamma = c\alpha$. Por lo tanto, para caracterizar la solución absorbidora basta con conocer la Transmitancia T de una celda de longitud d y mediante un ajuste determinar el coeficiente de absorción

$$T = \frac{I(z)}{I(0)} = e^{-\alpha cd}. \quad (57)$$

III.1.3.Desarrollo

La primer parte de la experimentación con la técnica del absorbedor añadido se centró en estudiar a una longitud de onda diferentes suspensiones de TiO_2 a diferentes concentraciones y tamaños de partículas.

Medición del coeficiente de extinción para una longitud de onda.

Se utilizaron partículas de TiO_2 de un diámetro promedio de 190 nm suspendidas en agua para obtener diferentes concentraciones volumétricas. Se agregó un dispersante para mantener estabilizada la suspensión.

Como fuente de alimentación para la técnica del absorbedor añadido se utilizó un láser Argón-kriptón a 52 mW con longitud de onda de $\lambda=514$ nm. La luz láser se introduce mediante la fibra al medio inhomogéneo (ver Figura 11.a). La señal es recogida por otra fibra y un detector. El detector está caracterizado por estar ajustado a una ganancia de 20 dB. Se utilizó una detección tipo lock-in con una frecuencia de referencia (chopper) igual a 150 Hz. La ganancia en el amplificador lock-in es de 30 dB teniendo una sensibilidad de 5 mV. La separación r entre las fibras (fuente-detector) se varió por medio de un micro-posicionador controlado por computadora.

Para satisfacer las condiciones de aplicabilidad de la aproximación de difusión se preparó una muestra de TiO_2 grande. Se prepararon 1800 grs de agua con dispersante al 4% en peso. El agua con dispersante se colocó en un recipiente grande para medir el coeficiente de extinción. El contenedor se colocó sobre una base agitadora con el objetivo de que la mezcla se mantuviera en agitación constante. Se agregó TiO_2 de tal forma que se tuviera una fracción de llenado de alrededor de 24%. Se procedió a hacer una medición de la fluencia como función de la distancia entre la fuente y el detector. Posteriormente se fue agregando agua de tal forma que fuera disminuyendo la fracción de llenado de TiO_2 y nuevamente se midió la fluencia al variar la separación de las fibras que actúan como fuente y detector. La Figura 12 muestra una curva típica obtenida durante la medición. Cuando las dos fibras (fuente-detector) se encuentran muy pegadas, no se cumplen las condiciones de difusión de la luz y por eso la medición de la fluencia es errónea, después de una separación mayor, la curva de fluencia muestra un comportamiento lineal con la separación entre las fibras, finalmente, cuando la separación es grande el detector es incapaz de hacer una medición correcta y nuevamente se pierde la linealidad. Conociendo la fracción volumétrica

FV y tomando la parte lineal de la curva haciendo un ajuste lineal de acuerdo a la ecuación (52) tenemos,

$$y = -\mu_{att}r + C \quad (58)$$

De donde se puede extraer el coeficiente de atenuación μ_{att} a partir de la pendiente.

En la Figura 12 se muestra un ejemplo de las mediciones realizadas. Se observa que en una región amplia, la relación entre la separación de las fibras y el logaritmo de la fluencia tiende a ser lineal. Cuando la fuente y el detector están muy cercanos, o cuando la señal detectada es ruidosa debido a que la intensidad es baja, se observa una desviación del comportamiento lineal.

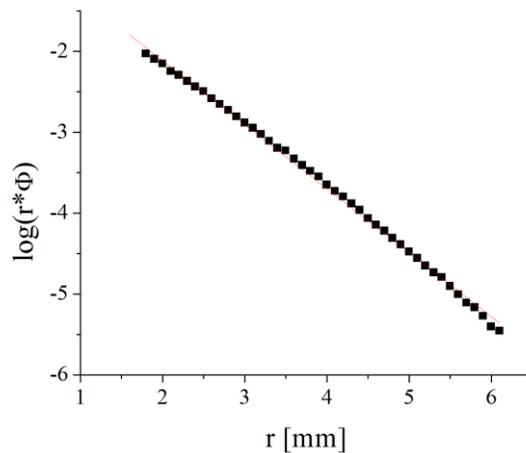


Figura 12. Resultado de una medición de fluencia al variar la separación entre las fibras

La medición de la Figura 12 corresponde a una fracción de volumen de FV = 2.76%. Mediante un ajuste a la parte lineal, de acuerdo con la ecuación (58), es posible determinar el valor del coeficiente de atenuación μ_{att} .

Se procedió a realizar la medición ejemplificada en la Figura 12 para diferentes fracciones volumétricas de TiO_2 correspondientes a un mismo tipo de TiO_2 . Los resultados se muestran a continuación:

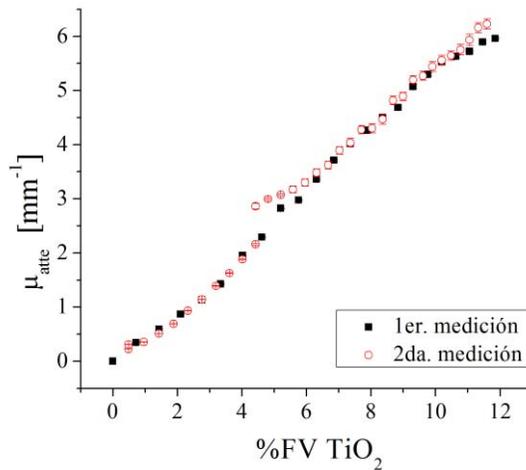


Figura 13. Gráfica del coeficiente de atenuación como función de la fracción de volumen de partículas para diferentes concentraciones de TiO_2

La gráfica mostrada en la Figura 13 corresponde a dos mediciones realizadas para el mismo tipo de TiO_2 con el objetivo de observar la repetibilidad en el método. De la técnica de medición se estima que el error asociado es de alrededor de 7%. Podemos observar en la gráfica de la Figura 13 que la curva de la segunda medición (puntos en color rojo) presentan una variación alrededor de 5%. Esta variación se debió a que se dejó por alrededor de una hora el sistema sin agitar y posteriormente se retomó la medición pero se encontraba asentado algo de TiO_2 en el fondo del contenedor, no percibimos esta variación hasta que analizamos los datos terminado el experimento.

En base a los resultados anteriores y ya que disponíamos de diferentes tamaños de TiO_2 tomamos mediciones para otros tamaños: 190 nm, 405 nm y el tercero con tamaño desconocido. La Figura 14 muestra los resultados obtenidos.

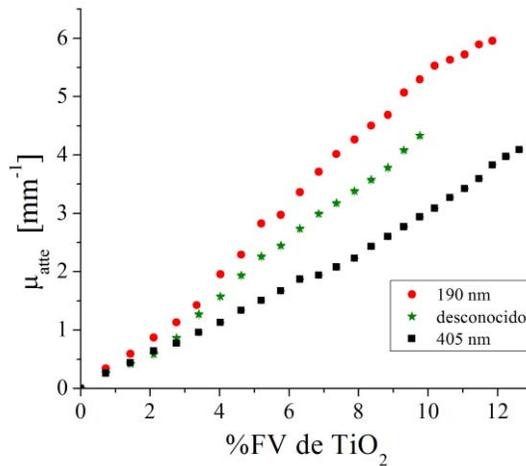


Figura 14. Comparación del coeficiente de atenuación para diferentes tipos de TiO₂ al incrementar la fracción de volumen.

Dado que la absorción del dióxido de titanio es muy pequeña para la longitud de onda con la cual se realizó el experimento ($\lambda=514$ nm), se puede considerar que el coeficiente de extinción está dominado por la luz esparcida por las partículas, con lo cual el gráfico de la Figura 14 indicaría que de los 3 diferentes dióxidos de titanio utilizados el mejor sería el de tamaño de 190 nm, pues éste es el que esparce la luz más eficientemente o por lo menos se encuentra optimizado para esta longitud de onda. Comparando las 3 curvas de la Figura 14 se observa una variación de alrededor de 17% entre el TiO₂ de tamaño desconocido y el de 405 nm el valor de μ_{ate} llega a tener una variación de 52% para la concentración más alta medida. Esto es una diferencia significativa debido a la diferencia de tamaño de las partículas de dióxido de titanio, observación importante que para la industria de pinturas, por ejemplo, puede ser muy importante.

Obtención de los coeficientes de esparcimiento reducido y absorción a una longitud de onda

Para determinar μ'_s y μ_a es necesario repetir el experimento pero ahora agregando pequeñas cantidades de un material absorbedor calibrado. Para esto, se preparó una solución base que consistió en:

- 200 ml de agua destilada.
- 1 ml de tinta china Stafford.

Se caracterizó la solución absorbidora base al realizar diferentes diluciones en agua. Sabiendo que la transmitancia de una celda de longitud d está dada por

$$T = e^{-\alpha cd} \quad (59)$$

Donde α es el coeficiente de absorción de la solución absorbidora base y c es la concentración de ésta en la dilución. Utilizando una celda cuadrada de 1 cm por lado, se midió el coeficiente de extinción de 9 diluciones. Por medio de un ajuste de mínimos cuadrados, se determinó que $\alpha = 2.88 \text{ mm}^{-1}$.

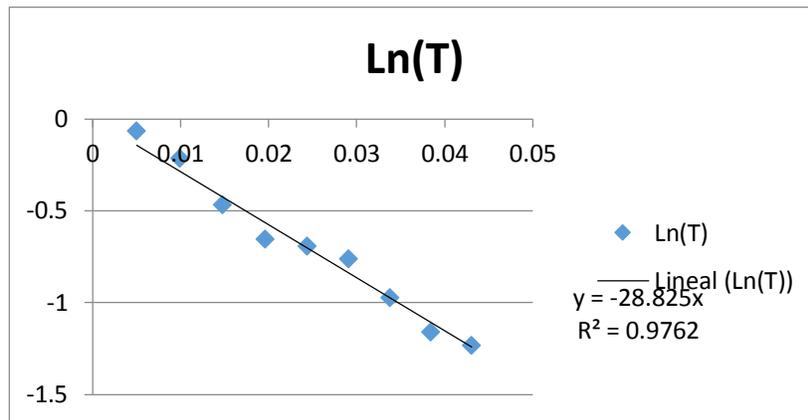


Figura 15. Datos experimentales y ajuste lineal de los valores de transmitancia para caracterizar la solución absorbidora. El valor de la pendiente es $28.8 \pm 1.6 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$.

Con la calibración de la solución absorbidora, se procedió a aumentar la absorción de la mezcla base de dióxido de titanio agregándole solución absorbidora en base a incrementos muy pequeños. Utilizando la expresión para calcular los coeficientes ópticos de una mezcla de dos medios inhomogéneos $c_1\mu_a^{(1)} + c_2\mu_a^{(2)}$ donde $c_j = V_j / (V_1 + V_2)$, donde V_1 y V_2 son los volúmenes de las sustancias base, se encuentra que el nuevo coeficiente de absorción está dado por

$$\mu_a = c_0\mu_a^{(0)} + c\alpha, \quad (60)$$

donde

$$c_0 = \frac{\text{Vol. mezcla de TiO}_2 \text{ a una FV conocida}}{\text{Vol. mezcla de TiO}_2 \text{ a una FV conocida} + \text{Vol. sol. absorbidora}} \approx 1$$

$$c = \frac{\text{Vol. sol absorbidora}}{\text{Vol. mezcla de TiO}_2 \text{ a una FV conocida} + \text{Vol. sol. absorbidora}}$$

α es el coeficiente de absorción de la solución absorbidora base,

$\mu_a^{(0)}$ es el coeficiente de absorción de la mezcla base de dióxido de titanio.

Tenemos entonces que,

$$\mu_a = \mu_a^{(0)} + \Delta\mu_a, \quad (61)$$

Con $\Delta\mu_a = c\alpha$ (que en este caso específico era de $\Delta\mu_a = \alpha/1801$).

Con los conocimientos mostrados anteriormente se procedió a agregar pequeñas cantidades de la solución de mezcla base absorbadora a diferentes FV para el TiO₂ de 190 nm de diámetro. La técnica del absorbedor añadido se implementó para fracciones de volumen de 1, 3, 5, 7 y 9%. Se verificó que los valores del coeficiente de atenuación fueran concordantes con las mediciones anteriores, por lo cual se midió el coeficiente de extinción de las mezclas sin absorbedor agregado. Se comprobó que las mezclas de dióxido de titanio eran adecuadas y que los valores medidos eran adecuados.

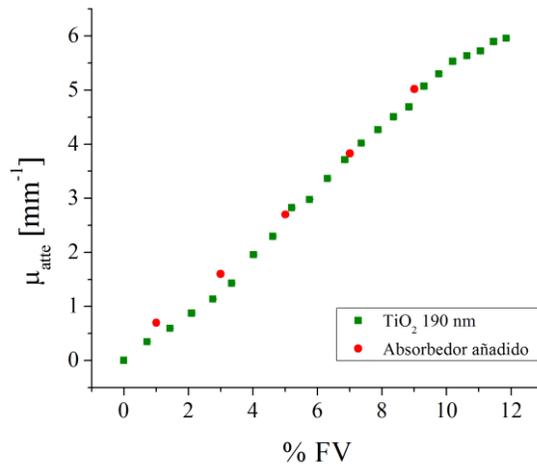


Figura 16. Comparación del coeficiente de atenuación del TiO₂ medido anteriormente (verde) con el implementado para la técnica de absorbedor añadido (rojo)

Se determinó la contribución de la solución absorbadora agregada a cada fracción volumétrica para la cual se aplicó la técnica del absorbedor añadido obteniéndose los siguientes valores:

Para la FV=1% la contribución de la solución absorbadora fue de $\Delta\mu_a = 7.036 \times 10^{-4}$ [mm⁻¹].

Para la FV=3% la contribución de la solución absorbadora fue de $\Delta\mu_a = 5.36 \times 10^{-3}$ [mm⁻¹].

Para la FV=5% la contribución de la solución absorbadora fue de $\Delta\mu_a = 5.314 \times 10^{-3}$ [mm⁻¹].

Para la FV=7% la contribución de la solución absorbidora fue de $\Delta\mu_a = 0.351 \times 10^{-3} \text{ [mm}^{-1}\text{]}$.

Para la FV=9% la contribución de la solución absorbidora fue de $\Delta\mu_a = 0.358 \times 10^{-3} \text{ [mm}^{-1}\text{]}$.

Con la técnica del absorbedor añadido se espera que la gráfica de μ_{ate}^2 contra $\Delta\mu_a$ sea una línea recta cuando la contribución de la sustancia absorbidora adicionada a la mezcla de TiO_2 sea pequeña. La Figura 17 muestra dos ejemplos de la medición obtenida.

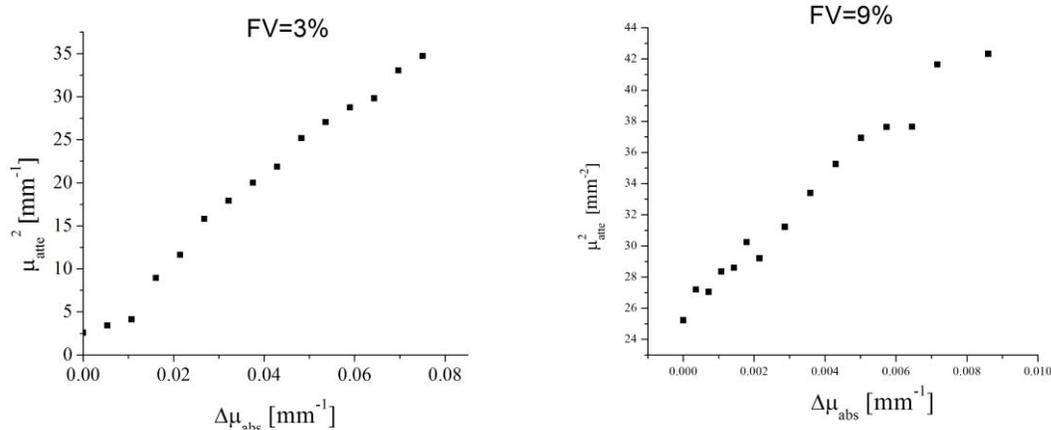


Figura 17. Gráficas de μ_{ate}^2 contra $\Delta\mu_{\text{abs}}$ para diferentes concentraciones de TiO_2

Mediante un ajuste a la parte lineal de cada una de las gráficas anteriores y con el conocimiento de la pendiente y de ordenada al origen, de acuerdo a las expresiones (54), es posible determinar los coeficientes de absorción y esparcimiento para cada fracción de volumen. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Resumen de los parámetros encontrados mediante la técnica de absorbedor añadido, se muestra la pendiente m y la ordenada b obtenida mediante un ajuste lineal de los datos obtenidos; también se muestran los valores para los coeficientes de absorción y esparcimiento reducido obtenidos a partir de los datos experimentales.

FV	M	b	$\mu'_s \text{ [mm}^{-1}\text{]}$	$\mu_a \text{ [mm}^{-1}\text{]}$
1%	216.70552	0.48882	$72.24 \pm 2.56\%$	$2.26\text{e-}3 \pm 7.10\%$
3%	452.47444	2.01051	$150.82 \pm 1.28\%$	$4.33\text{e-}3 \pm 6.9 \%$
5%	763.01418	7.01642	$254.34 \pm 3.02\%$	$9.2\text{e-}3 \pm 12.03\%$
7%	760.1674	14.68143	$253.38 \pm 7.03\%$	$19.31\text{e-}3 \pm 16.52\%$
9%	2185.8769	25.61105	$728.63 \pm 2.42\%$	$11.72\text{e-}3 \pm 7.23\%$

De los resultados mostrados en la Tabla 1 podemos observar que los valores obtenidos para el coeficiente de esparcimiento reducido μ'_s es mucho mayor que el coeficiente de absorción, siendo este resultado congruente con la hipótesis de aplicación de la técnica de

absorbedor añadido. En general, es importante destacar que μ'_s es aproximadamente cinco órdenes de magnitud mayor que μ_a . Los errores obtenidos en la estimación del coeficiente de esparcimiento reducido fueron menores al 7%, contrastando con los errores obtenidos para el coeficiente de absorción que estuvieron por debajo de 17%, este error es debido a la baja absorción mostrada por el TiO_2 haciendo más difícil su medición.

III.1.4. Tubo fotomultiplicador

Empezados los experimentos tuvimos acceso a un tubo fotomultiplicador, el cual nos sirvió para repetir los experimentos del absorbedor añadido con el láser, además de mejorar la técnica de medición. El tubo fotomultiplicador nos permitió medir coeficientes de extinción a concentraciones más altas de partículas.

Se encontró que cuando la lectura dada por el tubo fotomultiplicador es menor a 5 nA el error que se obtiene en la medición es de alrededor del 2%, esto se hizo midiendo una mezcla con una FV al 2% determinando la magnitud y la desviación estándar de la señal medida. También por debajo de 5 nA medidos en el amplificador lock-in, se observa que la fase de la señal puede variar en un rango muy grande indicándonos que los puntos obtenidos ya no son confiables. Se hizo una medición completa para el TiO_2 de 190 nm y se obtuvieron los valores del coeficiente de extinción, comparándolos con los ya obtenidos con el detector convencional, resultados mostrados en la Figura 18.

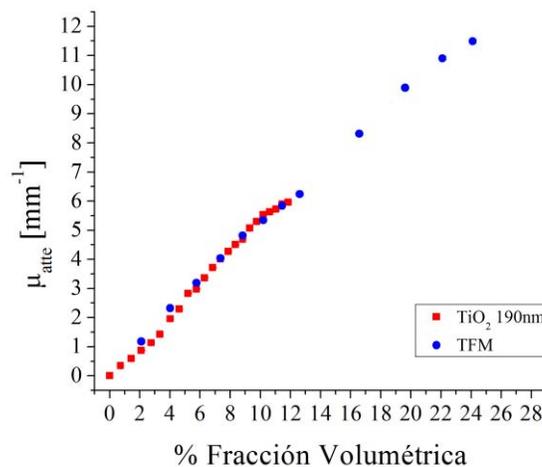


Figura 18. Comparativo entre las mediciones hechas para el TiO_2 de 190 nm de diámetro, realizadas con el detector convencional (puntos color rojo) y el tubo fotomultiplicador TFM (puntos color azul)

Se encontró que los valores obtenidos mediante el tubo fotomultiplicador empatan con los obtenidos por el detector convencional. También se encontró que es posible medir el coeficiente de extinción hasta FV del 24% comparado con el 11% que se alcanzaba a medir con el detector convencional.

III.1.5. Medición con espectrofotómetro.

Continuando con la comprensión de los parámetros ópticos en la aproximación de difusión procedimos a medir suspensiones turbias de partículas de PMMA (látex). Para ello se diseñó una interface en LABVIEW la cual nos facilitaría la adquisición de datos para su posterior análisis. La descripción detallada de la interface se muestra en el ANEXOS .

Medición espectroscópica de suspensiones de látex

Las mediciones experimentales se llevaron a cabo con la metodología experimental descrita en la Figura 11.a. Los cambios que se hicieron fue agregar como detector un espectrofotómetro de la marca ocean optics y como fuente se utilizó un monocromador.

Llevamos a cabo mediciones de la tasa de fluencia para $1 \leq r \leq 50$ mm dentro del medio turbio para longitudes de onda λ de $400 \leq \lambda \leq 800$ nm. El volumen del medio turbio medido fue de alrededor de 3 litros. Pudimos obtener $\ln[r\Phi(r)]$ como función de r para diferentes concentraciones de partículas de látex de diámetros de 250 nm y 450 nm, posteriormente obtuvimos el mejor ajuste lineal que se apegaba a los resultados de cuya pendiente obtenemos μ_{att} . Podemos medir con esta técnica concentraciones en volumen de partículas desde 2.6% hasta alrededor de 50% en una amplia región del espectro.

En la Figura 19 se muestran las mediciones para μ_{att} para partículas de látex de diámetro de 250 nm inmersas en agua destilada. La Figura 19.a muestra los espectros de μ_{att} obtenidos para diferentes concentraciones de partículas. La Figura 19.b muestra algunos ejemplos del coeficiente de atenuación versus la concentración en volumen de partículas para diferentes longitudes de onda. Podemos ver en la Figura 19, que debido a que el tamaño de las partículas son del mismo orden que la longitud de onda, pequeños cambios causan variaciones significativas en las propiedades de atenuación. Los resultados mostrados en la Figura 19.b muestran que para $\lambda < 600$ nm las curvas del coeficiente de

atenuación crecen conforme la concentración de partículas se incrementa, y esto es más evidente para pequeñas longitudes de onda. Para $\lambda > 600$ podemos ver en la Figura 19.b que cuando la concentración en volumen se incrementa el coeficiente de atenuación alcanza su máximo para una concentración de partículas relativamente baja.

En la Figura 20 mostramos mediciones del coeficiente de atenuación μ_{att} de partículas de látex de alrededor de 450 nm inmersas en agua destilada. Podemos observar que esas partículas esparcen luz menos eficientemente comparadas con aquellas de diámetro de 250 nm.

La Figura 21 muestra los espectros de absorción como función de la fracción de llenado para partículas de látex de 250 nm, en donde se aprecia que los valores medidos de dicho coeficiente son muy pequeños (alrededor de 5 órdenes de magnitud) comparados con los valores obtenidos para su esparcimiento.

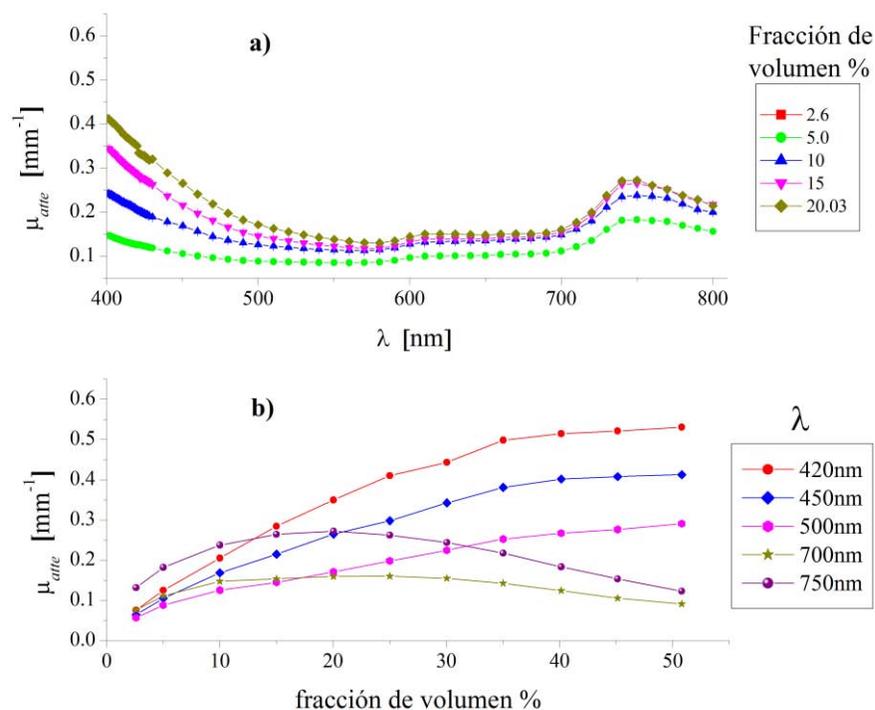


Figura 19. a) Espectros experimentales obtenidos de suspensiones coloidales de látex con diámetro de 250 nm a diferentes fracciones de llenado de partículas; b) ejemplos de coeficientes de atenuación obtenidos para diferentes longitudes de onda

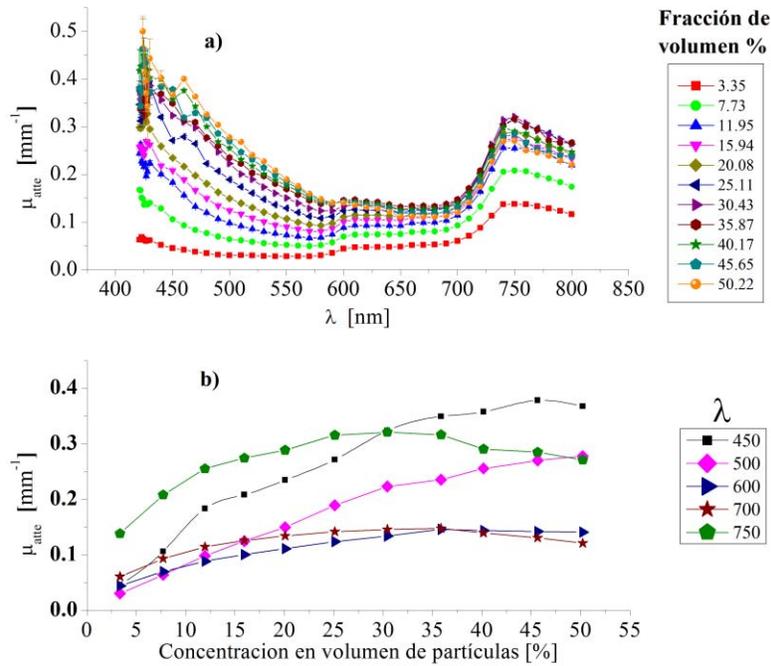


Figura 20. a) Espectros experimentales obtenidos con suspensiones coloidales de látex con un diámetro de 450 nm a diferentes fracciones de volumen de partículas; b) ejemplos de mediciones del coeficiente de atenuación obtenidos para diferentes longitudes de onda

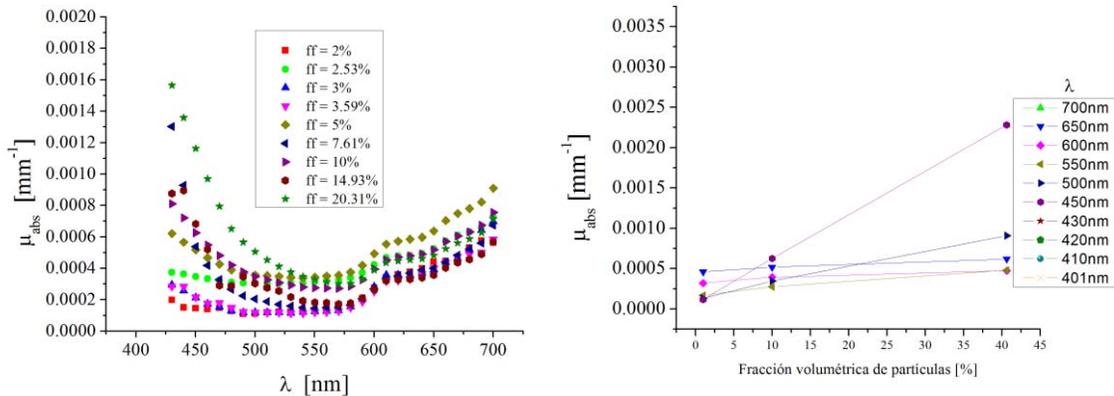


Figura 21. a) Espectro experimental del coeficiente de absorción obtenido con una suspensión coloidal de látex de 250 nm a diferentes concentraciones de partículas; b) ejemplos de mediciones del coeficiente de absorción obtenidos para diferentes longitudes de onda.

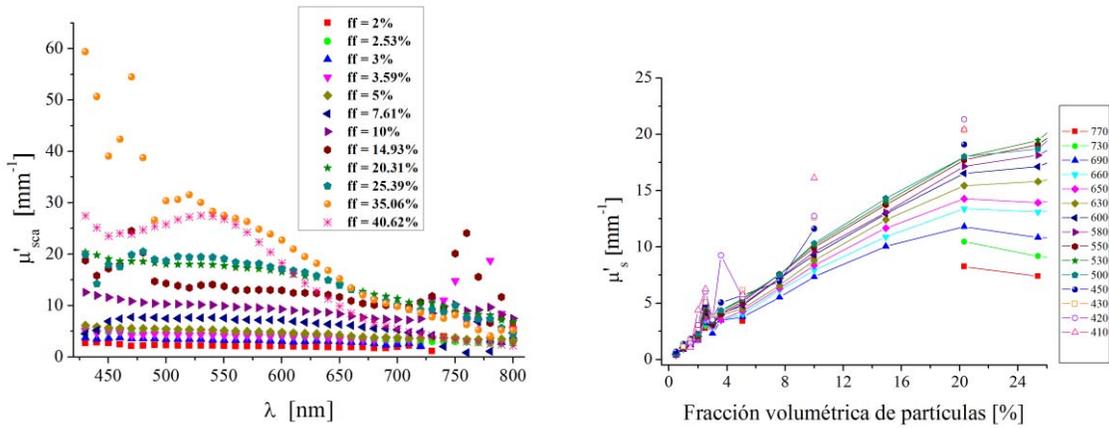


Figura 22. a) Espectros experimentales del coeficiente de esparcimiento reducido obtenidos para suspensiones coloidales de látex de 250 nm de diámetro a diferentes fracciones de volumen; b) ejemplos de mediciones del coeficiente de esparcimiento reducido obtenidos para diferentes longitudes de onda

En la Figura 22a observamos el espectro del coeficiente de esparcimiento reducido medido en partículas de PMMA de 250 nm de diámetro, haciendo un análisis selectivo de longitudes de onda se obtiene el grafico mostrado en la Figura 22b. Mostramos resultados hasta 25% de concentración en volumen. Para fracciones de volumen más grandes hubo cambios más bruscos que pudieran deberse a un orden parcial inducido por la alta concentración.

Podemos utilizar la relación entre el coeficiente de atenuación a una fracción de volumen FV ($\mu_{att-exp}$) y a aquel estimado en el mismo valor de FV bajo la suposición de esparcimiento independiente ($\mu_{att-ind}$) para medir la fuerza del esparcimiento [42], [43] asumiendo que en el régimen difusivo la absorción es muy pequeña. A esta relación nos referiremos como el factor de eficiencia de atenuación h

$$h = \frac{\mu_{att-exp}}{\mu_{att-ind}} \quad (62)$$

La Figura 23 muestra la eficiencia de atenuación para partículas de PMMA de 250 nm, respectivamente. Podemos apreciar que la eficiencia de atenuación disminuye a concentraciones relativamente bajas de partículas. El coeficiente de atenuación está relacionado con la parte imaginaria del índice de refracción del medio turbio. La gráfica de la Figura 23 muestra una pérdida de sensibilidad conforme se aumenta la concentración, esto justifica investigar mediciones de la parte real del índice de refracción de un coloide turbio como una alternativa para sensor medios muy turbios de este tipo.

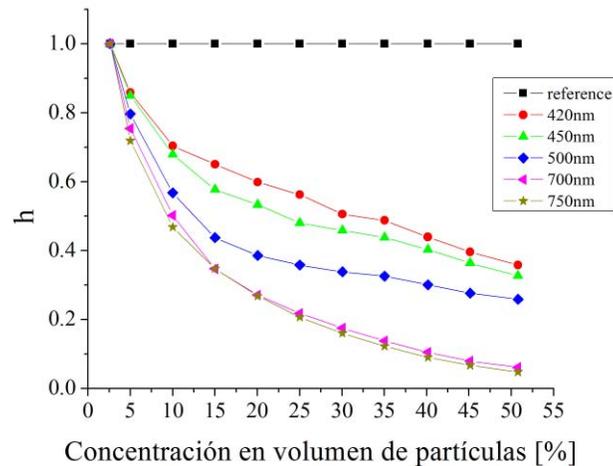


Figura 23. Gráfica del factor de eficiencia de atenuación h versus la concentración en volumen de las partículas de látex con $n_p = 1.48$ y un diámetro de 250 nm, para varias longitudes de onda

CONCLUSIÓN

En la suspensión de látex es posible medir el coeficiente de extinción como función de la fracción de llenado de las partículas a muchas longitudes de onda en el rango visible hasta concentraciones en volumen altas superiores al 30%. Para el sistema de TiO_2 la configuración experimental permite medir el comportamiento de la extinción con la fracción de llenado a valores de alrededor de 25%.

Para el sistema de partículas de látex encontramos que las curvas del coeficiente de atenuación versus la fracción de llenado se desvía de un comportamiento lineal a concentraciones volumétricas entre 5% y 20% dependiendo de la longitud de onda de la luz. A algunas longitudes de onda, las curvas de extinción se doblan considerablemente mostrando que a altas concentraciones la turbidez del sistema decae de su valor máximo a alrededor de 5% de la concentración. Este comportamiento ha sido encontrado por muchos investigadores en el pasado y es acorde a los modelos teóricos disponibles para el coeficiente de atenuación de un coloide turbio. La desviación de una relación lineal es comúnmente explicada debido a los efectos de esparcimiento dependiente. El esparcimiento dependiente se entiende como la luz que es esparcida por una partícula proviene de luz que ya ha sido esparcida previamente por otra partícula, que en suma va a depender del número y disposición de las partículas a su alrededor.

Sorpresivamente para el sistema de TiO_2 la relación entre el coeficiente de atenuación y la fracción de llenado es aproximadamente lineal hasta alrededor de 20%, significando que

en este sistema de partículas el esparcimiento por las partículas puede ser considerado independiente, inclusive a esas altas densidades y fuerte esparcimiento. Notemos que los valores del coeficiente de atenuación para suspensiones de partículas de TiO_2 es órdenes de magnitud más alto que las partículas de látex. Nosotros hemos sido capaces de medir coeficientes de esparcimiento reducido tan altos como 100 mm^{-1} . Las consecuencias predecibles de tener un rango extendido de esparcimiento independiente en esos sistemas puede ser importante en muchas aplicaciones. Es posible que mediante la mezcla de diferentes TiO_2 se alcancen valores mayores de esparcimiento permitiendo disminuir la cantidad de pigmento requerido en una pintura, por ejemplo. Los resultados obtenidos serán útiles para aclarar la física detrás del esparcimiento dependiente e independiente en una suspensión de partículas con múltiple esparcimiento a través de la comparación de modelos establecidos.

III.2. *El refractómetro de Abbe*

III.2.1. Fundamento

El refractómetro de Abbe es el refractómetro más conveniente y ampliamente usado debido a su facilidad de uso [1]. La Figura 24 muestra un diagrama esquemático de su sistema óptico. La muestra a analizar con este tipo de instrumento típicamente está contenida como una capa delgada de aproximadamente 100 μm de grosor, contenida entre dos prismas. El prisma superior está firmemente sujetado sobre un cojinete que permite su rotación. El prisma inferior está articulado al superior para permitir el limpiado y la colocación de la muestra. La cara del prisma inferior está esmerilada: cuando la luz blanca emerge del prisma, esta superficie actúa como una fuente de un número infinito de rayos que pasan a través de la muestra a todos los ángulos, desde el punto de vista de análisis clásico. La radiación es refractada en la interface de la muestra y la cara del prisma superior. Después ésta pasa por un sistema de lentes fijas. Dos prismas Amici, que pueden ser rotados uno con respecto al otro, sirven para recoger los rayos divergentes en el ángulo crítico de diferentes longitudes de onda en un solo rayo de color blanco, que corresponde a la línea de sodio D (589 nm). Al ser ligeramente movidos los prismas Amici, vuelven nítida la línea de separación luz-sombra, consiguiendo que se pueda medir el IR. El ocular del sistema de lentes está dotado con un punto de mira: al hacer una medición, el ángulo del prisma es cambiado hasta que la interface de luz-oscuridad coincide con el punto de mira. De esta forma, leyendo la escala fija se obtiene el índice de refracción de la sustancia bajo estudio.

El refractómetro de Abbe es muy popular y esto se debe a su conveniencia, su amplio rango ($n=1.3$ a 1.9 típico en los refractómetros comerciales), y a la mínima muestra que se requiere para medir. La exactitud del instrumento es de aproximadamente 0.0002 [48], su precisión es la mitad de esa cifra. El error más grave en el refractómetro de Abbe es causado por el hecho de que los rayos más cercanos a ángulos rasantes se cortan por la disposición de los prismas; la frontera es así menos nítida de lo deseable [49].

De manera clásica el principio de funcionamiento del refractómetro de Abbe se describe mediante la óptica de rayos. El índice de refracción de una sustancia homogénea transparente ordinariamente se determina por medir el cambio de dirección de la radiación colimada de luz conforme ésta pasa de un medio a otro. La ley de Snell describe este comportamiento,

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} \quad (63)$$

Donde v_1 es la velocidad de propagación en el medio 1 y v_2 es la velocidad de propagación en el medio 2. n_1 y n_2 son los índices de refracción correspondientes y θ_1 y θ_2 son los ángulos de incidencia y refracción, respectivamente, véase la Figura 1.

Cuando el medio 1 es el vacío, n_1 es unitario debido a que la velocidad es la del vacío c , por lo que usando la ecuación (63) tenemos:

$$n_2 = n_{abs} = \frac{c}{v_2} = \frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} \quad (64)$$

donde n_{abs} es el índice de refracción absoluto del medio 2. Así, n_{abs} puede ser obtenido por medir dos ángulos, θ_1 y θ_2 .

Usualmente, con el refractómetro de Abbe no podemos hacer mediciones en la cual tengamos el vacío, por lo que, conociendo el índice de refracción del prisma de medición n_2 y asumiendo que es más alto que el del medio a medir, podemos medir el ángulo de la frontera de la interface luz-oscuridad, pudiendo localizar el ángulo crítico entre las dos interfaces y mediante la ley de Snell podemos determinar el índice de refracción relativo de la sustancia bajo estudio,

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\sin 90^\circ}{\sin \theta_c} \rightarrow n_2 = n_1 \sin \theta_c \quad (65)$$

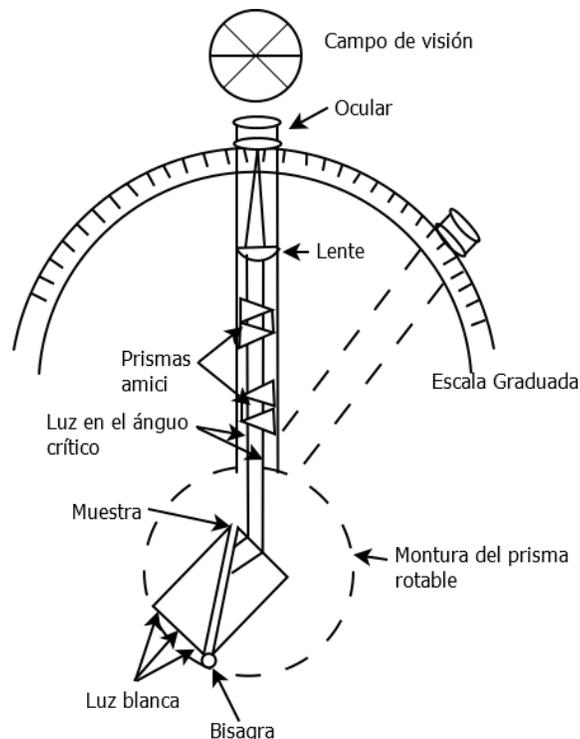


Figura 24. Esquema de construcción del refractómetro de Abbe

Existen varios factores que afectan la medición del índice de refracción:

1. Temperatura. La temperatura influye en el índice de refracción de un medio debido principalmente a un cambio de densidad. Para muchos líquidos, el coeficiente de temperatura cae en el rango de -3×10^{-4} a $-6 \times 10^{-4} (dn/dT)/^{\circ}C$ [50]. El agua es una importante excepción, con un coeficiente de alrededor de -0.76×10^{-4} a $-0.8 \times 10^{-4} (dn/dT)/^{\circ}C$ [50], [51].
2. Longitud de onda de la luz utilizada. El índice de refracción de un medio transparente decrece gradualmente con el incremento de la longitud de onda. Este efecto es referido como dispersión normal. En la vecindad de las bandas de absorción, ocurren cambios rápidos en el índice de refracción, esta se denomina dispersión anómala.
3. Presión. El índice de refracción de una sustancia se incrementa con la presión debido a un acompañamiento de incremento en la densidad. El efecto es más pronunciado en gases, donde el cambio en n es de alrededor de 3×10^{-4} por atmósfera. Esta cantidad es menor por un factor de 10 para líquidos, y es aún más pequeña para sólidos.

III.2.2.Limitaciones del refractómetro de Abbe con fluidos homogéneos absorbentes

Todos los refractómetros desarrollados a la fecha asumen que serán usados con fluidos transparentes y su uso con líquidos absorbentes no siempre es posible. Por otro lado, uno de las formas más robustas para medir un índice de refracción de líquidos es mediante un refractómetro de Abbe, como ya se ha mencionado. Actualmente, muchos refractómetros en uso son del tipo Abbe. Sin embargo, el refractómetro de Abbe no ha sido explotado en aplicaciones del orden micro (por ejemplo micro fluídica). Esto se debe en parte a la falta de modelos rigurosos de óptica para medir con el refractómetro de Abbe yendo más allá de la óptica geométrica de rayos. Por refractómetro tipo-Abbe queremos decir refractómetros en los cuales la luz difusa es refractada desde una muestra fluida dentro de un prisma de índice de refracción mayor, haciendo evidente el ángulo crítico del cual el índice de refracción del fluido puede ser obtenido. Como muchos refractómetros, el refractómetro de Abbe fue pensado para usarse con materiales transparentes. Sin embargo, en la práctica a menudo se usa con sustancias con algún grado de opacidad sin precauciones. Muy pocos trabajos han sido dedicados a entender el uso de un refractómetro de Abbe con medios opacos. El uso del refractómetro de Abbe estándar con coloides turbios fue investigado en [2] muchos años atrás. Pero muchas cuestiones con respecto a la determinación correcta de un ángulo crítico están abiertas a la fecha y ningún modelo óptico fue derivado en aquel entonces. En el refractómetro estándar de Abbe, la muestra está en forma de una película de fluido en la base de un prisma óptico de alto índice de refracción. La luz difusa es transmitida a través de la muestra del prisma. La luz transmitida dentro del prisma es confinada a ángulos de refracción más pequeños que el ángulo crítico. Así, localizando la frontera del cono de luz se obtiene el índice de refracción de la muestra. Sin embargo, cuando la muestra no es ópticamente transparente, la frontera se hace difusa y la determinación del índice de refracción puede no ser sencillo. En esta sección desarrollamos un modelo para el perfil angular de intensidad de luz alrededor del ángulo crítico en refractómetros de Abbe con fluidos absorbentes homogéneos. Suponemos que la luz esparcida dentro del fluido es despreciable. Nuestro objetivo es proveer una fórmula simple para el perfil de intensidad angular alrededor del ángulo crítico en un refractómetro de Abbe estándar, que puede ser relacionado al índice de refracción complejo de la muestra.

III.2.3. Modelo teórico para una muestra fluida con absorción

En los refractómetros de Abbe estándar la muestra fluida se coloca entre la base de un prisma de vidrio y una superficie difusora translúcida. La luz incide en la superficie difusa desde el lado opuesto al prisma y esparce dentro de la película de la muestra fluida como se muestra en la Figura 25. La luz transmitida dentro del prisma se refracta dentro de un cono angular, limitado por el ángulo crítico. En la metodología estándar, el índice de refracción de la muestra fluida se obtiene de localizar el ángulo crítico del borde del cono de luz. Cuando la muestra tiene un índice de refracción complejo, el perfil angular alrededor del cono de luz se modifica con respecto a aquel cuando la muestra tiene un índice de refracción real. Sin embargo, del perfil de intensidad angular es posible obtener la parte real e imaginaria del índice de refracción de la muestra fluida o simplemente variaciones de su valor.

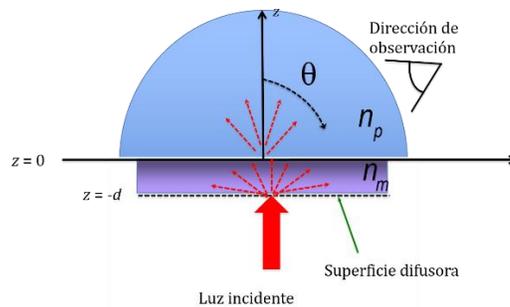


Figura 25. Esquema de la operación básica de un refractómetro de Abbe

El modelo aquí establecido sigue muy de cerca el modelo desarrollado en la siguiente sección para los perfiles de intensidad angular de luz esparcida dentro de un fluido coloidal y transmitido dentro de un medio transparente de índice de refracción mayor. La diferencia aquí es que las fuentes de radiación efectivas que ocasionan el esparcimiento no son distribuidas a través de la muestra sino que están todas localizadas en un plano paralelo a la interface entre el líquido absorbente y el vidrio transparente de índice de refracción mayor como se ilustra en la Figura 25.

Consideremos una superficie rugosa opaca, plana en promedio, colocada a una distancia d de la superficie de abajo (plana) de un prisma de vidrio transparente. Vamos a asumir que el espacio entre la superficie irregular y la parte inferior del prisma se llena con un líquido homogéneo absorbente de índice de refracción complejo n_m . Vamos a colocar el

origen de coordenadas sobre la superficie entre el prisma y la muestra líquida con el eje z apuntando dentro del prisma como se muestra en la Figura 25. Vamos a asumir que incide luz monocromática de frecuencia ω a la superficie rugosa desde $z < -d$ y que es esparcida en todas las direcciones. Podemos considerar la superficie rugosa iluminada como un arreglo aleatorio de fuentes emitiendo incoherentemente en todas direcciones. Las fuentes pueden ser modeladas como corrientes eléctricas embebidas en la muestra líquida de índice de refracción n_m y distribuidas dentro de una película muy delgada justo debajo de la muestra líquida. Vamos a dividir la corriente que irradia en un gran número de corrientes independientes. El campo eléctrico radiado por la n -ésima corriente puede ser expresada como

$$\mathbf{E}_n^s(\mathbf{r}) = i\omega\mu_0 \int_{V_n} d^3r' \vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \cdot \mathbf{J}_n(\mathbf{r}'), \quad (66)$$

Donde V_n es el volumen ocupado por la n -ésima corriente y $\vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ es la función diádica de Green de la ecuación vectorial de Helmholtz en el medio muestra a frecuencia ω . La dependencia en el tiempo está implícita en todas las ecuaciones. Para puntos de observación arriba de todas las corrientes que irradian, podemos usar la siguiente expansión en ondas planas de la función diádica de Green [52]

$$\vec{\mathbf{G}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{i}{8\pi^2} \int dk_x dk_y \frac{(\vec{\mathbf{I}} - \hat{\mathbf{k}}_+ \hat{\mathbf{k}}_+)}{k_z} \exp[i\mathbf{k}_+ \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')], \quad (67)$$

Donde $\mathbf{k}_\pm = k_x \mathbf{a}_x + k_y \mathbf{a}_y \pm k_z \mathbf{a}_z$ y $k_z = (k_0^2 n_m^2 - k_x^2 - k_y^2)^{1/2}$. Haciendo el cambio de variable $\mathbf{r}' = \mathbf{r}_s + \mathbf{r}_n$, donde \mathbf{r}_s es el vector de posición relativo a el centro del volumen V_n conteniendo la n -ésima corriente, obtenemos para puntos arriba de la superficie rugosa

$$\mathbf{E}_n^s(\mathbf{r}) = -\frac{\omega\mu_0}{8\pi^2} \int dk_x dk_y \exp[i\mathbf{k}_+ \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)] \mathbf{s}_n(k_x, k_y), \quad (68)$$

Donde

$$\mathbf{s}_n(k_x, k_y) = \frac{(\vec{\mathbf{I}} - \hat{\mathbf{k}}_+ \hat{\mathbf{k}}_+)}{k_z} \cdot \int_{V_n} d^3r_s \exp(-i\mathbf{k}_+ \cdot \mathbf{r}_s) \mathbf{J}_n(\mathbf{r}_s). \quad (69)$$

Puesto que estamos asumiendo que n_m es una cantidad compleja, la ecuación (68) es una superposición lineal de ondas planas inhomogéneas en la muestra. Notemos que el kernel es dividido por k_z el cual es cero cuando $k_x^2 + k_y^2 = k_0^2 n_m^2$. Esto corresponde a ondas planas viajando paralelas a la interface entre la muestra líquida y el prisma (el plano $z=0$).

Ahora, vamos a propagar esas ondas planas a través de la muestra hasta la superficie interior del prisma. Por simplicidad asumiremos que el plano de detección esta fuera del prisma. Vamos a asumir que el plano de detección está a gran distancia de la interface y viendo hacia la interface con la muestra líquida. Primero, vamos a propagar el campo justo antes de la interface al evaluar la ecuación (68) en $z=0^-$. Obtenemos,

$$\mathbf{E}_n^s(\mathbf{r})\Big|_{z=0^-} = -\frac{\omega\mu_0}{8\pi^2} \int dk_x dk_y \exp\left[ik_x \cdot (x-x_n) + ik_y \cdot (y-y_n) - ik_z z_n\right] \mathbf{s}_n(k_x, k_y). \quad (70)$$

Entonces, el campo en el otro lado de la interface en $z=0^+$ se obtiene por dividir los campos en sus componentes transversal eléctrico, TE, y transversal magnético, TM, y multiplicar por el correspondiente coeficiente de transmisión. Entonces cambiamos $\mathbf{s}_n(k_x, k_y)$ por

$$\vec{\mathbf{t}}(k_x, k_y) \cdot \mathbf{s}_n(k_x, k_y) = t^{TE} s_n^{TE}(k_x, k_y) \hat{\mathbf{s}}_{TE} + t^{TM} s_n^{TM}(k_x, k_y) \hat{\mathbf{s}}_{TM}, \quad (71)$$

Donde t^{TE} y t^{TM} son los coeficientes de transmisión para ondas con polarización TE y TM respectivamente, $s_n^{TE}(k_x, k_y)$ y $s_n^{TM}(k_x, k_y)$ son las proyecciones de $\mathbf{s}_n(k_x, k_y)$ sobre los vectores unitarios $\hat{\mathbf{s}}_{TE} = (\mathbf{k}_+ \times \hat{\mathbf{a}}_z) / |\mathbf{k}_+ \times \hat{\mathbf{a}}_z|$ y $\hat{\mathbf{s}}_{TM} = (\mathbf{k}_+ \times \hat{\mathbf{s}}_{TE}) / |\mathbf{k}_+ \times \hat{\mathbf{s}}_{TE}|$. Puesto que únicamente la componente z de \mathbf{k}_+ puede ser compleja, podemos ver que $\hat{\mathbf{s}}_{TE}$ es un vector real unitario. Sin embargo, $\hat{\mathbf{s}}_{TM}$ es en general un vector complejo unitario.

Ahora podemos introducir el factor $\exp(ik_z^p z)$ con $k_z^p = (k_0^2 n_p^2 - k_x^2 - k_y^2)^{1/2}$ en el kernel de la ecuación (70) para propagar el campo dentro del medio incidente de índice de refracción n_p . Por lo que podemos propagar el campo transmitido a la zona de campo lejano usando el método de fase estacionaria para evaluar las integrales [53]. Para este fin, asumiremos que la interface transmite luz a través de una apertura con una grande pero finita área A

sobre el plano $z = 0$. Y llevando el punto de observación lejos en comparación a las dimensiones laterales de la apertura. Obtenemos,

$$E_n^s(\mathbf{r}) = i\omega\mu_0 k_p \cos\theta \frac{\exp(ik_p r)}{4\pi r} \exp(-i\mathbf{k}_+ \cdot \mathbf{r}_n) \vec{\mathbf{t}}(k_1, k_2) \cdot \mathbf{s}_n(k_1, k_2) \quad (72)$$

Donde $k_1 = k_p \sin\theta \cos\phi$ y $k_2 = k_p \sin\theta \sin\phi$ son las coordenadas del punto de fase estacionaria en el espacio (k_x, k_y) y (r, θ, ϕ) son coordenadas esféricas del punto de observación \mathbf{r} . También, ahora $\mathbf{k}_+ = k_1 \hat{\mathbf{a}}_x + k_2 \hat{\mathbf{a}}_y + k_z \hat{\mathbf{a}}_z$ con $k_z = \sqrt{k_0^2 n_m^2 - k_1^2 - k_2^2}$, el cual es en general complejo. Esto es, ahora tenemos $k_z = \text{Re}(k_z) + i \text{Im}(k_z)$. La intensidad de luz está dada por la magnitud del vector de Poynting promediado en el tiempo, el cual en el caso de ondas planas auto-propagantes está dado por $I_n = \frac{1}{2} \left(\frac{k_p}{\omega\mu_0} \right) |\mathbf{E}_n^s|^2$. Para obtener el perfil de intensidad en el plano de detección debemos adicionar la contribución de todas las corrientes localizadas que emiten incoherentemente luz hacia el plano de detección. Por lo que nosotros sumamos la intensidad en el plano de detección debido a todas las corrientes (no sumamos los campos para fuentes incoherentes).

Por simplicidad asumiremos que todas las corrientes están localizadas dentro de una película muy delgada de grosor h y dimensiones laterales de área A . Sumando la intensidad debido a todas las corrientes y tomando el límite cuando el volumen ocupado por alguna de las corrientes localizadas tiende a cero, se produce,

$$I(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \beta D \left(\frac{\cos\theta}{r} \right)^2 \iint_A dx_n dy_n \int_{-d-h}^{-d} dz_n \exp[2 \text{Im}(k_z^{\text{eff}}) z_n] |\vec{\mathbf{t}}(k_1, k_2) \cdot \mathbf{s}_n(k_1, k_2)|^2, \quad (73)$$

Donde $D = \omega\mu_0 k_p^3 / 16\pi^2$, β es la densidad de las corrientes que emiten incoherentemente, y asumiremos que el área A es grande comparada con la profundidad de la muestra d . Puesto que los vectores unitarios $\hat{\mathbf{s}}_{TE}$ y

$\hat{\mathbf{s}}_{TM}$ son ortogonales uno a otro y asumiendo que la luz esta polarizada aleatoriamente tenemos,

$$|\vec{\mathbf{t}}(k_1, k_2) \cdot \mathbf{s}_n(k_1, k_2)|^2 = |t^{TE}|^2 |s_n^{TE}(k_x, k_y)|^2 + |t^{TM}|^2 |s_n^{TM}(k_x, k_y)|^2. \quad (74)$$

Recordar que k_1 y

k_2 son funciones de los ángulos de observación 3θ y ϕ . El perfil de intensidad se mide sobre un rango muy pequeño (comparado a 32π) a lo largo del ángulo polar θ alrededor del borde del cono de luz y alrededor del plano de incidencia, esto es alrededor de $\phi=0$.

Note que $s_n(k_1, k_2)$ es inversamente proporcional a k_z , y la magnitud de k_z es mínima cuando $\sqrt{k_0^2 n_m^2 - k_1^2 - k_2^2} = \sqrt{k_0^2 n_m^2 - k_0^2 n_p^2 \sin^2 \theta}$ es mínimo. De esta forma podemos referirnos al ángulo de observación θ que minimiza la última expresión como el ángulo crítico. Si el índice de refracción efectivo se aproxima a un número real, el mínimo de la magnitud de k_z se aproxima a cero y $s_n(k_1, k_2)$ posee una singularidad. Sin embargo, el coeficiente de transmisión t_{TE} y t_{TM} están en la forma de los coeficientes de transmisión de Fresnel. Entonces, ambos t_{TE} y t_{TM} son proporcionales a k_z . Así, la ecuación (74) no presenta singularidad cuando $k_z = 0$.

Así, en general $|\vec{t}(k_1, k_2) \cdot \mathbf{s}_n(k_1, k_2)|^2$ deberá ser una función suave de k_1 y k_2 , y por lo tanto, para una \mathbf{r}_n fija podemos aproximar éste como una constante dentro de un pequeño rango de interés de las direcciones de observación. Note que la magnitud de \mathbf{s}_n deberá ser proporcional sobre el promedio de la intensidad de la luz incidente I_0 . La integral en la ecuación (73) se simplifica a:

$$I(\theta) = I_0 C \cos^2 \theta \exp[-2 \operatorname{Im}(k_z^{\text{eff}}) d], \quad (75)$$

Donde $k_z^{\text{eff}} = k_0 (n_{\text{eff}}^2 - n_p^2 \sin^2 \theta)^{1/2}$ y C es una constante determinada experimentalmente.

Hemos asumido un valor de h muy pequeño. Este es el principal resultado aquí presentado. Debemos poner atención en el hecho de que θ en la ecuación (75) es el ángulo de viaje de la luz dentro del prisma. En un diseño práctico el detector se coloca fuera del prisma y deberemos de tomar en cuenta la refracción de la luz cuando sale del prisma.

III.2.4. Diseño experimental

Ensamblamos el arreglo experimental mostrado en la Figura 26. El arreglo experimental es prácticamente el mismo descrito en el siguiente capítulo con la diferencia de que la muestra es iluminada con un diodo laser de 635 nm por el lado del contenedor, el cual está formado por un empaque de plástico sostenido a la base del prisma de medición mediante una lámina semi translúcida opaca de plástico. Los detalles del funcionamiento general del sistema de medición así como su funcionamiento se describen en la sección 3.1 del capítulo IV.

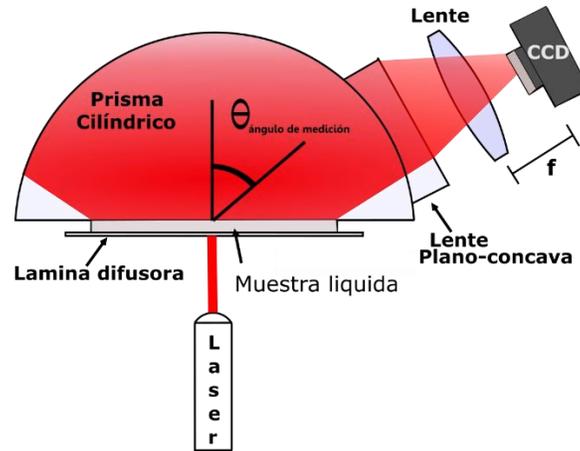


Figura 26. Esquema del arreglo experimental diseñado para medir perfiles angulares de intensidad de luz refractada desde una muestra líquida dentro de un prisma de índice de refracción mayor cerca del ángulo crítico

III.2.5. Pruebas experimentales

Una de las hipótesis del modelo derivado anteriormente es que las dimensiones laterales del área iluminada en la base del prisma pueden ser consideradas como infinitas. Pero en la práctica, el área iluminada es finita y podemos cuestionar si la luz esparcida viaja muy de cerca a ángulos rasantes tal que la luz se refracte en el ángulo crítico. De hecho, cuando el espesor de la muestra es muy grande comparado a la longitud de onda, se hace muy difícil, si no es que hasta imposible, iluminar la base del prisma a ángulos rasantes. La pregunta sigue siendo si para una muestra con un espesor suficientemente pequeño existe suficiente luz que alcance la interface del prisma a incidencia rasante. En este punto, la forma más simple para responder esta pregunta es investigar experimentalmente. Para este fin, suspendimos una película difusora en una montura diseñada especialmente para permitirnos variar la distancia a la interface del prisma d , en pasos de $20 \mu\text{m}$ utilizando un micrómetro operado manualmente. Registramos el perfil angular de la luz refractada alrededor del ángulo crítico para diferentes valores de d . Observamos que cuando d es mayor a 1 mm los perfiles angulares de intensidad muestran una fuerte caída a un valor

cercano de intensidad cero a un ángulo de refracción claramente más pequeño que el ángulo crítico de la interface. Sin embargo, conforme d decrece, los perfiles de intensidad angular eventualmente llegan a ser insensibles a d y la posición angular del fuerte descenso a cero de los perfiles de intensidad alcanza su máximo valor, el cual debe ser el ángulo crítico. En la Figura 27 graficamos dos perfiles de agua destilada, uno tomado para d de alrededor de $100\ \mu\text{m}$ y el otro con la película difusora presionada manualmente en la interface del prisma. El último perfil muestra franjas de interferencia debido a la múltiple reflexión de la luz dentro de la película delgada de agua, indicando que d ya no es muy grande con respecto a la longitud de onda. De la localización angular del máximo en el patrón de interferencia, estimamos el grosor de la película de agua que en este caso fue de alrededor de 16λ .

Posteriormente, aprovechando también la versatilidad del arreglo experimental, colocamos la película difusora a una separación inicial d de $3.9\ \text{mm}$ con respecto de la base del prisma, para posteriormente ir acercándola con el micrómetro manual, midiendo los perfiles de intensidad de manera constante a lo largo de la modificación de la distancia. En la Figura 28 mostramos algunos perfiles obtenidos. La gráfica nos demuestra que para mediciones del índice de refracción es suficiente tener una capa de muestra en un refractómetro tipo Abbe por debajo de $500\ \mu\text{m}$ para asegurar que efectivamente se está midiendo el índice de refracción adecuadamente. Estas observaciones experimentales nos aseguran que en nuestro diseño experimental para valores de d por debajo de $500\ \mu\text{m}$ existe suficiente luz esparcida a ángulos rasantes que alcanzan la interface del prisma iluminando el ángulo crítico.

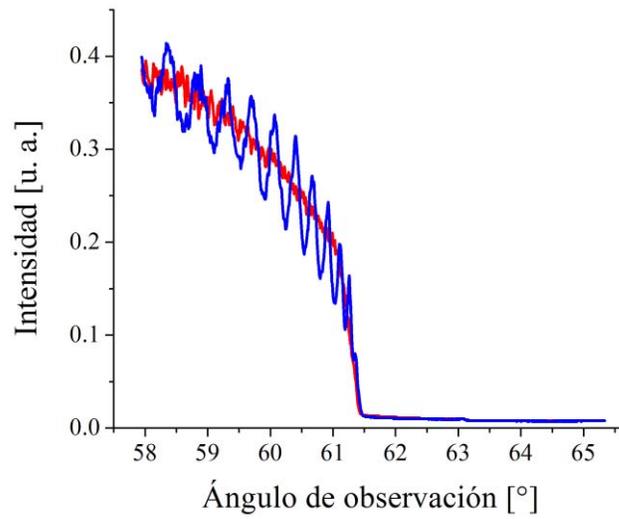


Figura 27. Gráfica de los perfiles angulares de intensidad obtenidos con una película de agua de dos diferentes espesores de alrededor de 100λ y 16λ . La curva para el espesor más delgado presenta efectos de interferencia

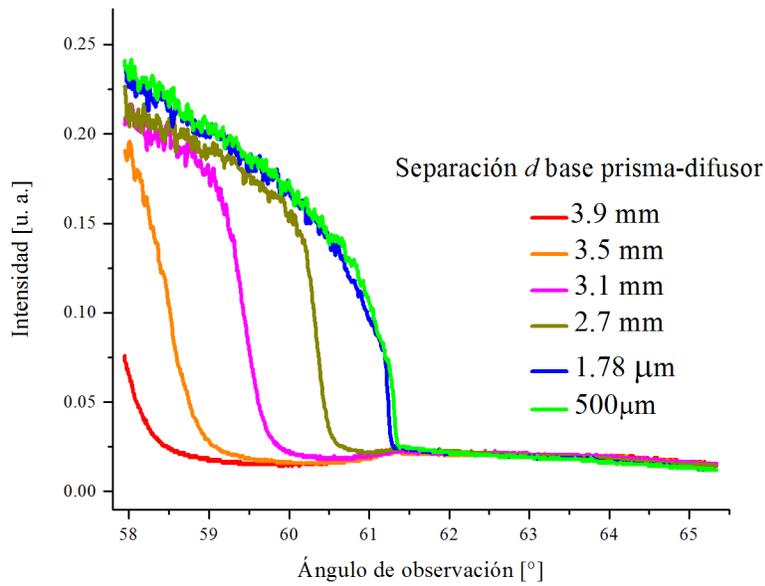


Figura 28. Gráfica de los perfiles de intensidad angular para encontrar adecuadamente el punto de inflexión

III.2.6. Comparación de los perfiles experimentales con el modelo óptico

También diluimos diferentes cantidades de tinta china en agua destilada y medimos su coeficiente de absorción a la longitud de onda del láser utilizado en nuestro diseño experimental con una cubeta rectangular. Medimos los perfiles de intensidad angular de luz refractada para cada muestra preparada. Una pequeña cantidad de muestra líquida fue colocada en la interface del prisma y la película de plástico difusora fue ligeramente presionada contra el prisma para formar un contenedor de película delgada con una pared difusora de luz. El espesor exacto de la película resultante era desconocido. El haz láser se hizo incidir de manera normal sobre la parte trasera de la película difusora como se muestra en la Figura 26 y se midieron los perfiles de intensidad alrededor del ángulo crítico. Ajustamos el modelo de la ecuación (75) al variar el grosor de la muestra fluida y la parte real del índice de refracción al mejor ajuste de los datos experimentales. En la Figura 29 mostramos las gráficas de los perfiles angulares de intensidad y sus correspondientes ajustes del modelo teórico para las primeras cuatro muestras con coeficientes de absorción $\alpha = 1.70, 2.66, 3.00$ y 4.07 mm^{-1} . Podemos apreciar que el modelo reproduce muy bien los datos experimentales en los cuatro casos. La última muestra tiene un coeficiente de absorción elevado de $\alpha = 6.46 \text{ mm}^{-1}$. En este caso, presionamos más fuerte el difusor para formar una película delgada. El correspondiente perfil de intensidad angular y su mejor ajuste del modelo teórico se muestra en la Figura 30.

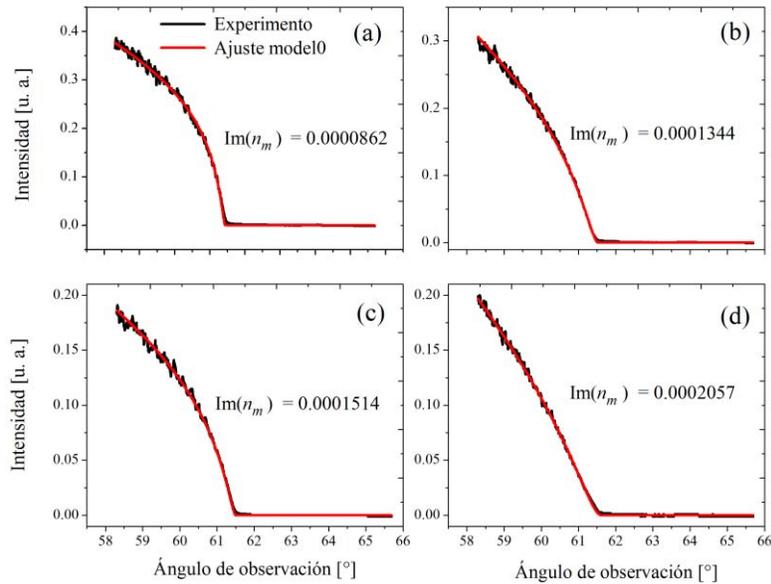


Figura 29. Perfiles angulares de intensidad alrededor del ángulo crítico para cuatro soluciones de tinta china en agua destilada y los mejores ajustes del modelo óptico obtenido por ajustar d y $\text{Re}\{n_m\}$. Los coeficientes de absorción fueron medidos para cada muestra, (a) $\alpha = 1.70 \text{ mm}^{-1}$, (b) $\alpha = 2.76 \text{ mm}^{-1}$, (c) $\alpha = 3.00 \text{ mm}^{-1}$, (d) $\alpha = 4.07 \text{ mm}^{-1}$. Para las curvas teóricas, usamos $n_p = 1.515$, $\lambda = 635 \text{ nm}$, $d =$ (a) 106λ , (b) 130λ , (c) 90λ y (d) 120λ , y $\text{Re}\{n_m\} =$ (a) 1.3338, (b) 1.3353, (c) 1.3348 y (d) 1.3368

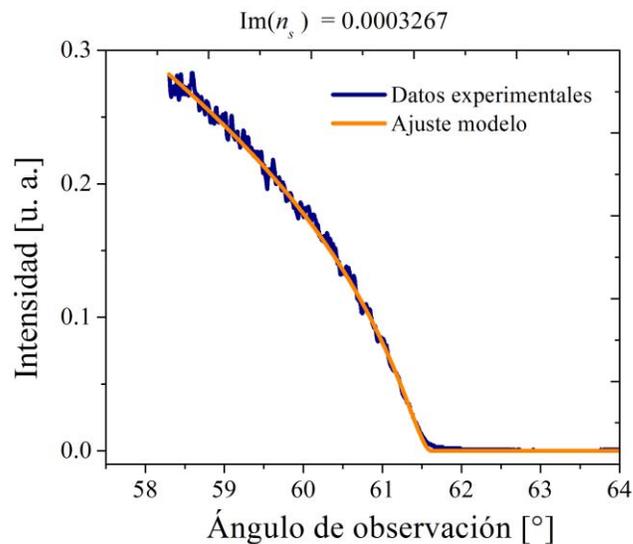


Figura 30. Perfiles de intensidad angular alrededor del ángulo crítico para una solución de tinta china en agua destilada con un coeficiente de absorción $\alpha = 6.46 \text{ mm}^{-1}$ y el mejor ajuste del modelo óptico obtenido por ajustar d y $\text{Re}\{n_m\}$. Para la curva teórica, se usó $n_p = 1.515$, $\lambda = 635 \text{ nm}$, $d = 52 \lambda$ y $\text{Re}\{n_m\} = 1.3363$

Vemos nuevamente que el modelo reproduce bien las curvas experimentales. El espesor de la muestra para los mejores ajustes del modelo óptico son $d = 106 \lambda$, 130λ , 90λ , 120λ , para las gráficas en la Figura 29 (a), (b), (c) y (d), respectivamente, y $d = 52 \lambda$ para la gráfica en la Figura 30. Para generar las curvas teóricas en las últimas gráficas, asumimos que el índice de refracción del prisma es de 1.515 y usamos una longitud de onda de 635 nm. La parte imaginaria del índice de refracción de la muestra corresponde al coeficiente de absorción medido y se obtiene de la relación $\alpha = 4\pi \text{Im}(n_m)/\lambda$ y están indicados en cada figura. Aunque se puede apreciar un pequeño corrimiento angular del punto de cambio drástico de intensidad para mayores ángulos de refracción para altos coeficientes de absorción, indicando que la parte real del índice de refracción se incrementa, es demasiado pequeño para precisar su determinación con nuestro arreglo experimental actual. Sin embargo, el excelente ajuste del modelo a los perfiles experimentales asegura la validez del modelo óptico.

III.2.7. Ejemplos numéricos

Habiendo validado el modelo óptico, podemos usarlo para estudiar la dependencia de los perfiles de intensidad angular de luz refractada para diferentes valores de la parte imaginaria del índice de refracción de la muestra. En la Figura 31a dibujamos el perfil angular de intensidad de luz refractada cerca del ángulo crítico asumiendo un grosor de la muestra de $d = 100 \mu\text{m}$ y el fluido con un índice de refracción $n_m = 1.33 + ix$. Nosotros mostramos gráficas para $x = 10^{-6}$, 10^{-5} , 10^{-4} y 10^{-3} . Observemos que una sustancia con $x = 10^{-3}$ deberá ser completamente opaca en una cubeta de 1 mm de grosor. Para los dibujos en la Figura 31 asumimos que el índice de refracción del prisma de vidrio es 1.515 y la longitud de onda en el vacío es 635 nm.

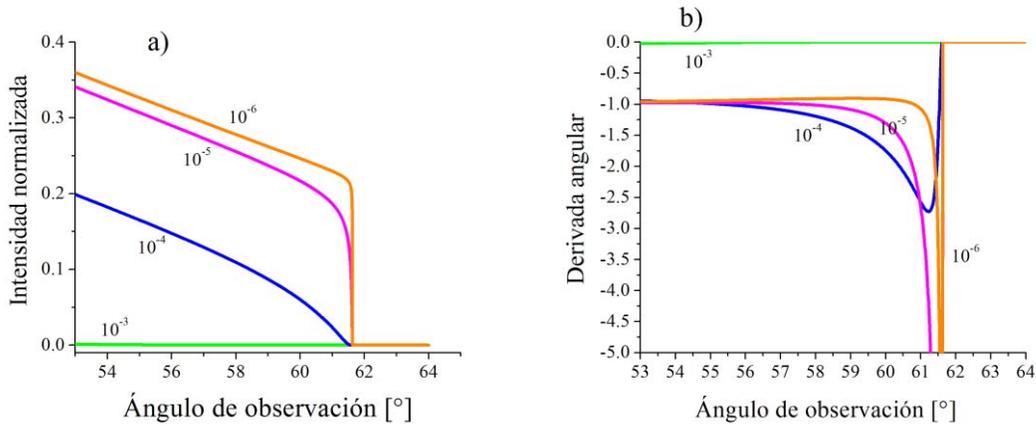


Figura 31. Gráfica de la intensidad versus el ángulo de refracción (dentro del prisma) cerca del ángulo crítico para una muestra fluida de índice de refracción $n_m = 1.33 + ix$ con $x = 10^{-6}$, 10^{-5} , 10^{-4} y 10^{-3} . El índice de refracción del prisma es de 1.515, la longitud de onda es de 635 nm y el grosor de la muestra es de 100 μm . (b) Gráfica de la derivada angular de las curvas en a)

Podemos ver que para una pequeña parte imaginaria del índice de refracción, el perfil de intensidad se parece a una función escalón a un ángulo crítico determinado por la parte real del índice de refracción y el índice de refracción del prisma. Conforme la parte imaginaria del índice de refracción de la muestra fluida se incrementa, la curva del perfil angular se suaviza, pero éste decae a cero en el mismo ángulo. En los gráficos para $x = 10^{-6}$, 10^{-5} , y 10^{-4} podemos observar que hay un punto de inflexión. Debemos de tomar el punto de inflexión como el ángulo crítico θ_c . De éste, uno puede obtener la parte real del índice de refracción de la muestra usando la formula usual $n_s = n_p \sin^{-1} \theta_c$ donde n_p es el índice de refracción del prisma y n_s deberá ser en este caso la parte real del índice de refracción de la muestra.

En la Figura 31b mostramos la derivada angular de las curvas mostradas en la Figura 31a. Claramente las primeras tres gráficas para $x = 10^{-6}$, 10^{-5} , y 10^{-4} muestran un mínimo agudo a básicamente el mismo ángulo. Sin embargo, la curva para $x = 10^{-3}$ no muestra un mínimo y por lo tanto su correspondiente gráfica en la Figura 31a no tiene punto de inflexión. Podemos concluir que la refractometría con el refractómetro de Abbe estándar ya no puede llevarse más a cabo. Sin embargo, ajustando el modelo de la ecuación (75) al perfil angular de intensidad se pueden recuperar las partes real e imaginaria del índice de refracción de la muestra. Podemos apuntar aquí que si la dimensión d se reduce, el perfil angular de

intensidad para $x = 10^{-3}$ cambia y el punto de inflexión aparece. Sin embargo, si d se reduce demasiado, el perfil de intensidad empieza a extenderse más allá del punto de inflexión. De cualquier forma, dependiendo del diseño particular de un refractómetro basado en la refracción de la luz difusa cerca del ángulo crítico uno puede usar la ecuación (75) tanto como el esparcimiento dentro de la muestra sea despreciable.

III.2.8.Comentarios

En esta sección derivamos una formula simple del perfil de intensidad angular de luz refractada de un fluido absorbente homogéneo dentro de un prisma transparente de índice de refracción mayor. La fórmula puede ser usada para modelar el diseño de un refractómetro basado en la refracción de luz difusa de una muestra de un fluido absorbente cerca del ángulo crítico. Esto podría ser usado ventajosamente para obtener la parte real e imaginaria del índice de refracción de una muestra fluida desde el perfil de intensidad angular alrededor del ángulo crítico en refractómetros tipo Abbe.

Capítulo IV

REFRACTÓMETRO POR REFLEXIÓN DIFUSA

IV. REFRACTÓMETRO POR REFLEXIÓN DIFUSA

IV.1. Introducción

En esta sección planteamos un modelo para determinar del índice de refracción IR efectivo de una suspensión turbia de partículas, partiendo de la dependencia angular de la luz esparcida por las partículas y transmitida al interior de un prisma transparente de alto IR. En la parte experimental mostraremos como ensamblamos un dispositivo experimental versátil que puede ser reconocido como un refractómetro de Abbe modificado, en el cual se coloca la muestra bajo estudio y se ilumina desde el lado del prisma, pudiendo medir el perfil de intensidad de luz difusa refractada al interior del prisma alrededor del ángulo crítico. Por medio de un ajuste del modelo aquí planteado, podemos extraer el IR complejo de las suspensiones turbias de partículas desde los perfiles medidos.

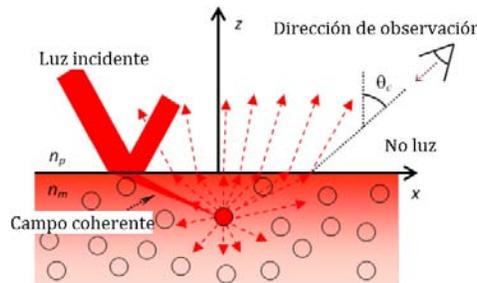


Figura 32. Transmisión de luz esparcida por una partícula en un coloide turbio a un medio de mayor IR. El ángulo crítico y la dirección de observación están indicadas

El propósito aquí es establecer y describir un modelo matemático que sea capaz de describir el comportamiento del borde del cono de luz difusa proveniente de un medio bajo estudio. Vamos a asumir que el medio matriz con las partículas inmersas en él es un medio efectivo con propiedades efectivas, apoyándonos en que la descripción de la luz a través del medio se puede describir a través de su índice de refracción efectivo. El modelo que plantearemos establecerá cantidades promediadas en la posición, que implica que la luz difusa total esparcida por las partículas no dependerá de la posición de cada partícula en el medio matriz.

Existen fórmulas que dan una expresión matemática explícita para calcular el índice de refracción de un material microscópico (modelo de Clausius-Mossotti) en términos de las

propiedades ópticas de los componentes moleculares. La gran limitante de estas fórmulas es que solo tienen validez cuando el tamaño de las partículas es muy pequeño comparado con la longitud de onda de la radiación incidente y densidad baja en número de partículas [13].

Van de Hulst [21] resuelve el problema de la transmisión de una onda plana que incide sobre una capa de esferas de espesor finito cuando el tamaño de las partículas es comparable a la longitud de onda de la radiación incidente, considerando que el campo lejano esparcido es producto de la superposición de la luz esparcida por cada esfera y promediada espacialmente, dando lugar a una onda plana que da origen a un campo coherente que se propaga con un vector de onda efectivo. Actualmente se asume que esta aproximación es válida para concentraciones en volumen pequeñas, limitando su aplicación, aunque no es claro hasta que concentración puede ser válida la aproximación.

Un parámetro esencial para cuantificar el comportamiento de la luz así como su propagación a través de un material es su índice de refracción. La medición del IR de materiales se usa a menudo para determinar la pureza de un material, para inferir la concentración de una sustancia en solución, o para monitorear un proceso físico o químico, entre muchas otras aplicaciones. A la fecha, sin embargo, únicamente la medición del IR de materiales homogéneos está bien establecida. No obstante, muchos materiales de interés científico y tecnológico no son homogéneos a escalas comparables a la longitud de onda de la radiación incidente. En tal caso, la luz viajando dentro del material se esparce debido a las inhomogeneidades y alguna porción de ésta, o toda, se convierte en luz difusa. En esos casos el concepto de IR ha sido revisado y su medición se debe ejercer con cuidado. Durante las pasadas décadas se han realizado algunos trabajos para tratar de entender y establecer caminos para medir la constante de propagación efectiva y el IR de medios inhomogéneos y turbios [2], [4]–[6], [10], [11], [20], [38], [43], [52], [54]–[69]. Sin embargo, aún quedan muchos retos que superar.

Existe un gran potencial para nuevas aplicaciones de una refractometría robusta de medios turbios. De esta forma, el IR efectivo asociado con una suspensión coloidal depende del tamaño, forma e IR de las partículas que la constituyen, así como de su concentración. Así, la medición propia del IR de coloides puede ser usada para caracterizar a las partículas coloidales. Un coloide es ópticamente turbio cuando el tamaño de las partículas suspendidas no es pequeño comparado a la longitud de onda de la radiación. A mayor contraste de IR entre la matriz y las partículas, más turbio será el coloide. Cuando un medio

coloidal es turbio este tiene un IR efectivo complejo incluso en la ausencia de absorción de luz. La parte real del IR efectivo describe el retraso de fase de la luz viajando al interior del medio, mientras que la parte imaginaria se relaciona con la cantidad de luz que se esparce o se absorbe en el medio [38], [63].

El concepto y la medición del IR efectivo ha sido asociada únicamente con la llamada componente coherente de la luz [11], [38], [43], [52], [61], [63], [68]. Por lo tanto, su medición en medios turbios ha sido perseguida primariamente usando la propagación o reflexión de la componente coherente de la luz. Sin embargo, la luz difusa, propagándose dentro de un medio turbio, también ve el IR efectivo del medio. En efecto, usando luz difusa para medir el IR de un medio turbio puede ofrecer muchas ventajas. A pesar de esta ventaja, la medición del IR efectivo desde el comportamiento de la luz difusa ha sido escasamente investigada. El único trabajo del cual estamos enterados, investigando específicamente la medición del IR efectivo de coloides turbios y usando luz difusa, es aquel de Meeten y North en 1991 [2]. En aquel trabajo los autores modificaron un refractómetro de Abbe comercial y midieron el perfil angular de intensidad alrededor del ángulo crítico cuando la muestra presentaba algo de turbidez. Encontraron que podían medir la parte real del IR efectivo, pero asumieron que el ángulo crítico era el ángulo de refracción dentro del prisma donde el perfil de intensidad alcanzaba cero. Esta afirmación no es enteramente correcta, como se aclarará más adelante. Sin embargo, desde un punto de vista experimental, la posibilidad de medir la parte real del IR efectivo de coloides turbios fue claramente demostrada.

Cuando el esparcimiento óptico es importante dentro de un material, es útil dividir la luz en dos componentes: una componente coherente y otra difusa. La componente coherente corresponde al promedio de los campos electromagnéticos sobre todas las configuraciones microscópicas permitidas del sistema, mientras que la componente difusa se relaciona a las fluctuaciones de los campos electromagnéticos alrededor de su promedio [38], [54], [56], [63], [64], [68]. Cuando el esparcimiento es fuerte la componente coherente decae rápidamente dentro del bulto del material y toda es convertida a luz difusa o es absorbida. Cuando la absorción del material es pequeña, el flujo de energía es transportado por la componente difusa. El IR efectivo asignado a la componente coherente de luz ha sido investigado en recientes años [10], [11], [38], [52], [59]–[66], [68]–[70], y su naturaleza no local ha sido establecida [63], [68]. Sin embargo, como ya se ha dicho, el IR efectivo visto por la luz difusa ha sido escasamente investigado, y la única referencia que reporta esfuerzos en el pasado que ayuda a direccionar esta cuestión es la de Meeten y North [2].

Como se muestra en esta referencia, un refractómetro de tipo Abbe puede ser usado ventajosamente en este caso. Sin embargo, puesto que la muestra por si misma esparce luz, es posible y más práctico iluminar la muestra del fluido desde el lado del prisma. En esta forma la luz entra a la muestra y se esparce en todas direcciones, y alguna porción de luz difusa se refleja de regreso al interior del prisma. La luz reflejada en el prisma es restringida a un cono de luz con un ángulo de apertura determinado por los índices de refracción de la muestra y el prisma. Localizando el borde del cono de luz nos permite inferir el IR de la muestra. Cuando la muestra es homogénea el ángulo de apertura del cono de luz es igual al ángulo crítico. Sin embargo, con muestras altamente turbias, no existe un ángulo crítico bien definido y es necesario algún modelado adicional. Este es el tema de análisis en este capítulo.

El modelo que a continuación vamos a describir no es un modelo del índice de refracción, es un modelo que describe el comportamiento de la luz difusa retro-esparcida al interior de un prisma donde asumiremos que la luz viaja en un medio con un índice de refracción efectivo, el cual es de nuestro interés obtener para poder caracterizar al medio bajo estudio.

Se ha demostrado [52] que es posible derivar un índice de refracción efectivo dependiente solo de la frecuencia, el cual puede ser utilizado en el problema inverso: dado el índice de refracción efectivo, poder obtener las propiedades del coloide, como son el radio de la partícula, y el índice de refracción de las partículas, principalmente [9].

Cuando las partículas son comparables a la longitud de onda, el IR efectivo sigue siendo un parámetro útil para describir la propagación y la refracción de la luz, pero no es posible usar el índice de refracción efectivo en las relaciones de Fresnel para calcular la reflexión en una interface plana, ya no son válidas [8], [71]. Esto se verificó experimentalmente en [9] y [11].

IV.2. Modelo óptico con medios esparcidos de luz

Vamos a considerar un conjunto de partículas embebidas en un material homogéneo sin fronteras y transparente (el cual será llamado la matriz) de índice de refracción n_m , y localizado aleatoriamente dentro del semi-espacio $z > 0$. Asumiremos que la matriz es no magnética (su permeabilidad magnética es μ_0). Vamos a asumir que todas las partículas

están completamente dentro del semi-espacio $z > 0$. Esto significa que para una partícula esférica de radio a , su centro está localizado en $z < -a$.

La idea del modelo desarrollado se basa primero en enfocar nuestra atención en una de las partículas, la n -ésima partícula localizada en \mathbf{r}_n . Propagamos el campo esparcido por esta partícula en el coloide a través del medio turbio, y posteriormente lo transmitimos dentro del medio incidente el cual vamos a asumir que es un vidrio óptico de índice de refracción mayor que el del medio turbio. Entonces propagamos el campo transmitido al plano de detección, el cual por simplicidad en los cálculos, vamos a asumir que está en el mismo medio y en la región de campo lejano. Obtenemos la intensidad óptica debido al campo esparcido por la n -ésima partícula en el plano de detección. Finalmente sumamos incoherentemente la intensidad debido a todas las otras partículas localizadas en otras posiciones en la muestra coloidal y tomamos el promedio configuracional asumiendo una densidad uniforme de probabilidad de encontrar alguna de las partículas debajo de la interface. Muchas simplificaciones son hechas a lo largo de la derivación, la cual permite llegar a un modelo muy simple el cual se ajusta bastante bien los datos experimentales y es útil para caracterizar ópticamente a un coloide turbio. Como veremos más adelante se puede utilizar para obtener el IR efectivo complejo de coloides muy turbios.

Vamos a asumir una onda plana monocromática una frecuencia ω viajando en la matriz que incide desde el semi-espacio negativo ($z < 0$) a el sistema aleatorio de partículas. El campo eléctrico esparcido por alguna de las partículas puede ser expresado en términos de la corriente inducida dentro de la partícula como [72]

$$\mathbf{E}_n^s(\mathbf{r}; \mathbf{r}_n) = i\omega\mu_0 \int_{V_n} d^3r' \vec{\vec{G}}(\mathbf{r}; \mathbf{r}') \cdot \mathbf{J}_n^{ind}(\mathbf{r}'), \quad (76)$$

Donde V_n es el volumen ocupado por la n -ésima partícula y $\mathbf{G}(\mathbf{r}; \mathbf{r}')$ es la función diádica de Green del vector de la ecuación de Helmholtz a la frecuencia ω con la condición a la frontera de la radiación de Sommerfeld [19]. La dependencia en el tiempo $\exp(-i\omega t)$ está implícita en todas las ecuaciones. Para puntos de observación fuera de las partículas ($\mathbf{r} \notin V_n$) podemos usar la siguiente expansión en ondas planas de la función de Green diádica [73],

$$\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{i}{8\pi^2} \int dk_x dk_y \frac{1}{k_z} (\mathbf{I} - \hat{\mathbf{k}}_{\pm} \hat{\mathbf{k}}_{\pm}) \exp[i\mathbf{k}_{\pm} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')], \quad (77)$$

Donde $\mathbf{k}_{\pm} = k_x \hat{\mathbf{a}}_x + k_y \hat{\mathbf{a}}_y + k_z \hat{\mathbf{a}}_z$, $k_z = \sqrt{k_0^2 n_m^2 - k_x^2 - k_y^2}$. Los signos + y - son usados para $z > z'$ y $z < z'$ respectivamente.

En general podemos escribir,

$$\mathbf{J}_n^{ind}(\mathbf{r}') = \frac{1}{i\omega\mu_0 V_n} \int \ddot{\mathbf{T}}_n(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') \cdot \mathbf{E}_n^{exc}(\mathbf{r}'') d^3 r'', \quad (78)$$

Donde $\mathbf{E}_n^{exc}(\mathbf{r}'')$ es el campo que excita la n-ésima partícula y $\ddot{\mathbf{T}}_n(\mathbf{r}', \mathbf{r}'')$ es el llamado operador de transición para la n-ésima partícula [72]. Aquí, éste corresponde al operador de transición para la partícula embebida en la matriz. El operador de transición es un operador lineal el cual obedece a la ecuación integral de Lippmann-Schwinger [72]. El campo que excita a la n-ésima partícula incluye el campo incidente más el campo radiado por todas las otras partículas. Esto es, se excluye el campo inducido por la n-ésima partícula por sí misma. Este incluye sin embargo, el efecto de la n-ésima partícula sobre todas las otras partículas.

Para puntos con $z > 0$ (esto es más grande que la coordenada z' para todos los puntos ($\mathbf{r} \in V_n$)) podemos escribir,

$$\mathbf{E}_n^s(\mathbf{r}) = \frac{-\omega\mu_0}{8\pi^2} \int dk_x dk_y \frac{1}{k_z} (\mathbf{I} - \hat{\mathbf{k}}_+ \hat{\mathbf{k}}_+) \cdot \int_{V_n} d^3 r' \exp[i\mathbf{k}_+ \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \mathbf{J}_n^{ind}(\mathbf{r}'). \quad (79)$$

Ahora, podemos hacer un cambio de variable $\mathbf{r}' = \mathbf{r}_s + \mathbf{r}_n$ donde \mathbf{r}_s es el vector de posición relativo al centro de la partícula el cual está en \mathbf{r}_n . Así, tenemos $\mathbf{r}_s = \mathbf{r}' - \mathbf{r}_n$ y $d^3 r' = d^3 r_s$, y escribimos,

$$\mathbf{E}_n^s(\mathbf{r}) = \frac{-\omega\mu_0}{8\pi^2} \int dk_x dk_y \frac{\exp[i\mathbf{k}_+ \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)]}{k_z} (\mathbf{I} - \hat{\mathbf{k}}_+ \hat{\mathbf{k}}_+) \cdot \int_{V_n} d^3 r_s \exp(-i\mathbf{k}_+ \cdot \mathbf{r}_s) \mathbf{J}_n^{ind}(\mathbf{r}_s; \mathbf{r}_n) \quad (80)$$

La expresión anterior la podemos escribir como,

$$\mathbf{E}_n^s(\mathbf{r}) = \frac{-\omega\mu_0}{8\pi^2} \int dk_x dk_y \frac{\exp[i\mathbf{k}_+ \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)]}{k_z} \mathbf{s}(k_x, k_y; \mathbf{r}_n), \quad (81)$$

donde

$$\mathbf{s}(k_x, k_y; \mathbf{r}_n) = (\mathbf{I} - \hat{\mathbf{k}}_+ \hat{\mathbf{k}}_+) \cdot \int_{V_n} d^3r_s \exp(-i\mathbf{k}_+ \cdot \mathbf{r}_s) \mathbf{J}_n^{ind}(\mathbf{r}_s; \mathbf{r}_n) \quad (82)$$

La ecuación (82) es una superposición lineal de ondas planas viajando en la matriz.

Ahora, vamos a considerar que esas ondas planas viajan en un medio efectivo con un índice de refracción efectivo n_{eff} (el cual es en general complejo). En este caso, reemplazamos

$$\mathbf{k}_+ \quad \text{y} \quad k_z \quad \text{con} \quad \mathbf{k}_{eff} = k_x \hat{\mathbf{a}}_x + k_y \hat{\mathbf{a}}_y + k_z \hat{\mathbf{a}}_z \quad \text{y} \quad k_z^{eff} \quad \text{respectivamente, donde}$$

$$k_z^{eff} = \sqrt{k_0^2 n_{eff}^2 - k_x^2 - k_y^2}.$$

Con estos cambios debemos reinterpretar las corrientes inducidas dentro de las partículas como las corrientes inducidas en exceso de aquellas corrientes que deberían de ser generadas en la matriz de índice de refracción n_{eff} y dentro del volumen ocupado por la partícula pero sin la partícula. Entonces podemos escribir,

$$\mathbf{E}_n^s(\mathbf{r}) = \frac{-\omega\mu_0}{8\pi^2} \int dk_x dk_y \frac{\exp[i\mathbf{k}_{eff} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)]}{k_z^{eff}} \mathbf{s}^{eff}(k_x, k_y; \mathbf{r}_n), \quad (83)$$

Donde agregamos el superíndice *eff* a $\mathbf{s}^{eff}(k_x, k_y)$ para indicar que este término viene de usar las corrientes efectivas inducidas en exceso sobre aquellas inducidas en la matriz de índice de refracción n_{eff} donde la n-ésima partícula se encuentra localizada.

Observemos que el kernel de la ecuación (83) está dividido por k_z^{eff} el cual tiene un mínimo cuando $k_x^2 + k_y^2 = \text{Re}(n_{eff}^2)$. Éste puede tomar el valor de cero si el índice de refracción es real. Valores de k_x y k_y que satisfacen la última ecuación corresponden a ondas planas viajando paralelas a la superficie del sistema, esto es, al plano $z=0$.

Ahora, vamos a considerar que el semi-espacio negativo desde donde la luz incide tiene un índice de refracción diferente n_p el cual asumimos como real. Así, introducimos una

interface plana en $z = 0$ entre dos índices de refracción reales, n_p y n_m . Al introducir esta interface, tanto el campo incidente sobre las partículas como el campo que excita alguna de las partículas se modifica. El campo incidente se refracta y es multiplicado por un coeficiente de transmisión en la interface, y el campo que excita las partículas (ver ecuación (78)) incluirá ahora múltiples reflexiones de la interface.

Vamos a propagar las ondas planas de cada una de las partículas al plano de detección. El detector es colocado en el medio incidente a una gran distancia de la interface y viendo hacia la superficie.

Primero propagamos los campos justo antes de la interface en $z = 0^-$. Tenemos,

$$\mathbf{E}_n^s(\mathbf{r})\Big|_{z=0^-} = \frac{-\omega\mu_0}{8\pi^2} \int dk_x dk_y \frac{\exp\left[ik_x x + ik_y y - ik_z^{\text{eff}} z_n\right]}{k_z^{\text{eff}}} \mathbf{s}^{\text{eff}}(k_x, k_y; \mathbf{r}_n), \quad (84)$$

El campo justo del otro lado de la interface en $z = 0^+$ se obtiene por dividir el campo en su transversal eléctrico TE, y transversal magnético TM, y multiplicar por el correspondiente coeficiente de transmisión. Obtenemos

$$\mathbf{E}_n^s(\mathbf{r})\Big|_{z=0^+} = \frac{-\omega\mu_0}{8\pi^2} \int dk_x dk_y \frac{\exp\left[ik_x (x - x_n) + ik_y (y - y_n) - ik_z^{\text{eff}} z_n\right]}{k_z^{\text{eff}}} \vec{\mathbf{t}}(k_x, k_y) \cdot \mathbf{s}^{\text{eff}}(k_x, k_y; \mathbf{r}_n), \quad (85)$$

Donde

$$\vec{\mathbf{t}}(k_x, k_y) \cdot \mathbf{s}^{\text{eff}}(k_x, k_y; \mathbf{r}_n) = t^{TE} s_{TE}^{\text{eff}}(k_x, k_y; \mathbf{r}_n) \hat{\mathbf{s}}_{TE} + t^{TM} s_{TM}^{\text{eff}}(k_x, k_y; \mathbf{r}_n) \hat{\mathbf{s}}_{TM}, \quad (86)$$

Donde t^{TE} y t^{TM} son los coeficientes de transmisión para ondas polarizadas TE y TM respectivamente. Los vectores unitarios TE y TM que aparecen en la ecuación (86) están dados por,

$$\hat{\mathbf{s}}_{TE} = (\mathbf{k}^{\text{eff}} \times \hat{\mathbf{a}}_z) / |\mathbf{k}^{\text{eff}} \times \hat{\mathbf{a}}_z| \quad \text{y} \quad \hat{\mathbf{s}}_{TM} = (\mathbf{k}^{\text{eff}} \times \hat{\mathbf{s}}_{TE}) / |\mathbf{k}^{\text{eff}} \times \hat{\mathbf{s}}_{TE}|. \quad (87)$$

Puesto que únicamente la componente z de \mathbf{k}^{eff} puede ser compleja, podemos ver que $\hat{\mathbf{s}}_{TE}$ es un vector real unitario. Sin embargo, $\hat{\mathbf{s}}_{TM}$ es en general un vector unitario complejo.

Ahora, podemos introducir el factor $\exp(ik_z^p z)$ con $k_z^p = \sqrt{k_0^2 n_p^2 - k_x^2 - k_y^2}$ en el kernel de la ecuación (85) para propagar el campo dentro del medio incidente de índice de refracción n_p . Podemos propagar el campo de la ecuación (85) en el campo lejano y usar el método de fase estacionaria [53] para evaluar el campo. Para este fin, asumimos que el sistema se extiende a lo largo pero finita área sobre $z = 0$ y llevamos el punto de observación muy lejos comparado a las dimensiones laterales del sistema. Obteniendo,

$$E_n^s(\mathbf{r}) = \frac{\omega\mu_0}{8\pi^2} \frac{4\pi^2 i k_p \cos\theta}{2\pi r} \frac{\exp(-ik_z^{\text{eff}} z_n)}{k_z^{\text{eff}}} \vec{\mathbf{t}}(k_1, k_2) \cdot \mathbf{s}^{\text{eff}}(k_1, k_2; \mathbf{r}_n) \quad (88)$$

Donde $k_1 = k_p \sin\theta \cos\phi$ y $k_2 = k_p \sin\theta \sin\phi$ son las coordenadas del punto de fase estacionaria en el espacio (k_x, k_y) y (r, θ, ϕ) son las coordenadas esféricas del punto de observación \mathbf{r} . También, ahora,

$$k_z^{\text{eff}} = \sqrt{(\omega^2/c^2) n_{\text{eff}}^2 - k_1^2 - k_2^2}, \quad (89)$$

es en general complejo, $k_z^{\text{eff}} = \text{Re}(k_z^{\text{eff}}) + i \text{Im}(k_z^{\text{eff}})$, puesto que n_{eff} es en general un número complejo para coloides turbios, incluso en la ausencia de absorción [13], [20], [42].

El perfil de intensidad angular en la zona lejana está dado por la magnitud del promedio en el tiempo del vector de Poynting, $\mathbf{S} = \frac{1}{2} \text{Re}(\mathbf{E} \times \mathbf{H}^*)$. Obteniendo,

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2} |\mathbf{E}|^2 \text{Re}\left(\frac{\mathbf{k}}{\omega\mu}\right) = \frac{1}{2} |\mathbf{E}|^2 \frac{k_p}{\omega\mu_0} \hat{\mathbf{r}} = \frac{1}{2} n_p \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}} |\mathbf{E}|^2 \hat{\mathbf{r}} \quad (90)$$

Puesto que los vectores unitarios $\hat{\mathbf{s}}_{TE}$ y $\hat{\mathbf{s}}_{TM}$ son ortogonales uno al otro tenemos,

$$\left| \vec{\mathbf{t}}(k_x, k_y) \cdot \mathbf{s}^{\text{eff}}(k_x, k_y; \mathbf{r}_n) \right|^2 = \left| t^{TE} \right|^2 \left| s_{TE}^{\text{eff}}(k_x, k_y; \mathbf{r}_n) \right|^2 + \left| t^{TM} \right|^2 \left| s_{TM}^{\text{eff}}(k_x, k_y; \mathbf{r}_n) \hat{\mathbf{s}}_{TM} \right|^2. \quad (91)$$

Las funciones $s_{TE}^{\text{eff}}(k_x, k_y; \mathbf{r}_n)$ y $s_{TM}^{\text{eff}}(k_x, k_y; \mathbf{r}_n) \hat{\mathbf{s}}_{TM}$ son proyecciones de $\mathbf{s}^{\text{eff}}(k_x, k_y; \mathbf{r}_n)$ sobre los vectores unitarios $\hat{\mathbf{s}}_{TE}$ y $\hat{\mathbf{s}}_{TM}$. Ahora, como ya se mencionó, el medio efectivo para la componente coherente de luz en un coloide turbio tiene una naturaleza no local y los coeficientes de reflexión de Fresnel pueden no ser aplicables [8] sin considerar una

magnetización efectiva con un índice de refracción efectivo [38]. Sin embargo, para bajas densidades de partículas los coeficientes no deben diferir drásticamente de los usuales coeficientes de Fresnel. Así, vamos a asumir que el coeficiente de transmisión de Fresnel provee una razonable aproximación. En este caso los coeficientes de transmisión t^{TE} y t^{TM} son proporcionales a k_z^{eff} ,

$$t^{TE} = \frac{2\mu_2 k_z^i}{\mu_2 k_z^i + \mu_1 k_z^t}, \quad t_E^{TM} = \sqrt{\frac{\mu_1 \varepsilon_2}{\mu_2 \varepsilon_1}} \frac{2\varepsilon_2 k_z^i}{\varepsilon_2 k_z^i + \varepsilon_1 k_z^t}, \quad (92)$$

donde k_z^i y k_z^t en este caso son el número de onda incidente y transmitido, respectivamente.

Para obtener el perfil de intensidad debemos sumar la contribución de todas las partículas que esparcen y tomar el promedio configuracional sobre su posición, forma, tamaño e índice de refracción. Podemos asumir que todas las partículas son equivalentes y que la densidad de probabilidad de encontrar el centro de alguna partícula debajo de la interface es uniforme y está dada por $1/V$ donde V es el volumen accesible a la partícula. Si asumimos que hay N partículas podemos escribir,

$$I(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \rho \frac{k_p^2 \cos \theta}{4\pi r} \int_{-L/2}^{L/2} \int_{-L/2}^{L/2} \int_0^{-\infty} dx_n dy_n dz_n \frac{\exp[2 \operatorname{Im}(k_z^{eff}) z_n]}{|k_z^{eff}|^2} \left\langle \left| \vec{t}(k_x, k_y) \cdot \mathbf{s}^{eff}(k_x, k_y; \mathbf{r}_n) \right|^2 \right\rangle \quad (93)$$

Donde $\rho = N/V$ es la densidad en número de partículas, $\langle \cdot \rangle$ significa el promedio configuracional de las variables apropiadas, y asumiremos que las dimensiones laterales del volumen V es un cuadrado de lados L grandes comparados a la profundidad del volumen iluminado.

k_1 y k_2 son funciones del ángulo de observación θ y ϕ . El perfil de intensidad esta medido en un pequeño rango (comparado a 2π) alrededor de la dirección del "borde del cono iluminado". El borde del cono iluminado es de alrededor de $\theta \approx \sin^{-1}[\operatorname{Re}(n_{eff})/n_p]$. El perfil de intensidad de luz refractada de regreso al interior del prisma se mide alrededor del plano de incidencia, esto es, alrededor de $\phi = 0$. Por otro lado, $\mathbf{s}^{eff}(k_x, k_y; \mathbf{r}_n)$ es el espectro de ondas planas de la luz esparcida por la n-ésima partícula dentro del medio efectivo. Este

depende del espectro angular del campo incidente sobre la partícula, que a su vez depende de la posición de la partícula dentro del medio esparcidor. Incluso aunque no tengamos una teoría cuantitativa para calcular $\mathbf{s}^{eff}(k_x, k_y; \mathbf{r}_n)$ o su promedio en un sistema aleatorio de partículas que esparcen luz, es razonable asumir que es una función suave de k_1 y k_2 y podemos aproximarla como una constante dentro del pequeño rango de interés. Así dentro del rango de interés de las direcciones de observación podemos aproximar $\mathbf{s}^{eff}(k_x, k_y; \mathbf{r}_n) \approx \mathbf{s}_c^{eff}(\mathbf{r}_n)$ donde el subíndice se adiciona para indicar que es evaluado en $\theta = \sin^{-1}[\text{Re}(n_{eff})/n_p]$ y $\phi = 0$. Es también razonable asumir que la magnitud de $\mathbf{s}_c^{eff}(\mathbf{r}_n)$ deberá tener una contribución proporcional a la magnitud de la componente coherente de la luz viajando dentro de la muestra turbia más otra contribución proporcional en el promedio de la intensidad específica (o radiancia) de la luz difusa promediada sobre todas las direcciones. Cuando una onda plana incide en la interface, la componente coherente decae exponencialmente dentro del medio turbio acorde a un índice de refracción efectivo. Actualmente no tenemos una teoría confiable para modelar la luz difusa cerca de la interface. Sin embargo, también para una onda plana incidente y lejos de las interfaces, la luz difusa también decae exponencialmente dentro del medio turbio. Por lo tanto es razonable aproximar la dependencia de $\langle |s_{TE}^{eff}(k_x, k_y; \mathbf{r}_n)|^2 \rangle$ y $\langle |s_{TM}^{eff}(k_x, k_y; \mathbf{r}_n) \hat{\mathbf{s}}_{TM}|^2 \rangle$ como una función exponencial que decae dentro del medio turbio. En el experimento usamos un haz láser colimado (el cual por supuesto no es una onda plana). Sin embargo, asumiremos que las dimensiones laterales del haz óptico incidente son grandes comparado con la profundidad dentro de la muestra turbia donde la luz esparcida y que se propaga con un n_{eff} alcanza el plano de detección. Entonces tenemos,

$$\langle |s_{TE}^{eff}(k_x, k_y; \mathbf{r}_n)|^2 \rangle \approx \langle |s_{TM}^{eff}(k_x, k_y; \mathbf{r}_n) \hat{\mathbf{s}}_{TM}|^2 \rangle \approx B \exp(\mu_z z_n) \quad (94)$$

Donde B es una constante y $|t^{TE}|^2 / |k_z^{eff}|^2$ y $|t^{TM}|^2 / |k_z^{eff}|^2$ pueden ser considerados como constantes dentro del rango angular de interés. Entonces podemos escribir,

$$\frac{\langle |\vec{\mathbf{t}}(k_x, k_y) \cdot \mathbf{s}^{eff}(k_x, k_y; \mathbf{r}_n)|^2 \rangle}{|k_z^{eff}|^2} \approx C \exp(\mu_z z_n). \quad (95)$$

Donde C es una constante y tenemos,

$$I(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \rho \frac{k_p^2 \cos^2 \theta}{4\pi r} A \int_0^{-\infty} dz_n B \exp\left(\left[\mu_z + 2 \operatorname{Im}(k_z^{\text{eff}})\right] z_n\right), \quad (96)$$

Donde $A = L^2$. Como ya se ha dicho, el perfil de intensidad se mide sobre un pequeño rango. Podemos tomar $\phi = 0$ en la evaluación de k_1 y k_2 en k_z^{eff} . Agrupando las constantes obtenidas en un solo valor I_0 obtenemos finalmente,

$$I(\theta) = \frac{I_0 \cos^2 \theta}{\mu_z + 2 \operatorname{Im}(k_z^{\text{eff}})}, \quad (97)$$

Donde $k_z^{\text{eff}} = \sqrt{n_{\text{eff}}^2 - n_p^2 \sin^2 \theta}$, con $n_{\text{eff}} = n_{\text{eff}}' + i n_{\text{eff}}''$ siendo la parte real e imaginaria del índice de refracción efectivo. Ahora estamos en la posibilidad de comparar el modelo con los perfiles experimentales.

IV.3. Diseño experimental para la obtención del índice de refracción efectivo

En esta sección proponemos un diseño experimental para obtener perfiles angulares de intensidad alrededor del ángulo crítico de luz difusa transmitida desde la muestra turbia al interior de un prisma transparente. La muestra es iluminada por un haz láser que incide a diferentes ángulos sobre la muestra turbia a analizar, desde el lado del prisma. El refractómetro desarrollado nos permite medir el IR de suspensiones de partículas de mayor turbidez que en trabajos previos. Usamos el refractómetro para probar el modelo teórico y ver si este puede ser usado para medir el IR efectivo de suspensiones turbias de partículas.

En la sección anterior describimos el modelo óptico derivado expresamente para esta medición. Básicamente el modelo asume que la luz esparcida difusamente por alguna de las partículas coloidales viaja en un medio efectivo con un IR complejo y es incoherente con respecto a la luz esparcida por alguna otra partícula. Para derivar el modelo la luz esparcida por una de las partículas es expresada en términos de una expansión de ondas planas. Cada componente de onda plana alcanza la interface y se refracta dentro de una dirección específica dentro del prisma. Para obtener el perfil angular de intensidad, $I(\theta)$, primero encontramos la intensidad de la luz esparcida por una partícula en una dirección específica

en el plano del detector. Subsecuentemente, adicionamos la intensidad de la luz esparcida de todas las partículas (suma incoherente) en esa dirección. Asumimos que la densidad de probabilidad de encontrar una partícula localizada dentro del semi-espacio debajo de la interface del prisma es constante, y la dependencia angular de la amplitud de las ondas esparcidas por alguna de las partículas es una función suave que puede ser aproximada como una constante dentro de un intervalo angular pequeño. El modelo también asume que la amplitud de las ondas esparcidas por una partícula en una dirección dada es proporcional a un campo de excitación efectivo que decae exponencialmente dentro del medio turbio. Por lo que la intensidad de la luz esparcida en una dirección por una partícula localizada a una distancia z de la interface es simplemente proporcional a $\exp(\mu_z z)$ (el origen es colocado en la interface y el eje z apunta hacia afuera de la muestra turbia). El modelo predice que la caída brusca del perfil de intensidad angular en el ángulo crítico visto en una muestra transparente es suavizada cuando la muestra es turbia. También predice que el perfil de intensidad se extiende más allá del ángulo que uno puede calcular como el ángulo crítico, considerando únicamente la parte real del IR efectivo del medio turbio. El modelo que desarrollamos para el perfil de intensidad angular de luz esparcida difusamente reflejada al interior del prisma es el descrito por la ecuación (97) y que por claridad repetiremos aquí:

$$I(\theta) = \frac{I_0 \cos^2 \theta}{\mu_z + 2 \operatorname{Im}(k_z^{\text{eff}})},$$

Donde I_0 es una constante experimental, θ es el ángulo de visión, $k_z^{\text{eff}} = k_0 (n_{\text{eff}}^2 - n_p^2 \sin^2 \theta)^{1/2}$, k_0 es el número de onda en el vacío y n_{eff} es el IR efectivo de la muestra turbia. Note que n_{eff}^2 es el producto de n_{eff} consigo mismo, obteniéndose un número complejo. La constante de decaimiento μ_z es actualmente un parámetro empírico que nos dice cuán rápido las fuentes efectivas dentro del medio efectivo decaen. Por un ajuste de la ecuación anterior a perfiles de intensidad angular experimentales cerca del ángulo crítico, podemos obtener el valor complejo del IR efectivo del medio turbio junto con un estimado del valor de μ_z .

El decaimiento exponencial de una (densidad de) fuente efectiva con una constante de decaimiento μ_z dentro del medio turbio es una de las principales suposiciones del modelo que lleva a la ecuación (97). Esperamos que μ_z sea análogo a la componente z del vector de onda de la onda coherente dentro del medio turbio excitado por el haz óptico incidente, pero para una densidad de fuentes efectivas. De esta forma, debería depender del ángulo de incidencia y sobre el tipo y concentración de partículas.

IV.3.1. Diseño experimental.

Diseñamos y ensamblamos el arreglo experimental mostrado en la Figura 33. Este consiste de un prisma semi-cilíndrico hecho de vidrio BK7 de 30 mm de radio, un diodo láser con longitud de onda de 635 nm, una lente plano-convexa, una lente convexa delgada, una cámara CCD y un contenedor de la muestra. El contenedor que mantiene la muestra líquida está formado con un empaque de silicón sujeto a la base de un prisma semi-cilíndrico con un porta-objetos de microscopio. El haz láser incide en la interface de la muestra coloidal en la base del prisma a un ángulo θ_i , como se muestra en la Figura 33. La configuración experimental nos permite variar el ángulo de incidencia del láser θ_i . Cuando el contenedor es llenado con una suspensión turbia de partículas, parte del haz láser es transmitido como un haz coherente dentro del coloide turbio, y parte de éste es reflejado coherentemente en la dirección especular. El haz coherente transmitido se esparce entre las partículas, y algo de luz difusa viaja de regreso al prisma. La luz retro-reflejada difusamente es confinada a un cono de luz fácilmente observable por el ojo humano. La lente plano-cóncava tiene su lado curvo con el mismo radio de curvatura del prisma semi-cilíndrico. Ésta es puesta en contacto con la superficie del prisma a lo largo de la dirección de observación como se muestra en la Figura 33. El propósito de la lente plano-cóncava es reducir el efecto de defocamiento de la superficie del prisma cuando la luz sale del prisma. La lente delgada convexa se coloca justo detrás de la lente plano-cóncava como se muestra en la figura para mapear la distribución angular de la luz transmitida difusamente a una distribución espacial de la intensidad de luz en el plano focal de la lente.

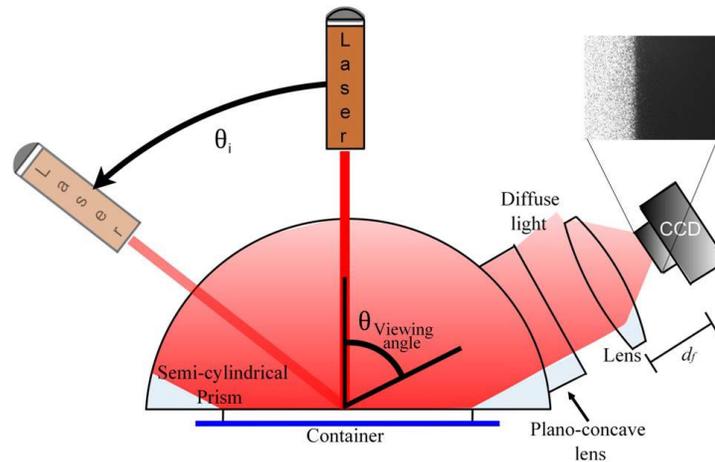


Figura 33. Esquema del diseño experimental. El tamaño del área sensitiva de la cámara CCD es de 5.2 mm X 6.7 mm. La distancia desde la base del prisma a la CCD es de aproximadamente de 10 cm en nuestra configuración experimental, y la longitud focal de la lente simple es de 3.5 cm. Una imagen típica capturada por la CCD se muestra en el recuadro.

La cámara CCD registra la distribución de intensidad en el plano focal de la lente. La imagen de intensidad es integrada a lo largo de la dirección perpendicular al plano de incidencia. La integración reduce considerablemente el ruido de “speckle” y es crucial para obtener perfiles suaves cuando se usa luz láser. Podemos notar aquí que la línea del borde de la región iluminada en la imagen de la CCD no es una línea perfectamente derecha, está ligeramente curvada, (ver recuadro de Figura 33). Ignoraremos esta pequeña curvatura de la línea en el borde del cono de luz en el presente trabajo puesto que cualquier error derivado de éste es menor que la resolución alcanzada en nuestras mediciones.

En orden a obtener los perfiles de intensidad angular es necesario convertir un punto sobre el plano focal de la lente a un ángulo de viaje de la luz dentro del prisma. Usando la ley de Snell y la geometría del arreglo experimental es posible hacer esto (ver siguiente apartado). Finalmente, el ángulo crítico de la interface agua-vidrio a 635 nm fue usado como punto de referencia para construir la escala angular para el perfil de intensidad.

IV.3.2. Escala angular del arreglo experimental

Usando la ley de Snell y la geometría mostrada a continuación, se puede relacionar el cambio en el ángulo de viaje de la luz fuera del prisma semicilíndrico al cambio en el ángulo de viaje al interior de éste. Si consideramos que el IR del vidrio es n_g y el del aire es n_a tenemos:

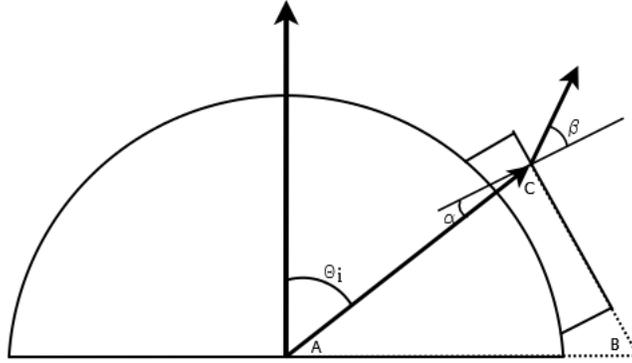


Figura 34. Representación esquemática del arreglo experimental para la obtención de la escala angular
 Consideremos la refracción que sufre la luz que medimos al salir del prisma y viajar por el aire para alcanzar el detector. Aplicando la ley de Snell podemos estimar la variación de la luz al pasar de un medio a otro:

$$n_g \sin \alpha = n_a \sin \beta \rightarrow n_g \cos \alpha = n_a \cos \beta \frac{d\beta}{d\alpha} \rightarrow \Delta\alpha \approx \frac{n_a \cos \beta}{n_g \cos \alpha} \Delta\beta \quad (98)$$

Dado que conocemos la distancia focal de la lente a la salida del arreglo experimental $D_f = 35 \text{ mm}$ y las dimensiones laterales de la CCD $L_{CCD} = 6.656 \text{ mm}$ podemos determinar la relación entre un desplazamiento en el plano focal y un cambio en el ángulo de viaje de la luz al salir del prisma de medición, como se muestra en la Figura 35.

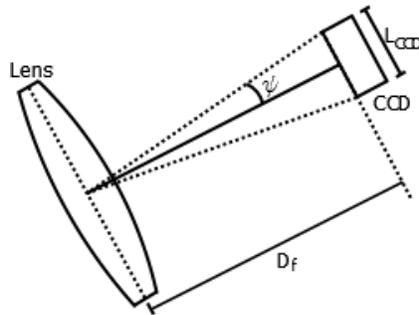


Figura 35. Análisis del efecto de la lente en el sistema de medición

De esta forma podemos estimar el ángulo de observación visto por la CCD.

$$\tan \psi = \frac{L_{CCD}/2}{D_f} \rightarrow \psi = \tan^{-1} \left(\frac{L_{CCD}}{2D_f} \right) \quad (99)$$

Sustituyendo los valores obtenemos

$$\psi = \tan^{-1}\left(\frac{6.656}{2 * 35.07}\right) = 5.42^\circ$$

Por lo que el ángulo de observación de la CCD debido únicamente a la lente es de $\psi = 5.42^\circ$. Ahora vamos a relacionar el ángulo de observación dentro del prisma que es observado desde la CCD. Refiriéndonos a la Figura 34 podemos establecer lo siguiente:

De la suma de los ángulos interiores de un triángulo ABC obtenemos (ver Figura 34)

$$\angle A + \angle B + \angle C = 180^\circ \rightarrow (90^\circ - \theta_i) + \angle B + (90^\circ - \alpha) = 180^\circ \rightarrow \theta_i + \alpha = \angle B \quad (100)$$

Por lo que podemos determinar la variación del ángulo de observación en el interior del prisma con el ángulo de salida en la interface prisma-aire

$$\frac{d[\theta_i + \alpha = \angle B]}{d\theta_i} \rightarrow 1 + \frac{d\alpha}{d\theta_i} = 0 \rightarrow d\alpha \approx -d\theta_i \quad (101)$$

Por lo que la magnitud de un pequeño cambio angular θ_i en la cara principal del prisma semicilíndrico es proporcional al cambio angular α en la cara de la lente plano-cóncava. El signo negativo indica que conforme los rayos se alejan de la normal en la cara principal del prisma semicilíndrico, éstos se acercan más a la normal en la cara de la lente plano-cóncava.

Dado que la CCD solo puede ver alrededor de $\psi \approx \pm 5.42^\circ$ y ésta se encuentra alineada en la dirección del ángulo crítico de la interface agua-vidrio (61.62°), el ángulo β puede tomar valores del mismo orden que ψ , de esta forma podemos determinar el valor de α

$$n_g \sin \alpha = n_a \sin \beta \rightarrow \alpha = \sin^{-1}\left(\frac{n_a \sin \beta}{n_g}\right) = 3.6^\circ \quad (102)$$

Tomando la ecuación (80) con el IR del aire $n_a = 1$ y el IR del prisma de vidrio BK7 como $n_g = 1.515$ podemos obtener el factor de proporcionalidad al tomar en cuenta la refracción de la luz al salir del prisma al aire

$$\Delta\alpha \approx \frac{n_a \cos \beta}{n_g \cos \alpha} \Delta\beta \approx \frac{1}{n_g} \frac{\cos(5.4^\circ)}{\cos(3.6^\circ)} \Big|_{\approx 1} \Delta\beta = \frac{1}{n_g} \Delta\beta$$

$$\Delta\alpha \approx \frac{1}{n_g} \Delta\beta$$
(103)

Esto implica que el máximo error que tendremos en la escala angular en los extremos de medición observados por la CCD será de solo 0.02°. Sustituyendo los valores anteriores podemos relacionar el desplazamiento angular en el prisma de medición a una distribución espacial observada en la cámara CCD.

$$\Delta\alpha = \frac{2}{n_p} \tan^{-1} \left(\frac{\Delta x_{CCD}}{2D_f} \right)$$
(104)

Esta última es la relación del desplazamiento angular a una distribución espacial, dadas las dimensiones de la CCD (Δx_{CCD} es el tamaño de cada pixel de la CCD). En términos prácticos, la cámara CCD está viendo alrededor de 7.2° en el interior del prisma de medición.

IV.3.3. Preparación de muestras de látex PMMA y TiO₂.

Preparamos suspensiones turbias de partículas de látex poly(metil metacrilato (PMMA) y dióxido de Titanio (TiO₂) (rutilo) en agua tri-destilada. Las partículas de PMMA son esféricas y tienen un diámetro de 375 nm con una distribución de tamaño muy estrecha (menor que una desviación de 2% del diámetro promedio). Su IR es de 1.48. Las partículas de TiO₂ son en promedio esferoidales y tienen un diámetro más probable de 220 nm con una distribución de tamaños log-normal con un parámetro de anchura de alrededor de $\sigma \approx 1.4$. El TiO₂ rutilo es un cristal birrefringente. Para las partículas en suspensión de TiO₂ el IR promedio de las partículas de rutilo se toma como 2.7 [74].

El procedimiento para determinar la fracción de llenado de cualquier muestra como función del volumen de agua necesario para alcanzar una fracción determinada así como de los componentes de la suspensión turbia original se describe a continuación (a la cual denominaremos muestra madre). El procedimiento se describe a continuación.

Partimos de la definición de fracción de llenado en volumen,

$$FV_{TiO_2} = \frac{V_{TiO_2}^{mm}}{V_{H_2O} + V_{mm}} \quad (105)$$

Donde:

FV_{TiO_2} es la fracción de llenado en volumen de la muestra que deseamos preparar (el subíndice TiO2 se refiere a las partículas que vamos a utilizar).

V_{H_2O} es el volumen de agua que necesitamos agregar para alcanzar la fracción de volumen deseada.

V_{mm} es el volumen de la muestra madre que disponemos

$V_{TiO_2}^{mm}$ es el volumen que ocupan las partículas en la muestra madre que se utilizara para la preparación.

El volumen de TiO2 en la muestra madre se puede estimar como

$$V_{TiO_2}^{mm} = FV_{TiO_2}^{mm} * V_{mm} = \frac{V_{TiO_2}^{mm}}{V_{TiO_2}^{mm} + V_{H_2O}^{mm}} * V_{mm} \quad (106)$$

Donde $FV_{TiO_2}^{mm}$ es la fracción de volumen de TiO2 en la muestra madre, $V_{TiO_2}^{mm}$ es el volumen de TiO2 en la muestra madre, $V_{H_2O}^{mm}$ es el volumen de agua en la muestra madre y V_{mm} es el volumen de la muestra madre. De esta forma, a partir de los datos que nos da el fabricante de las muestras, esto es, el porcentaje de sólidos en la muestra madre ($\%m * M_T$ donde $0 < \%m < 1$) y haciendo uso de las densidades del agua y de las partículas (en este caso de TiO2) conocidas, podemos escribir,

$$FV_{TiO_2}^{mm} = \frac{\frac{m_{TiO_2}}{\rho_{TiO_2}}}{\frac{m_{TiO_2}}{\rho_{TiO_2}} + \frac{m_{TiO_2}^{mm}}{\rho_{H_2O}}} = \frac{\frac{\%m * M_T}{\rho_{TiO_2}}}{\frac{\%m * M_T}{\rho_{TiO_2}} + (1 - \%m) M_T} = \frac{\frac{\%m}{\rho_{TiO_2}}}{\frac{\%m}{\rho_{TiO_2}} + (1 - \%m)} \quad (107)$$

Por lo tanto, conociendo la densidad de las partículas, así como el porcentaje de solidos de la muestra madre podemos estimar cualquier otra muestra,

$$FV_{TiO_2} = \frac{\frac{\frac{\%m}{\rho_{TiO_2}} * V_{mm}}{\frac{\%m}{\rho_{TiO_2}} + (1 - \%m)}}{V_{H_2O} + V_{mm}} \quad (108)$$

La fórmula anterior es una fórmula simple con la cual mediante cualquier programa desarrollado en MATLAB o LABVIEW puede ser muy práctica de utilizar. Solo ingresa la cantidad de muestra madre a utilizar y juegas con la cantidad de agua que necesitas para alcanzar una muestra con una fracción de llenado deseada.

Obtuvimos suspensiones coloidales muy turbias de partículas de PMMA y TiO₂ directamente del fabricante. A partir de estas muestras madre preparamos suspensiones de diferentes concentraciones al adicionar agua tridestillada. Preparamos suspensiones de partículas de látex de 0.5%, 1%, 1.7%, 2%, 4.2%, 6.8%, 8.9%, 11.2%, 12.8% 15.2%, 17%, 19.6% y 20.9% en concentración en volumen, y suspensiones de partículas de TiO₂ de 0.11%, 0.33%, 0.5%, 0.77%, 1%, 2.1% y 4% en concentración en volumen. Las suspensiones fueron vigorosamente agitadas seguido por ultrasonificación para romper los agregados antes de usarlas. Las suspensiones de partículas de látex fueron muy estables en el tiempo, donde se puede observar sedimentación de las partículas de TiO₂ después de unas pocas horas; bastante tiempo para hacer las mediciones presentadas en esta tesis. Sin embargo, la estabilidad de las suspensiones coloidales fue monitoreada durante los experimentos para asegurar que no flocularan las partículas mientras las mediciones se llevaban a cabo.

En el siguiente capítulo se presentaran los resultados experimentales obtenidos con el refractómetro por reflexión difusa y su respectivo análisis y extracción de la información en base a la ecuación del modelo óptico.

Capítulo V

RESULTADOS Y ANÁLISIS

V. RESULTADOS Y ANÁLISIS

V.1. *Medición del IR efectivo por reflexión difusa*

El desarrollo experimental consiste en llenar el contenedor con una suspensión turbia de partículas de una concentración en volumen conocida, e iluminar ésta con un haz láser que incide a diferentes ángulos de incidencia (ver Figura 33). La configuración que usamos aquí asegura que únicamente la luz difusa es refractada dentro del prisma y permite medir muestras con muy alta turbidez, teniendo la ventaja, a diferencia del refractómetro estándar usado por Meeten y North [2], que el contenedor puede ser muy grueso sin interferir con la luz que alcanza la interface prisma-muestra. De hecho, para simplificar las cosas, el espesor del recipiente de la muestra se hizo muy grueso (aproximadamente 3mm) de manera que la muestra se pueda considerar con un espesor infinito (como un semi-espacio). El hecho de que iluminemos la muestra desde el lado del prisma usando un haz colimado es la principal diferencia con un refractómetro de Abbe.

El procedimiento de calibración consistió en colocar una cantidad de agua con partículas que esparcen luz (usualmente TiO_2) en una concentración tan baja (20 ppm) pero que fuera capaz de detectar el sensor de la cámara CCD, de esta forma pudimos medir un perfil angular de intensidad que tiene la forma de una función escalón suavizada en los extremos. En base a su punto de inflexión obtenemos el ángulo crítico correspondiente a la interface agua-vidrio y con la cual es posible construir la escala angular en los perfiles experimentales. La gráfica de la Figura 36 muestra una de las curvas de calibración.

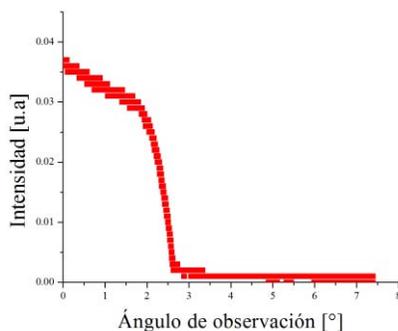


Figura 36. Perfil angular de intensidad obtenido para calibrar la escala angular de las mediciones experimentales.

Después de calibrar el dispositivo experimental, como se describió anteriormente, medimos los perfiles de intensidad angular de luz reflejada difusamente desde una suspensión turbia alrededor del borde del cono de luz difusa, esto es, alrededor del ángulo crítico. Nosotros hicimos esto para diferentes ángulos de incidencia del haz láser y para todas las muestras de partículas de PMMA y TiO_2 de diferentes concentraciones en volumen. Se tomaron las precauciones necesarias para evitar saturar la imagen de la CCD y perder información.

La Figura 37 muestra todos los perfiles de intensidad angular de luz reflejada difusamente al interior del prisma, alrededor del borde del cono de luz difusa para todos los ángulos de medición y todas las concentraciones utilizadas para la experimentación, utilizando las muestras turbias de partículas de PMMA. La Figura 38 corresponde a todos los perfiles medios para las partículas de TiO_2 . Tanto la Figura 37 como la Figura 38 muestran las imágenes obtenidas por la cámara CCD al realizar la medición, el perfil angular de intensidad al procesar la imagen, así como la curva de ajuste del modelo de la ecuación (79). Para obtener el perfil de intensidad angular integramos la imagen a lo largo de la dirección perpendicular al plano de incidencia. La imagen obtenida es una imagen en escala de grises con una profundidad de 8 bits, es decir, discretizamos el valor de la imagen en 256 valores, correspondiendo el cero a la oscuridad absoluta y 256 a la máxima intensidad detectada por la cámara.

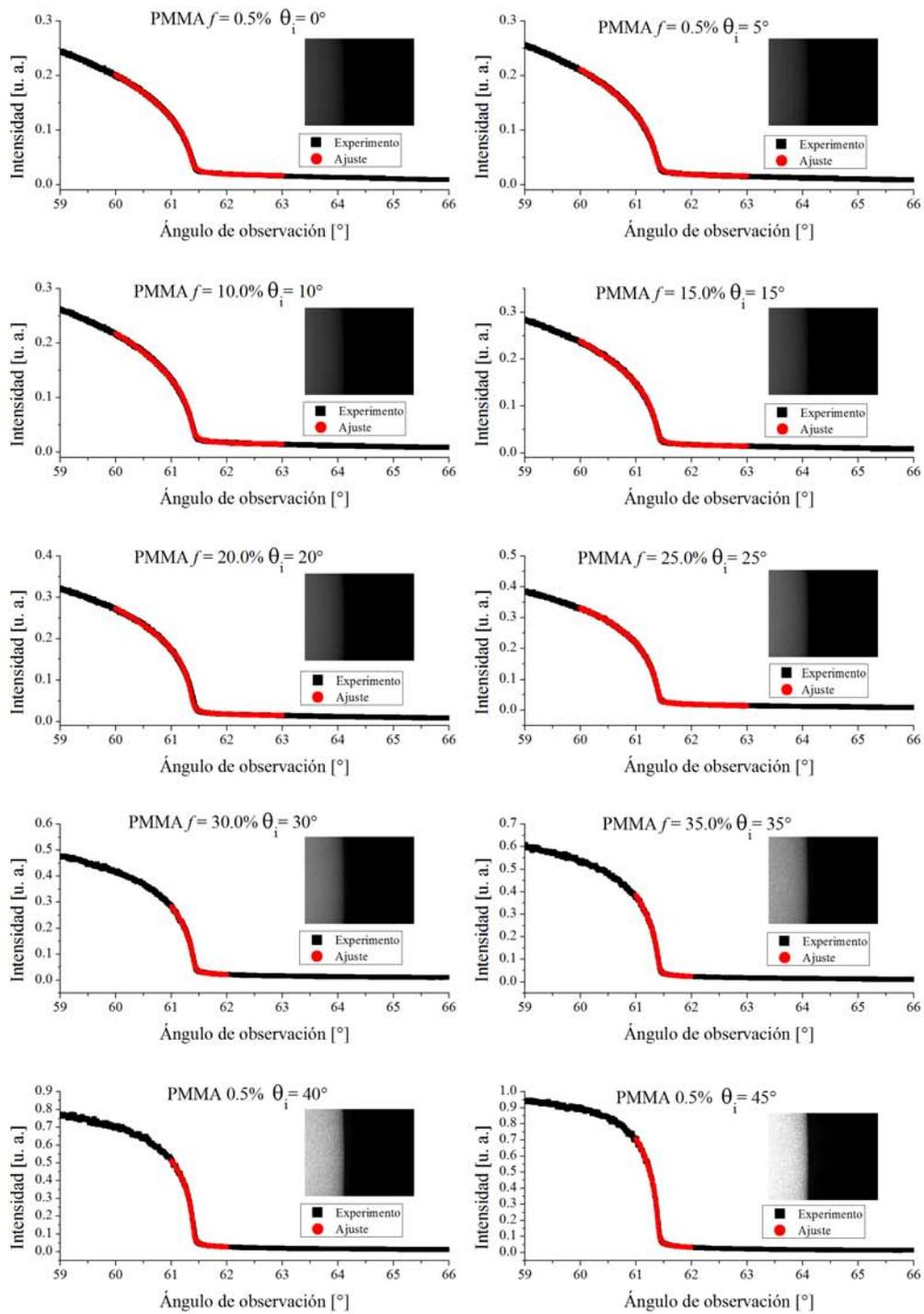


Figura 37. Perfiles angulares de intensidad medidos para diferentes concentraciones de partículas de PMMA en agua para una concentración de a) $f=0.5\%$

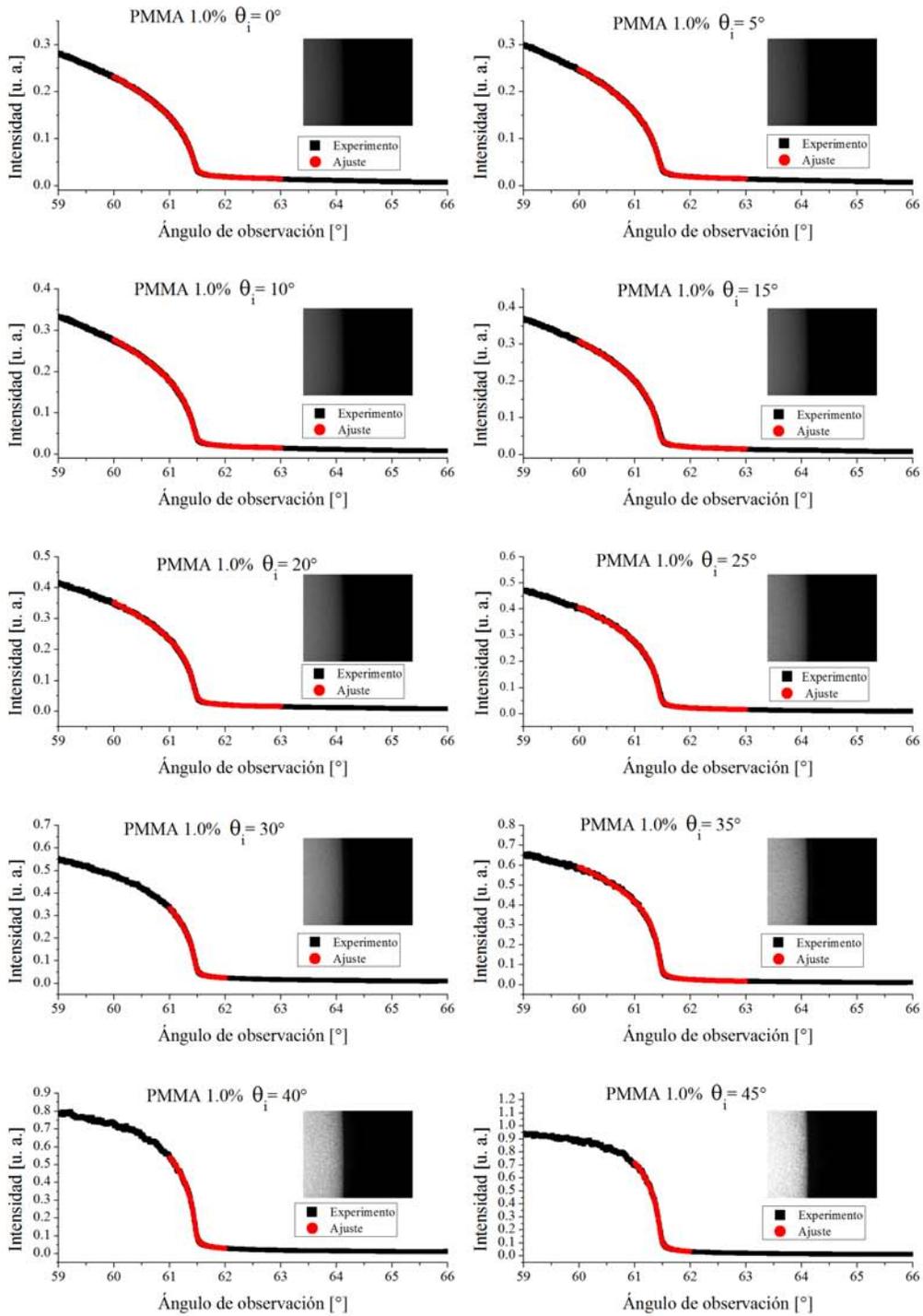


Figura 37 (continuación) b) PMMA $f=1\%$

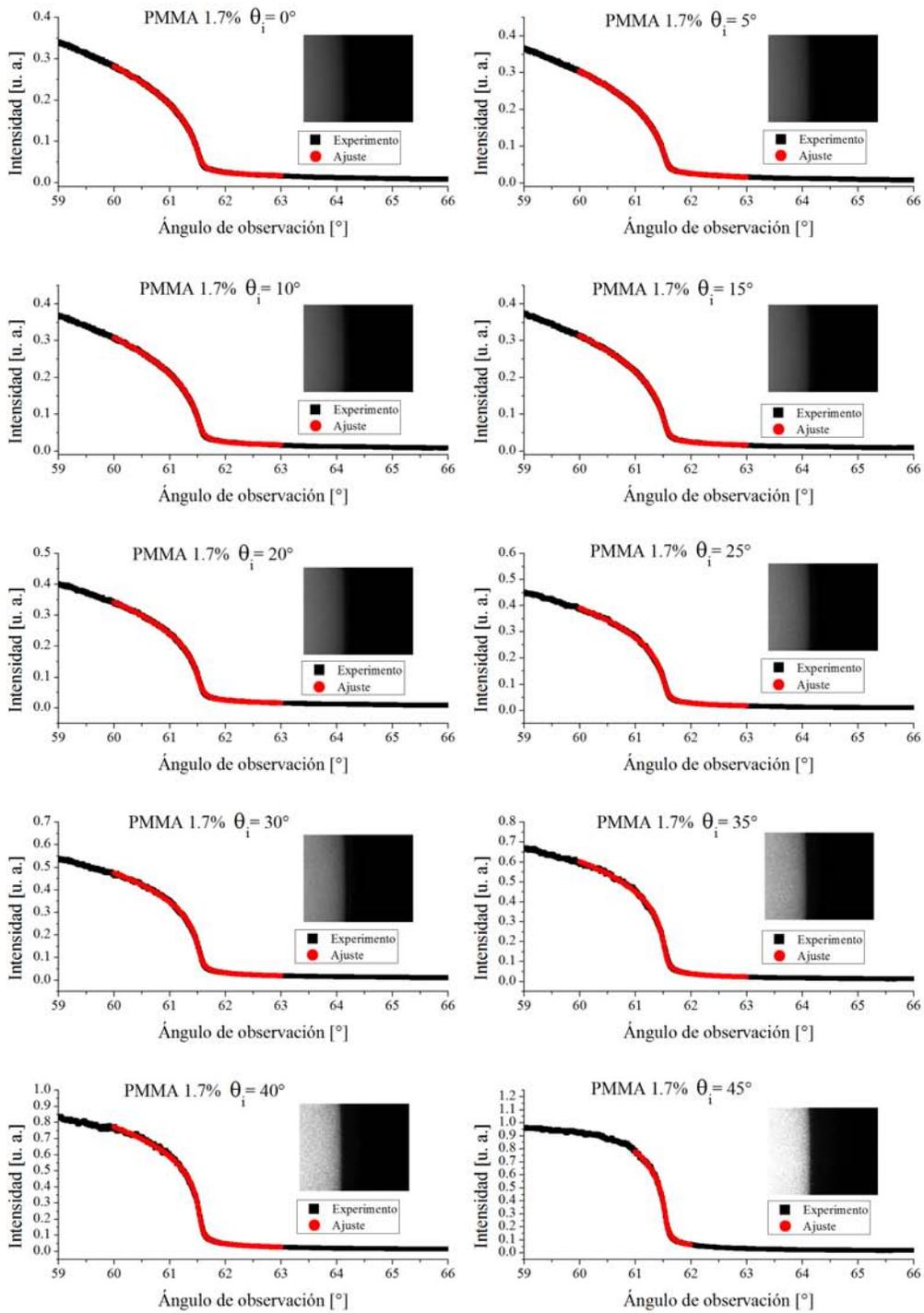


Figura 37 (continuación) c) PMMA $f=1.7\%$

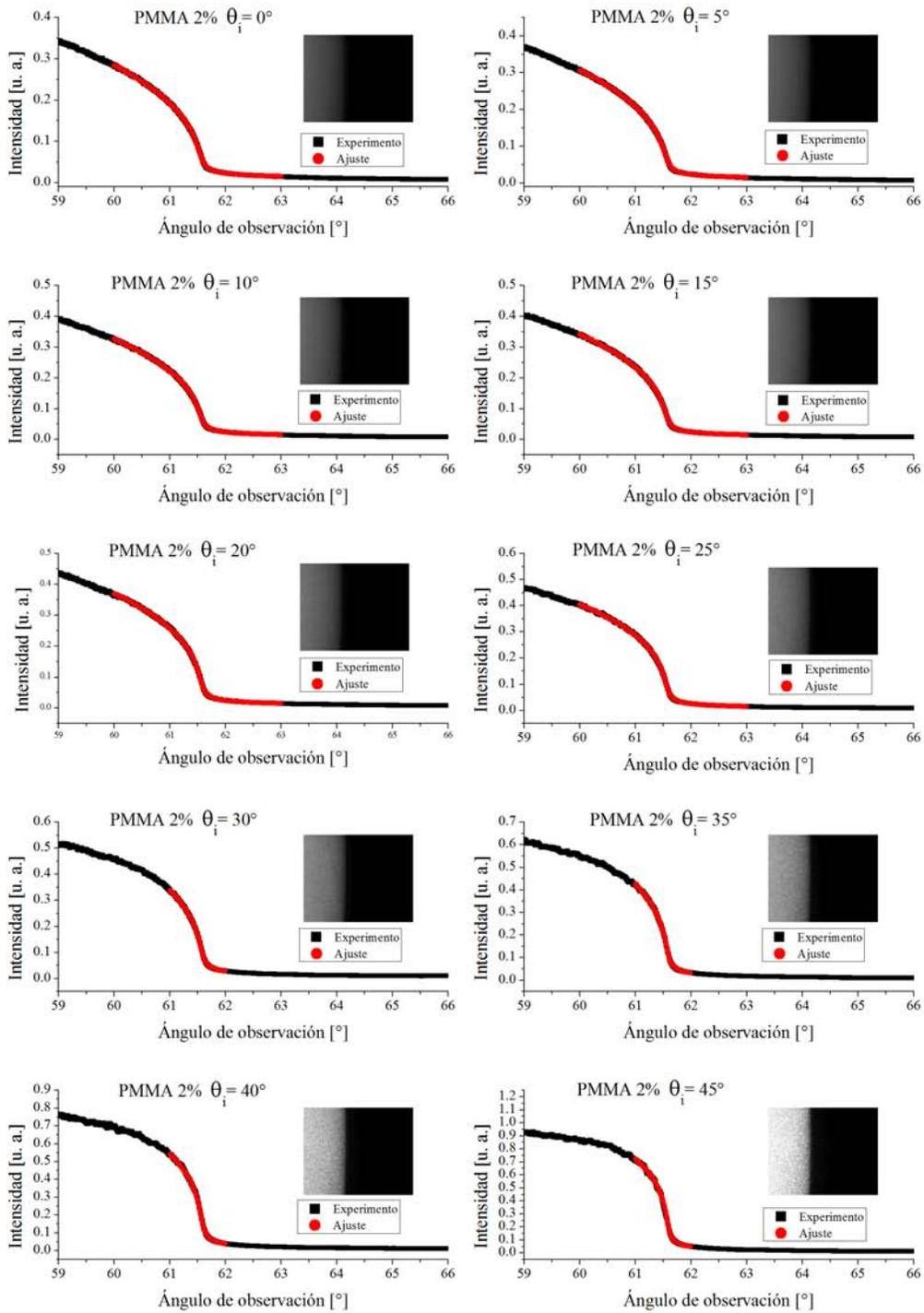


Figura 37 (continuación) d) PMMA $f=2\%$

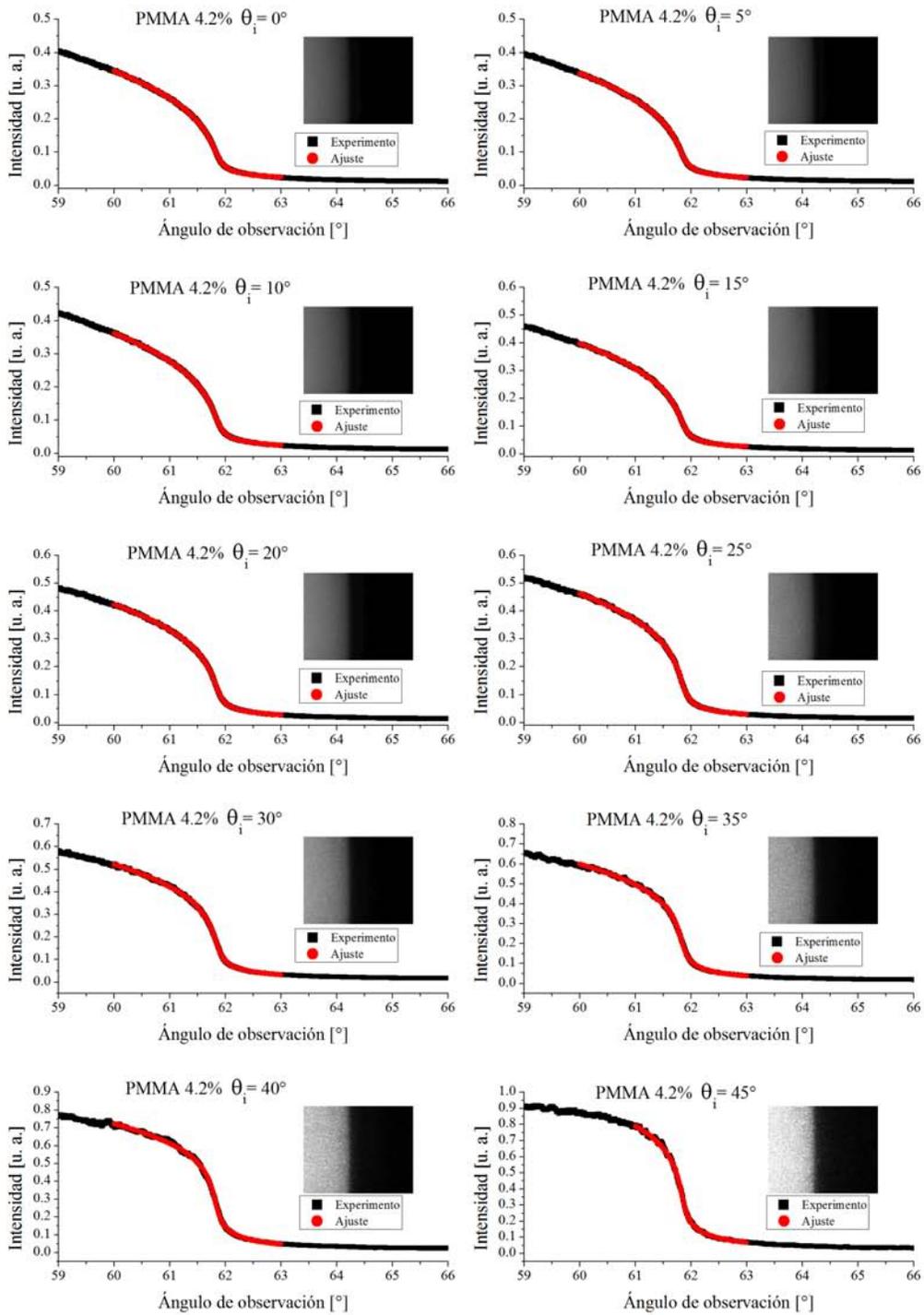


Figura 37 (continuación) e) PMMA $f=4.2\%$

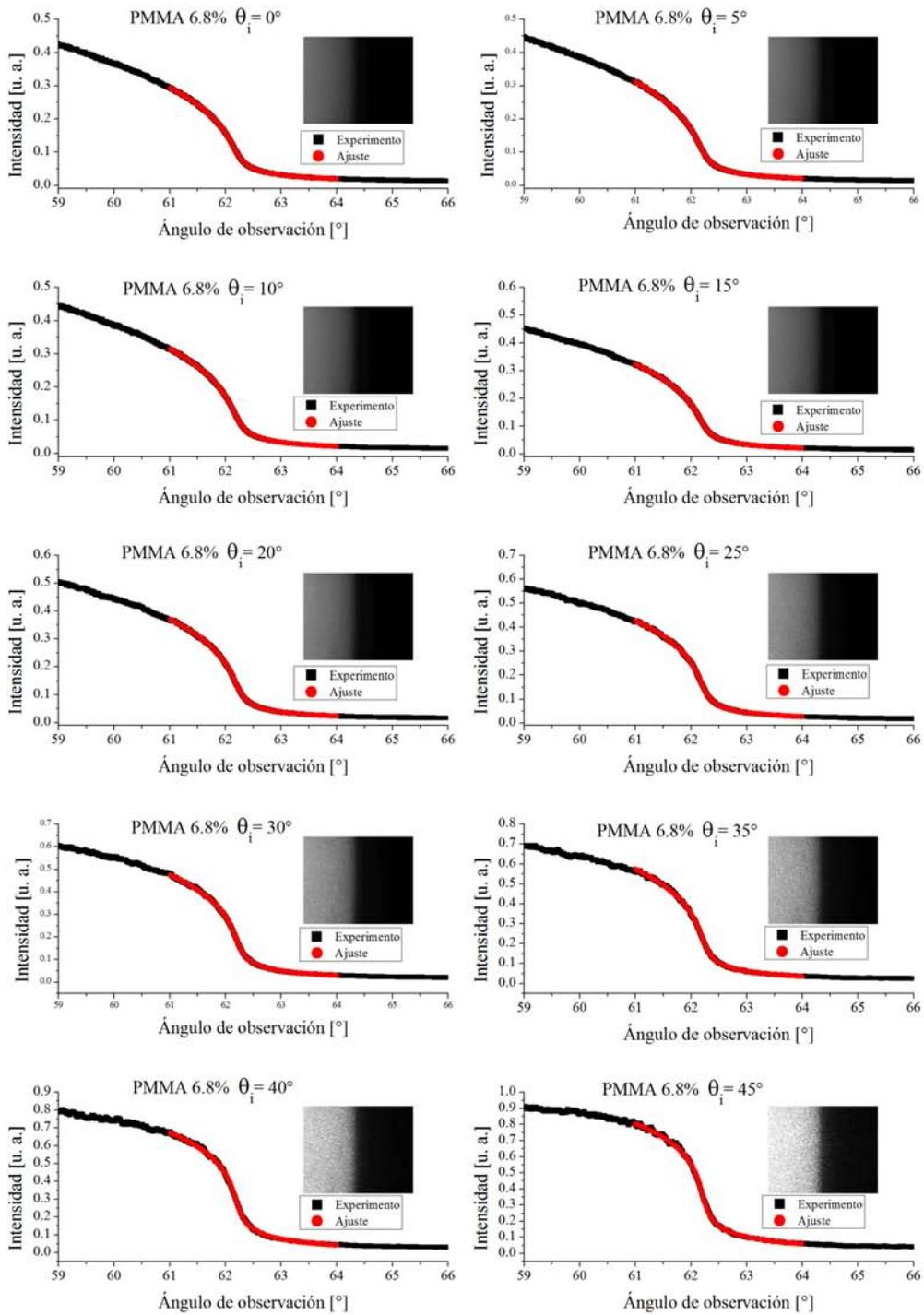


Figura 37 (continuación) f) PMMA $f=6.8\%$

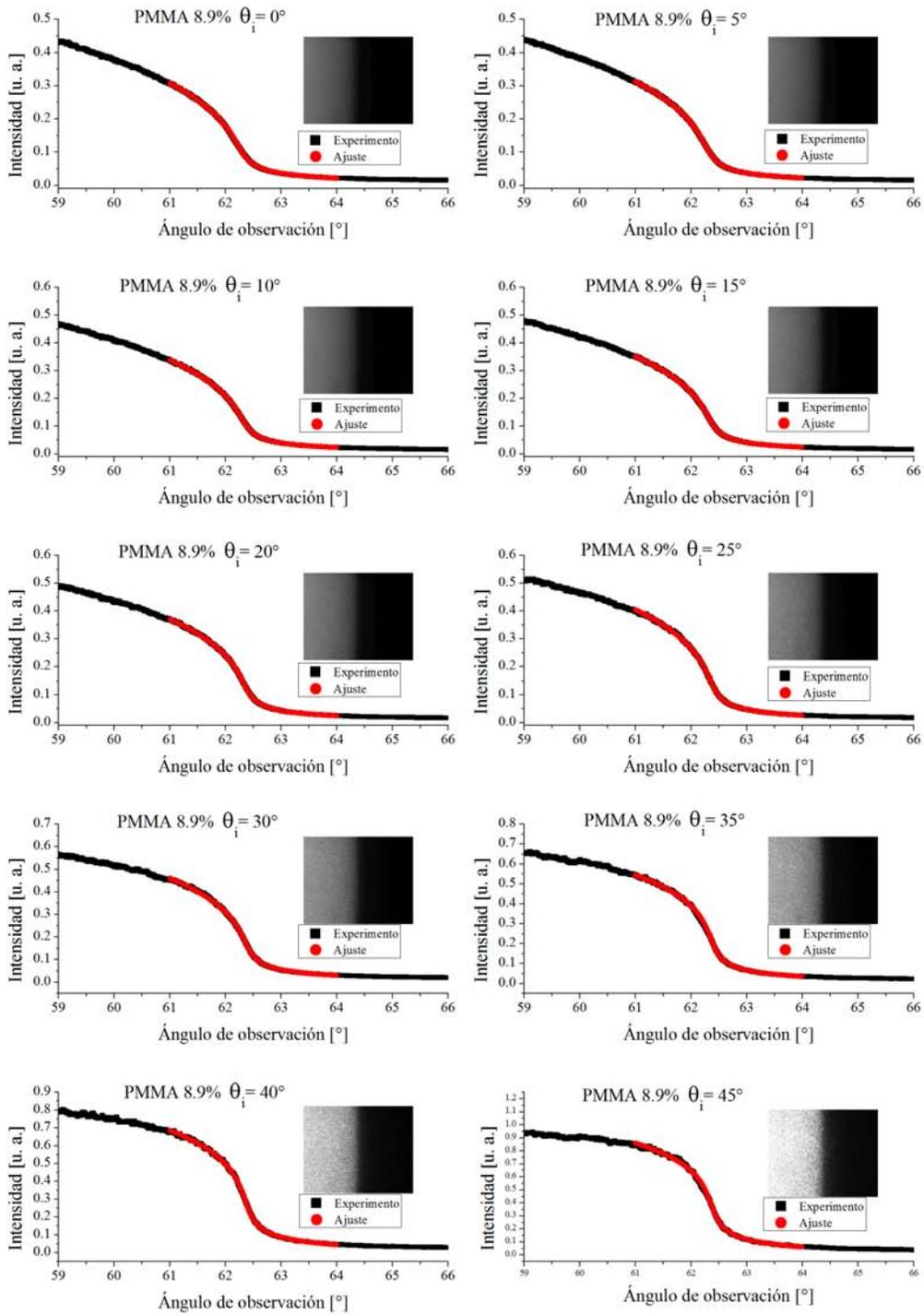


Figura 37 (continuación) g) PMMA $f=8.9\%$

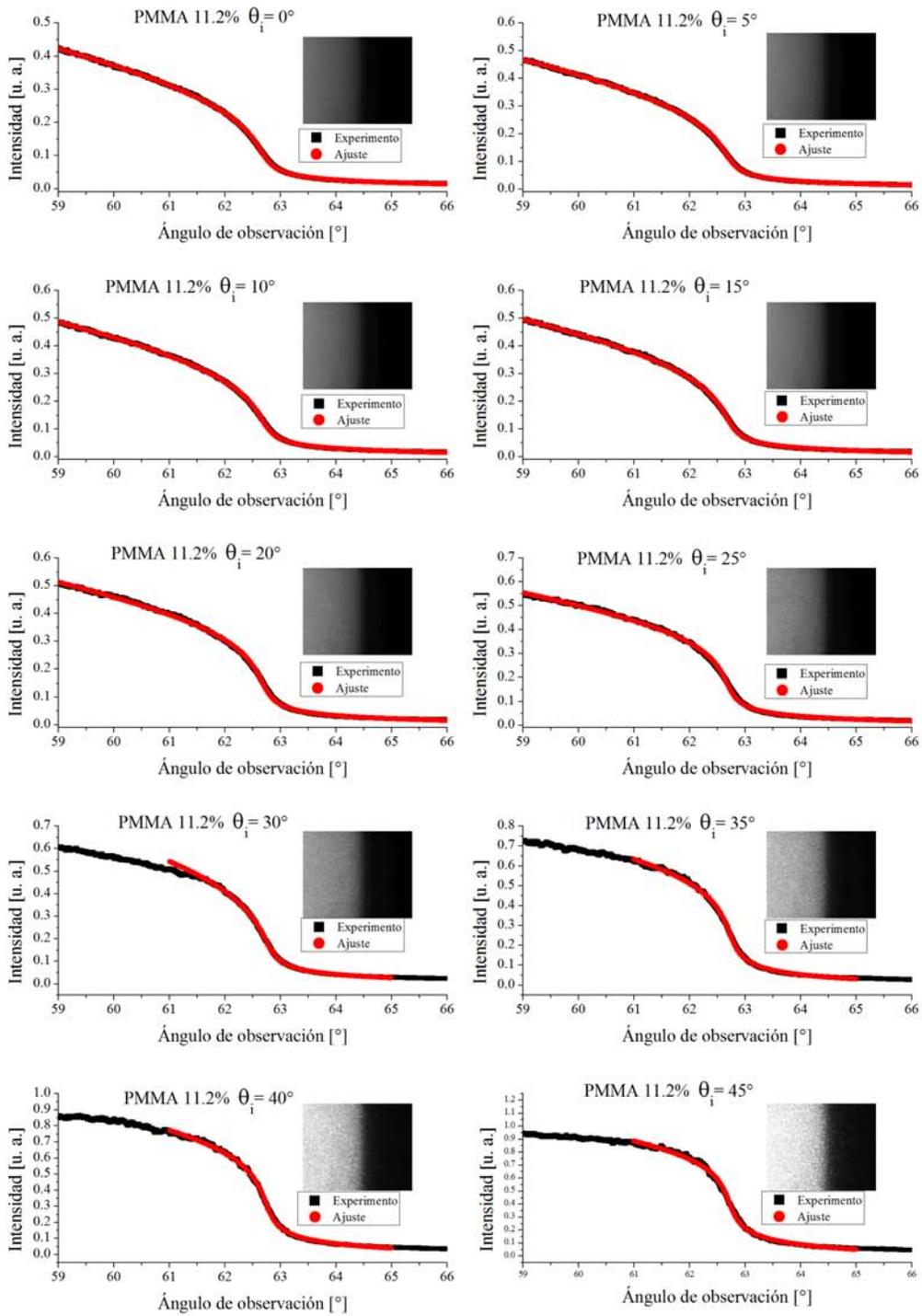


Figura 37 (continuación) h) PMMA $f=11.2\%$

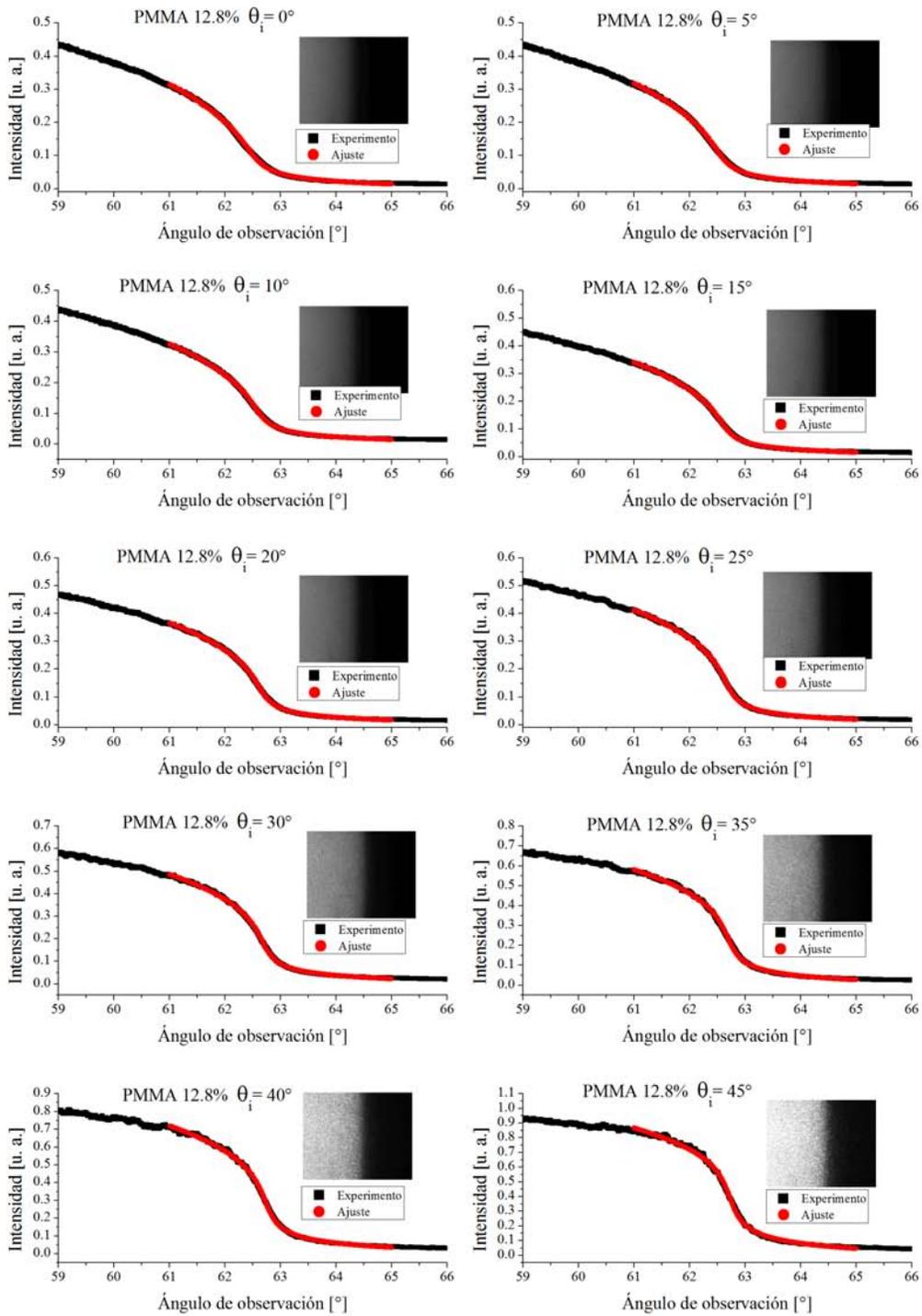


Figura 37 (continuación) i) PMMA $f=12.8\%$

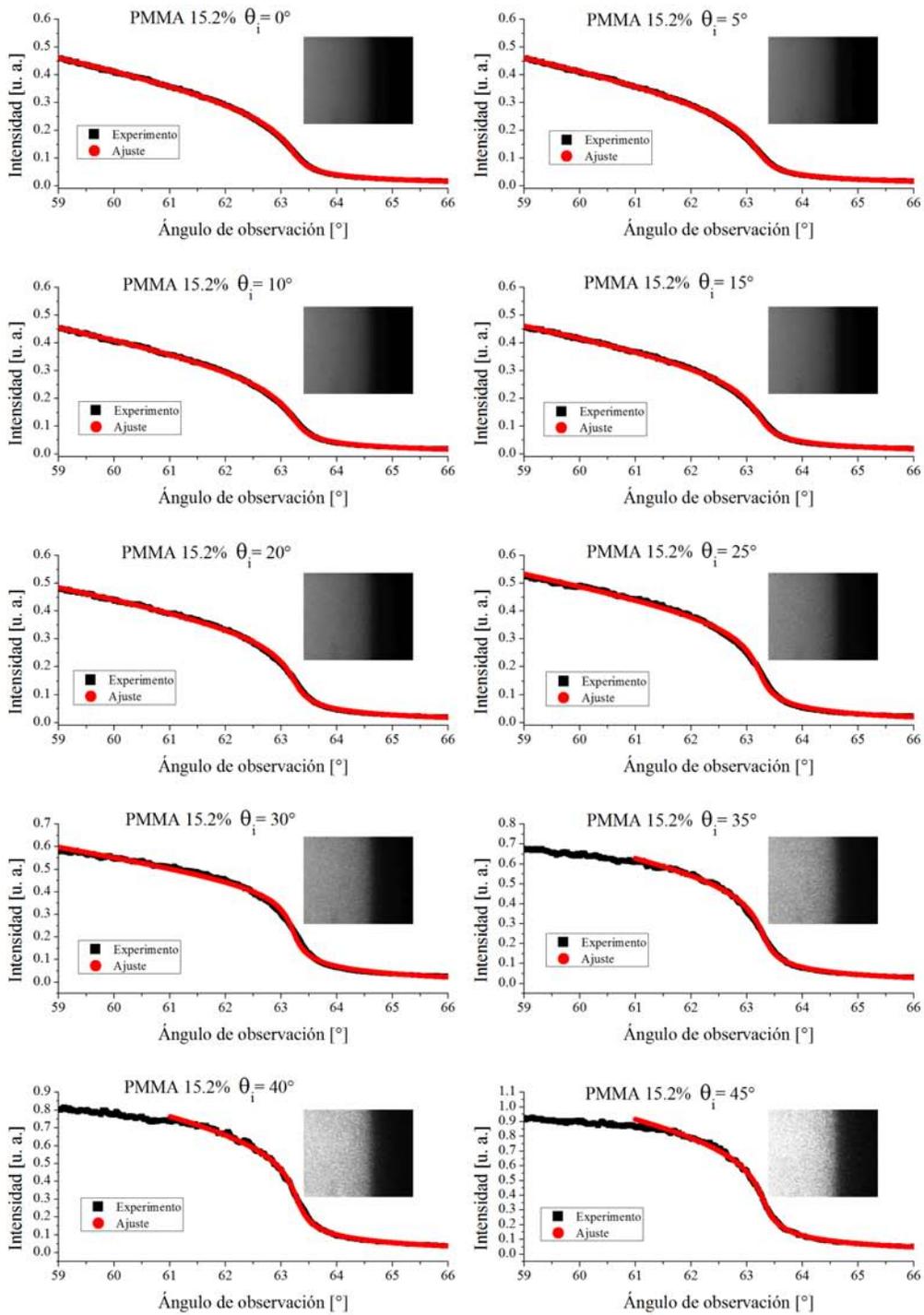


Figura 37 (continuación) j) PMMA $f=15.2\%$

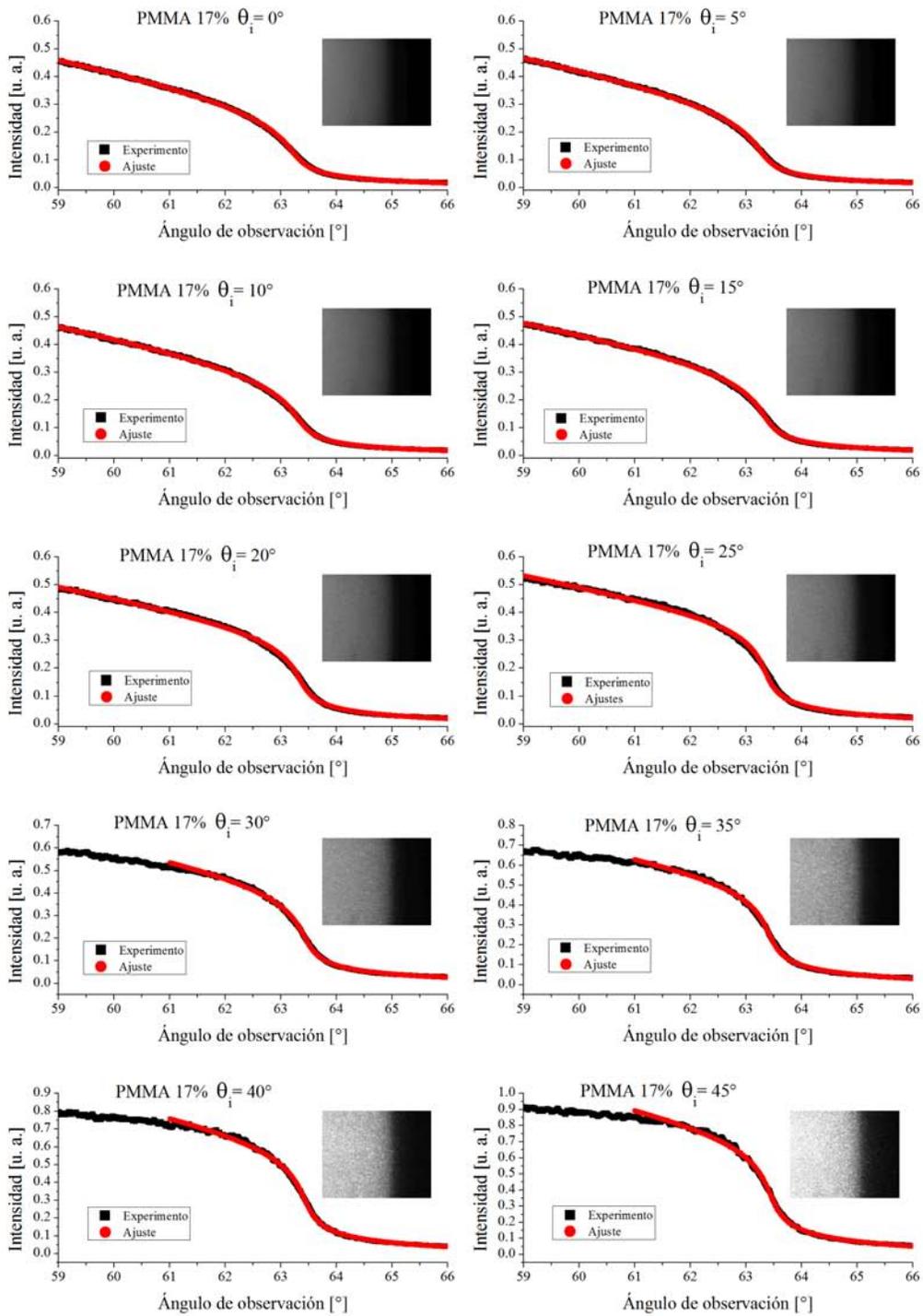


Figura 37 (continuación) k) PMMA $f=17\%$

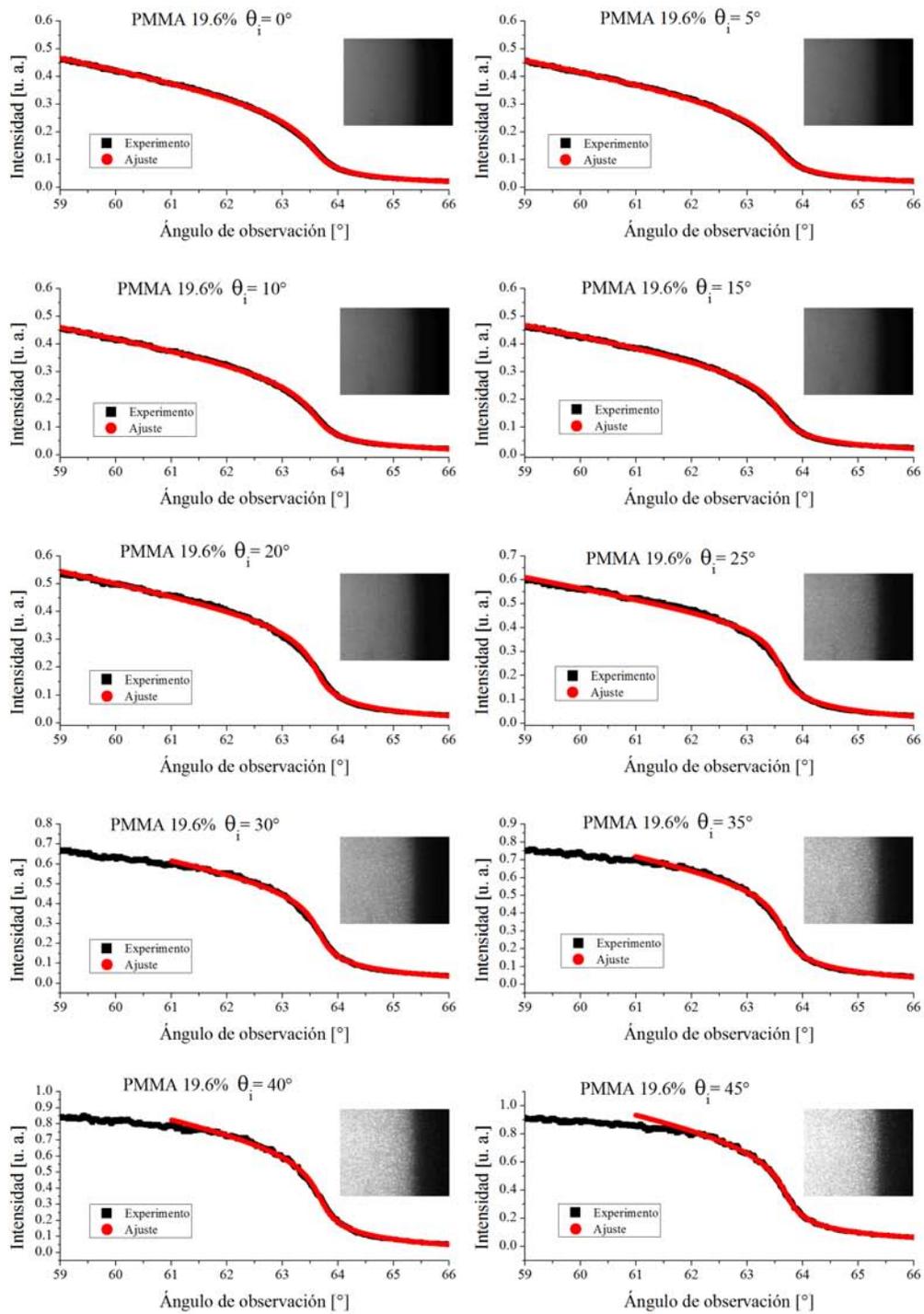


Figura 37 (continuación) l) PMMA $f=19.6\%$

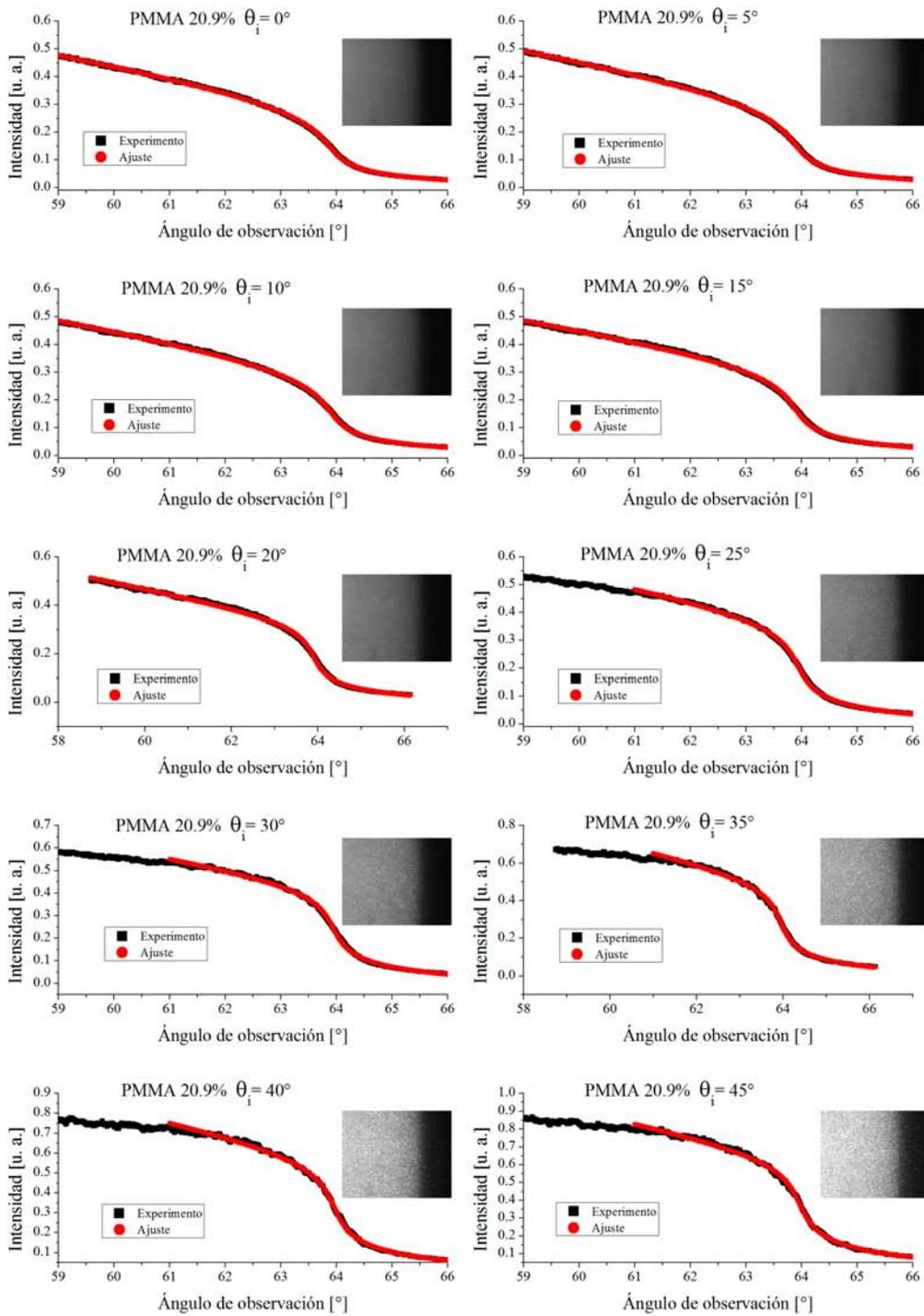


Figura 37 (continuación) m) PMMA $f=20.9\%$

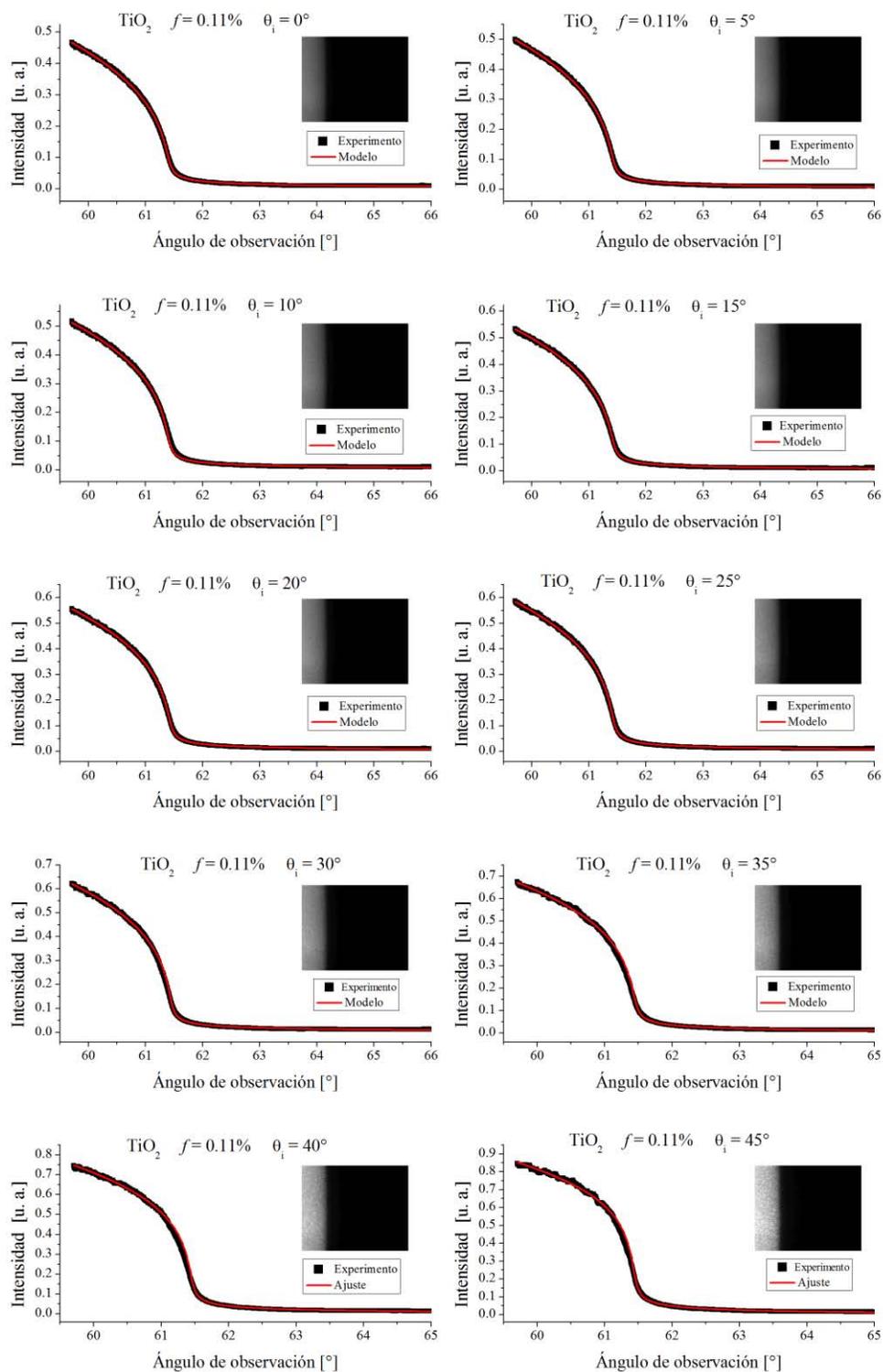


Figura 38. Perfiles angulares de intensidad medidos para diferentes concentraciones de partículas de TiO_2 en agua para una concentración de a) $f=0.11\%$

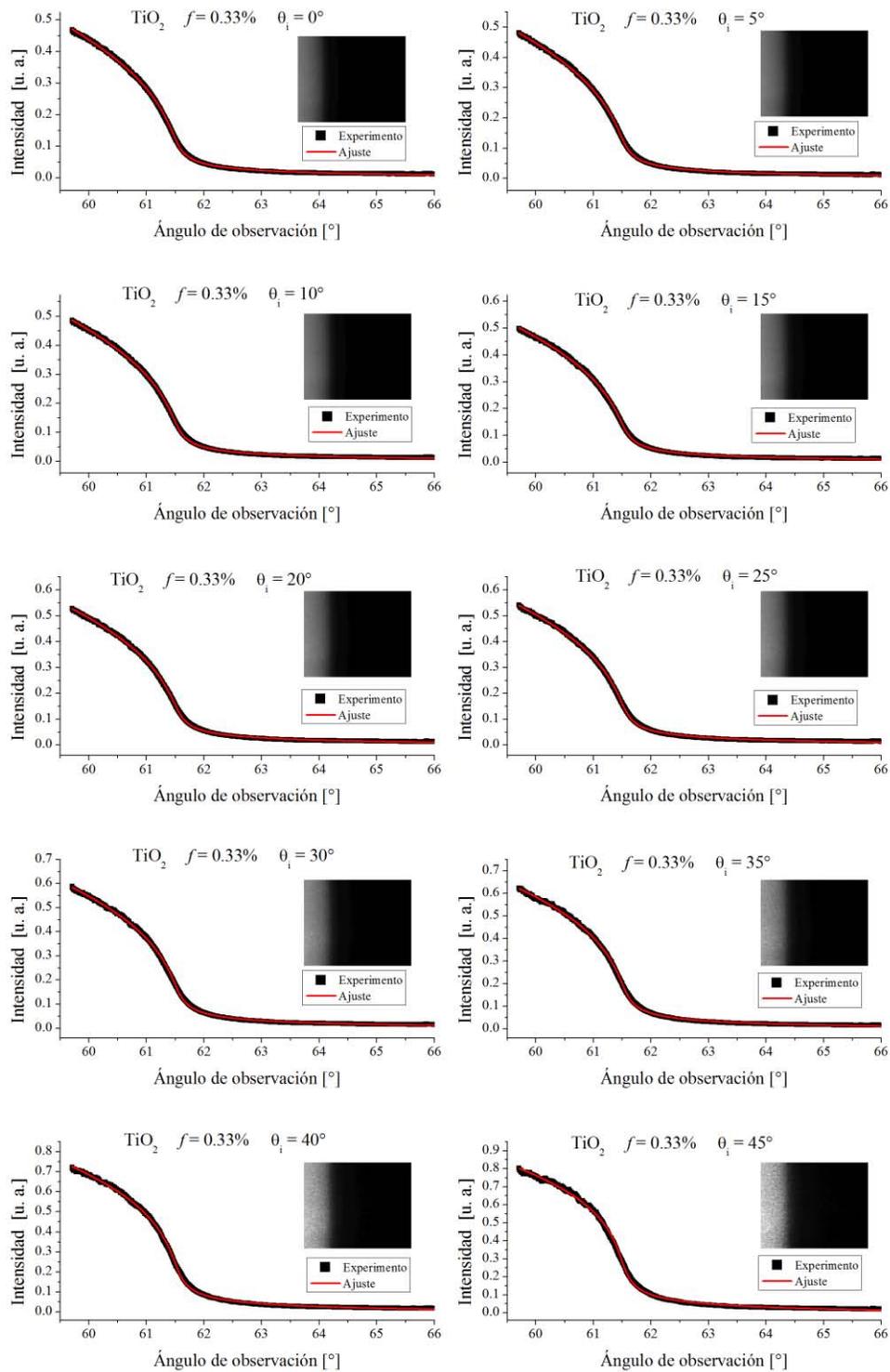


Figura 38 (continuación) b) TiO_2 $f=0.33\%$

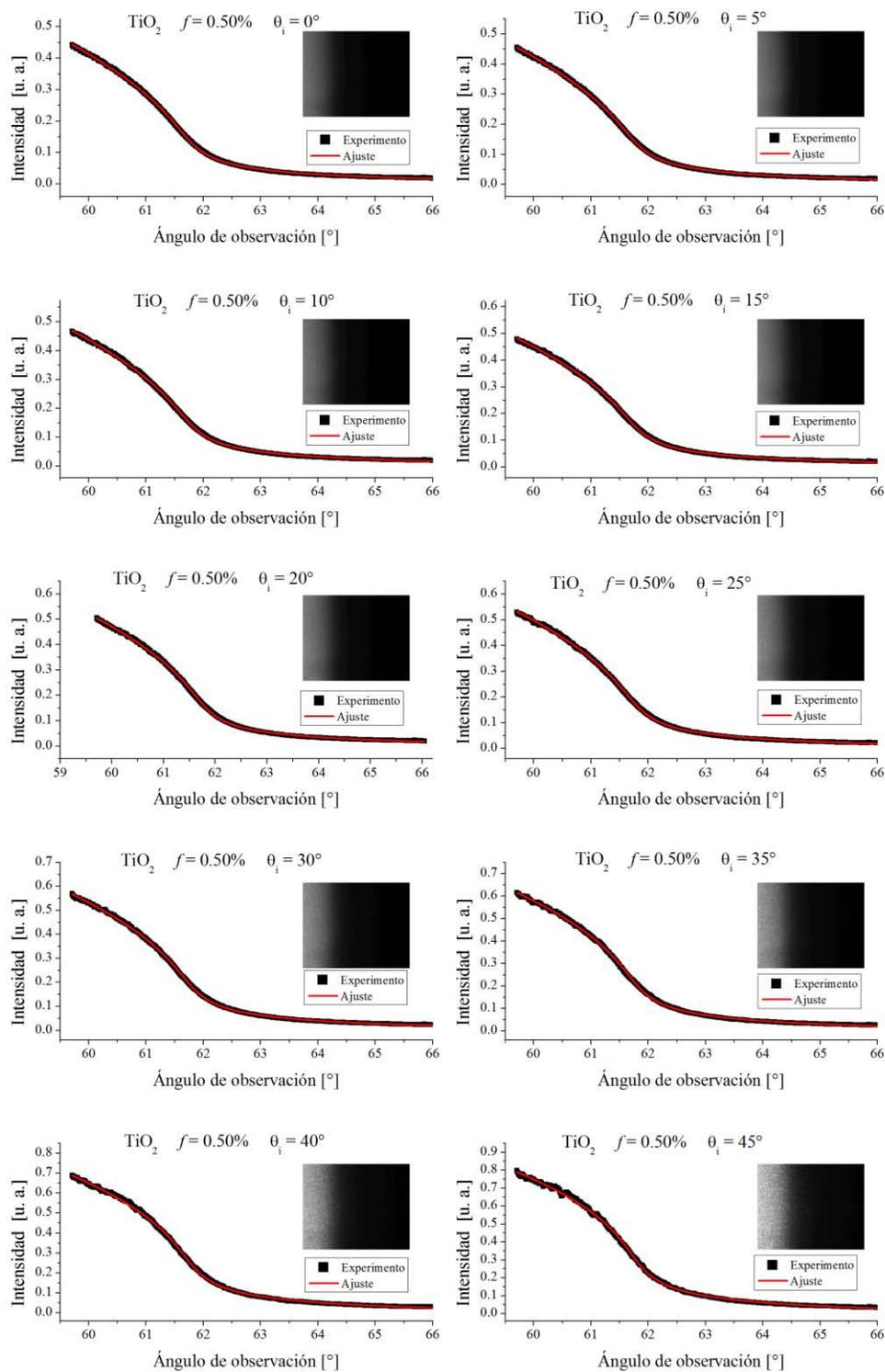


Figura 38 (continuación) c) TiO_2 $f=0.5\%$

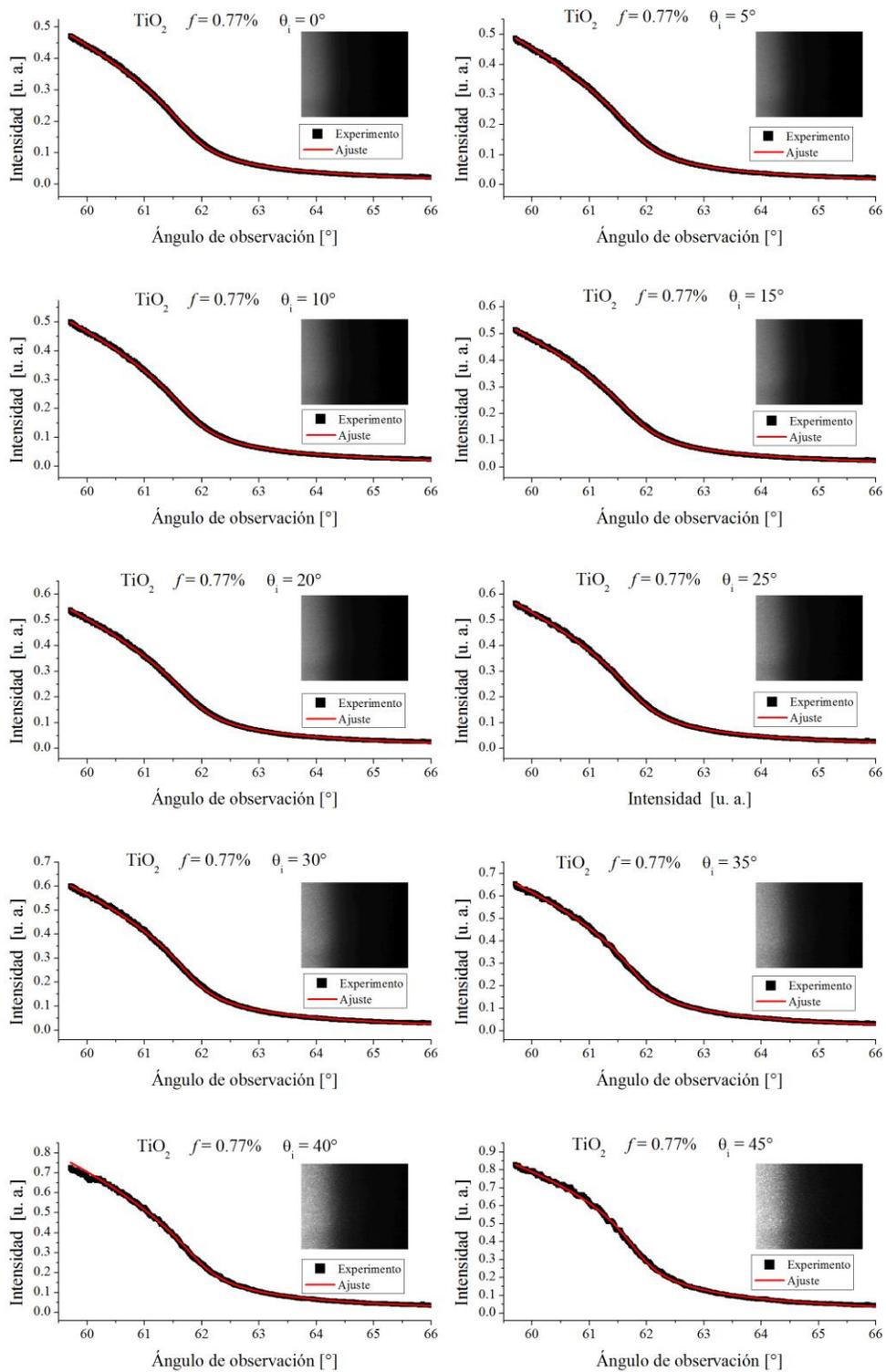


Figura 38 (continuación) d) TiO_2 $f=0.77\%$

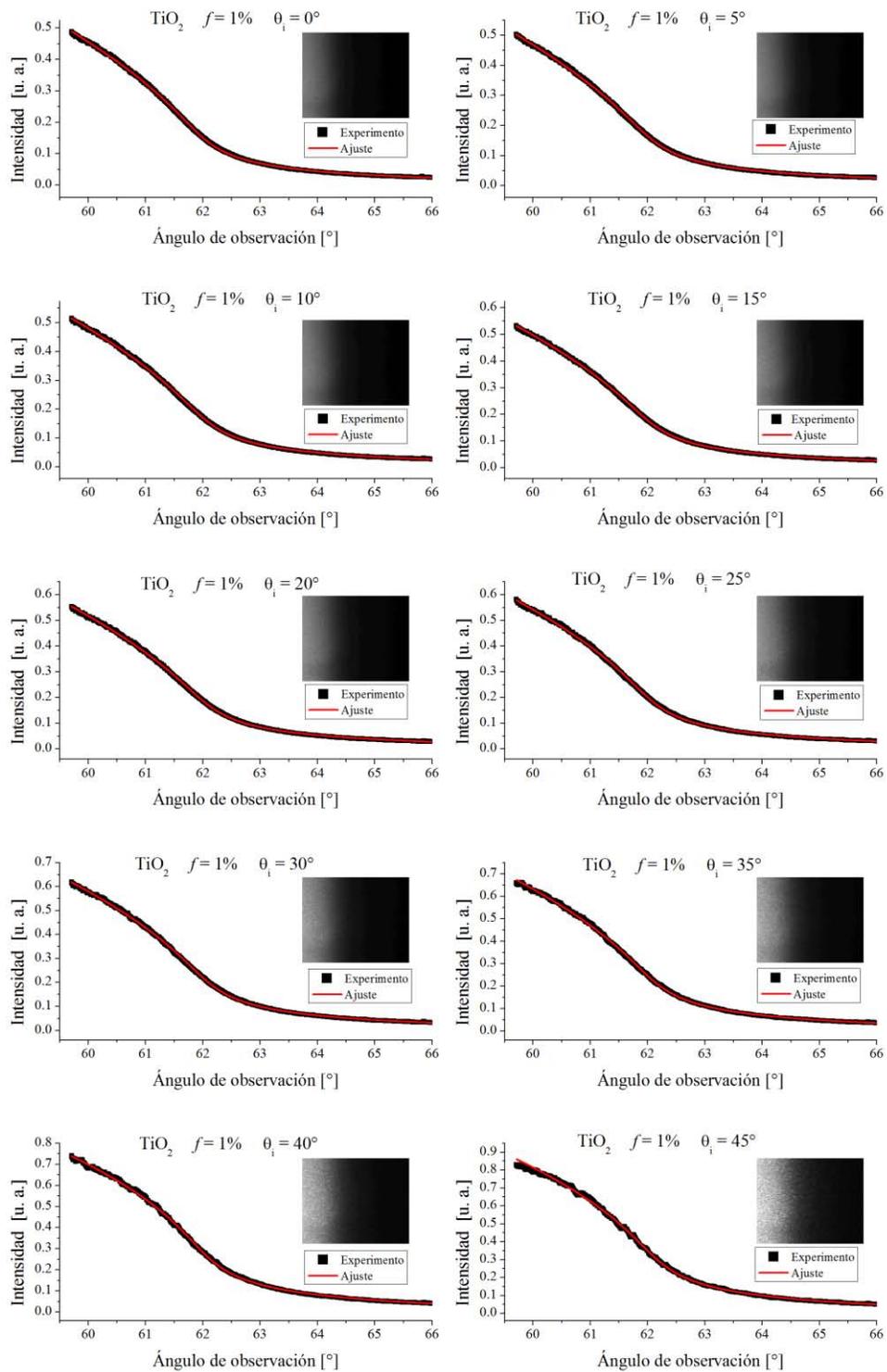


Figura 38 (continuación) e) TiO_2 $f=1\%$

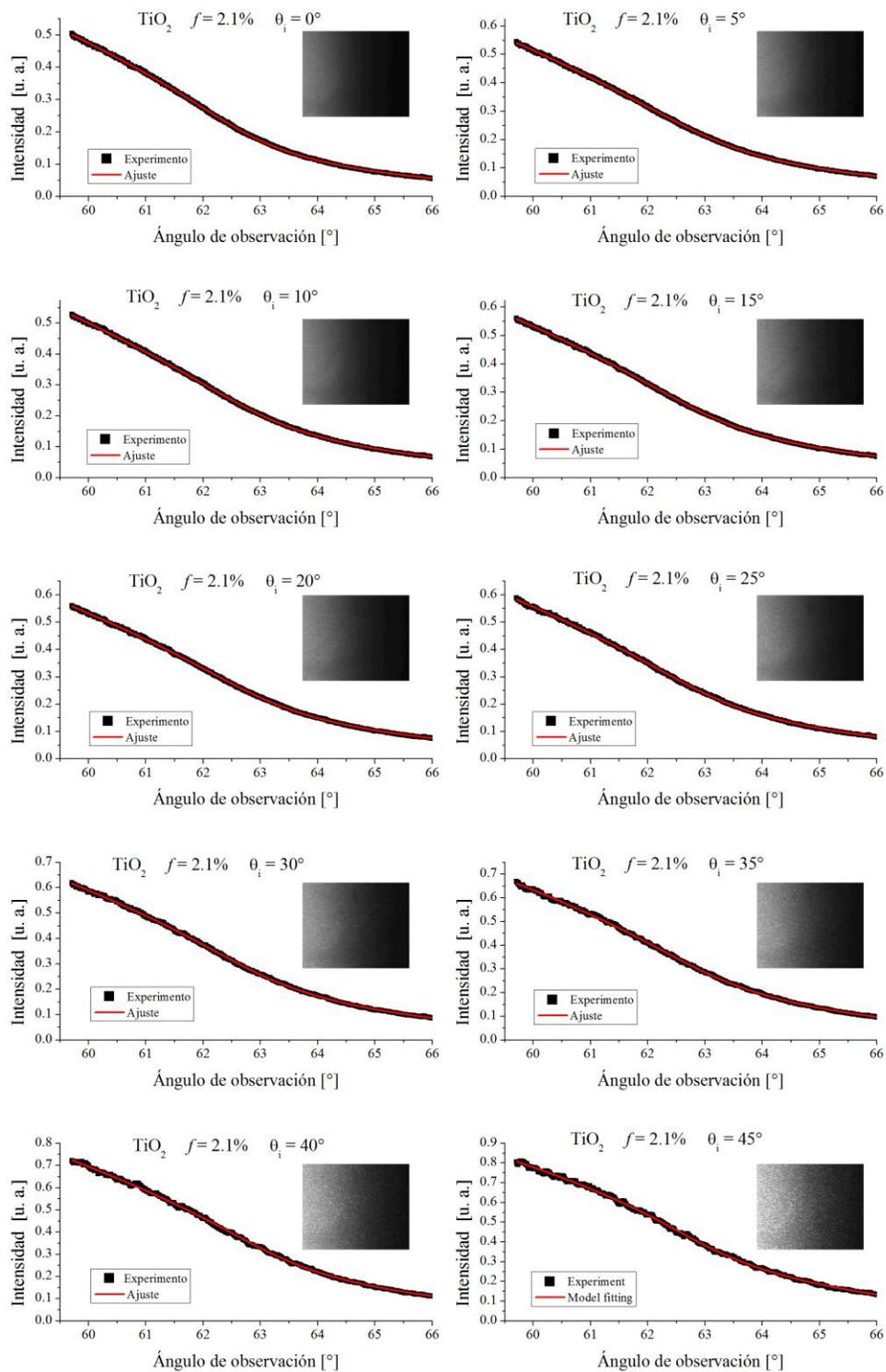


Figura 38 (continuación) f) TiO_2 $f=2.1\%$

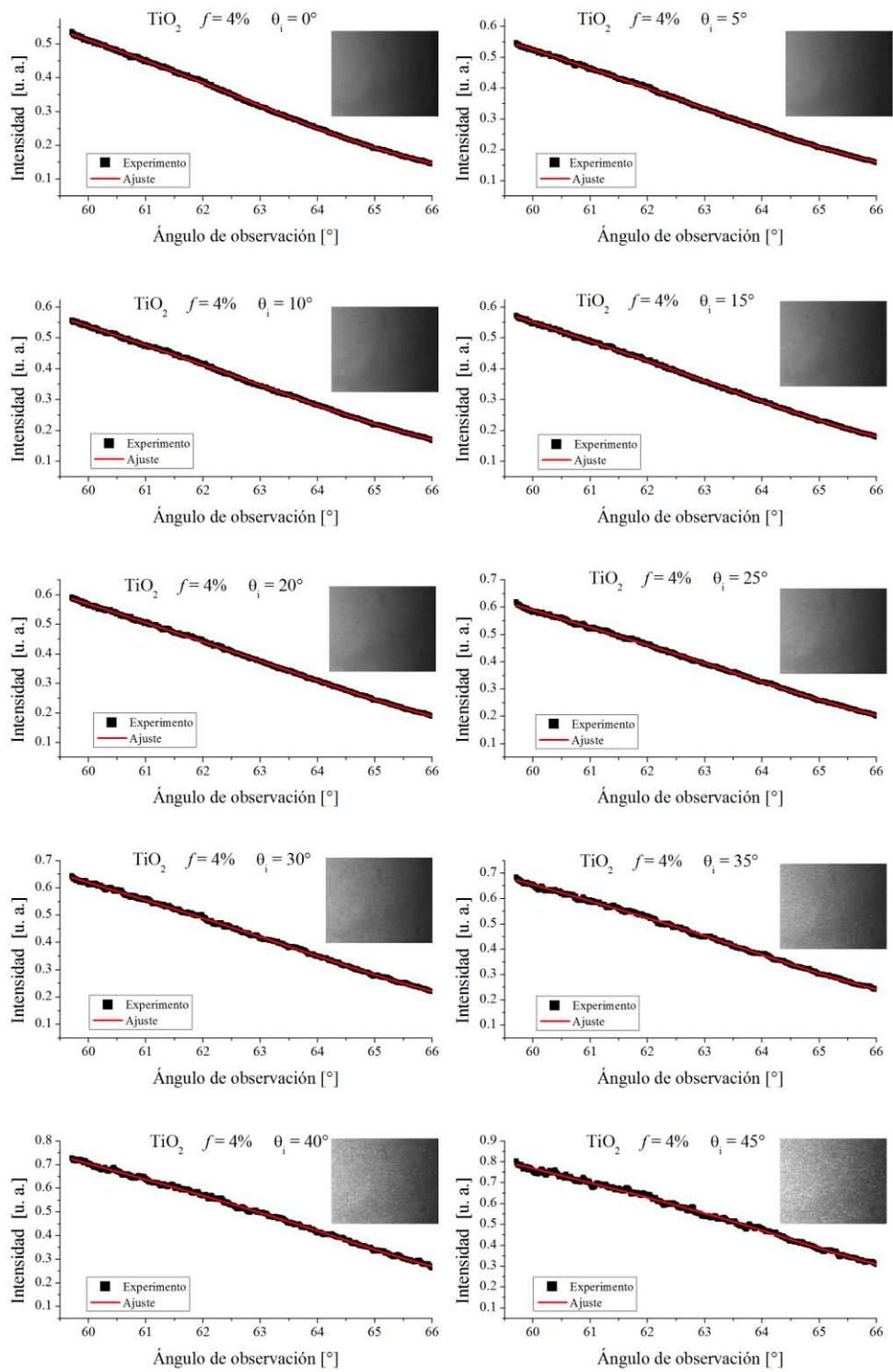


Figura 38 (continuación) g) TiO_2 $f=4\%$

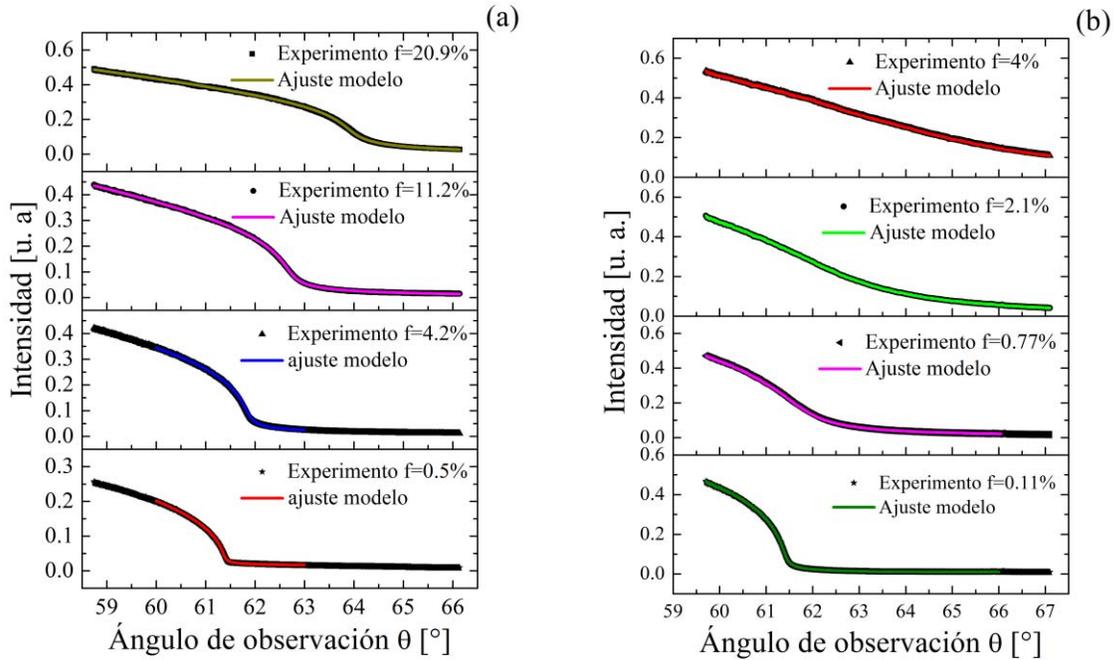


Figura 39. Perfiles de intensidad angular obtenidos para diferentes concentraciones de dos tipos de suspensiones de partículas, (a) partículas de PMMA y (b) partículas de TiO_2 , para un ángulo de incidencia del láser de 0 grados

Por claridad en el análisis de los datos, mostraremos en las siguientes gráficas solo datos representativos de todas las mediciones. En la Figura 39 mostramos perfiles de intensidad angular de luz reflejada difusamente al interior del prisma alrededor del borde del cono de luz difusa para un ángulo de incidencia del láser de 0° y para unas pocas concentraciones en volumen de partículas de PMMA y TiO_2 . Podemos apreciar que para las muestras más diluidas los perfiles de intensidad decaen a cero abruptamente cerca del ángulo crítico de la interface prisma-agua (61.38°). Conforme la concentración de partículas se incrementa, podemos ver que la transición a cero llega a ser más suave. Esta suavización es más fuerte para suspensiones de partículas de TiO_2 que para coloides de partículas de PMMA. También podemos apreciar que el punto de inflexión en las curvas (punto de máxima derivada) se mueve hacia ángulos más grandes de observación para concentraciones más altas de partículas. La ley de refracción de ondas viajantes en la interface entre medios homogéneos transparentes predice que el perfil de intensidad $I(\theta)$, debería de ser cero para ángulos mayores al ángulo crítico. El perfil de intensidad medido mostrado en la Figura 39 claramente muestra que este no es el caso para suspensiones turbias de partículas. Así, esos resultados muestran que la luz difusa no puede ser asumida como ondas viajantes únicamente en la matriz.

En la Figura 39 también mostramos un ajuste del modelo teórico dado en la ecuación (97) para cada perfil experimental. Podemos ver que el modelo ajusta muy bien todos los perfiles experimentales. Obtuvimos los perfiles angulares de intensidad para todas las muestras (mostradas en las Figura 37 y Figura 38) para suspensiones de partículas de PMMA y TiO_2 . En todos los casos el modelo ajusta igualmente de bien los datos experimentales. De los ajustes podemos obtener un IR efectivo para cada concentración de partículas.

Lo siguiente es analizar los perfiles de intensidad para cada muestra, variando el ángulo de incidencia del láser a pasos de 5° , desde 0° hasta 45° . En la Figura 40 mostramos algunos de los perfiles experimentales y el modelo teórico que ajusta las suspensiones de partículas de PMMA con una fracción de volumen de 4.2% y para suspensiones de TiO_2 de 0.11% en concentración en volumen para ángulos de incidencia del haz láser desde 0° , 20° y 40° . Podemos apreciar que aunque los perfiles son algo diferentes para diferentes ángulos de incidencia, el modelo ajusta bastante bien los perfiles experimentales. Este fue el caso para los otros ángulos de incidencia considerados para todas las otras muestras con diferente concentración en volumen de partículas.

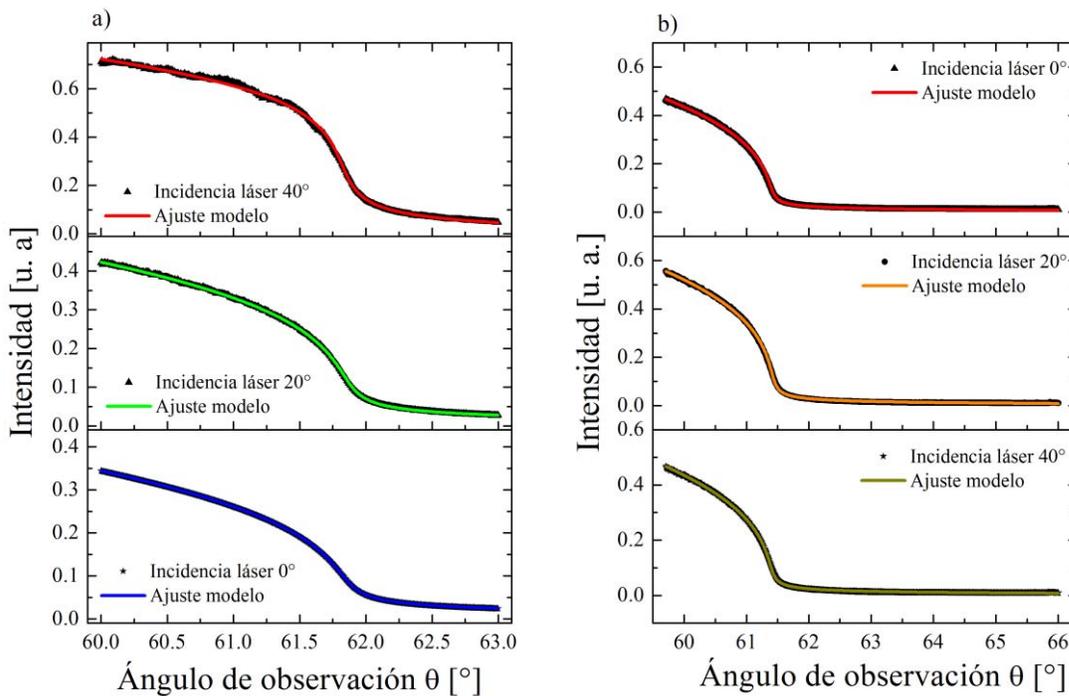


Figura 40. Gráficas de perfiles experimentales y sus ajustes del modelo teórico para (a) partículas de PMMA con una concentración en volumen de $f = 4.2\%$ y (b) suspensiones de partículas de TiO_2 con una concentración de $f = 0.11\%$

La parte real del IR efectivo se obtiene del mejor ajuste del modelo teórico a los perfiles experimentales para diferentes ángulos de incidencia y diferente concentración de partículas, los cuales son dibujados en la Figura 41a) y Figura 41b) para suspensiones de PMMA y TiO₂, respectivamente.

Podemos ver en la Figura 41 a) y b) que los valores obtenidos para la parte real del IR efectivo de diferentes muestras para diferentes ángulos de incidencia se desvían muy ligeramente de una línea horizontal, excepto para suspensiones densas de partículas de TiO₂ (2.1% y 4%) donde podemos apreciar fuerte ruido en los datos. La razón es que los correspondientes perfiles experimentales se aproximan a una línea recta dentro de la ventana angular capturada por la CCD, y el ajuste del modelo llega a estar mal condicionado. La dependencia relativa sobre el ángulo de incidencia de los valores obtenidos para la parte real del IR efectivo para muchas de las muestras significa que el modelo incorpora adecuadamente el efecto de un IR efectivo dentro de la refracción de luz difusa desde la muestra turbia hacia dentro del prisma óptico. Nosotros tomaremos las variaciones de los valores obtenidos de la parte real del IR efectivo de su valor promedio como su incertidumbre. Con esta definición la incertidumbre en obtener la parte real del IR efectivo está en la cuarta cifra decimal.

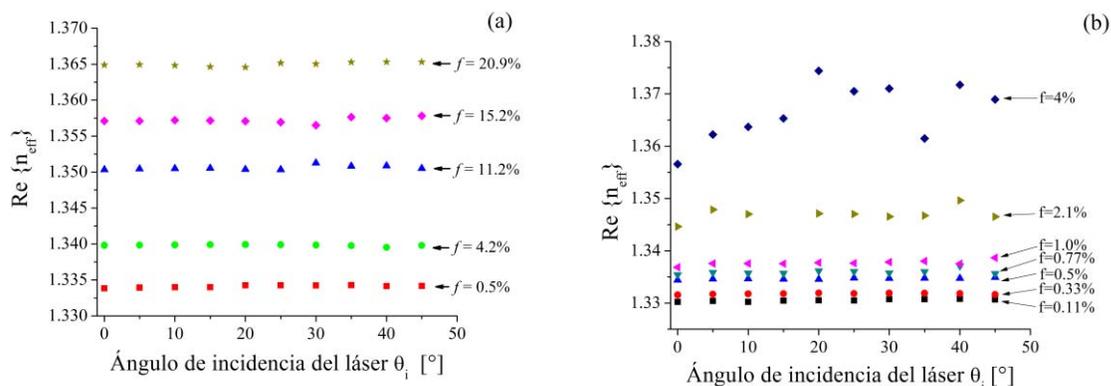


Figura 41. Valores obtenidos de la parte real del IR efectivo para (a) suspensiones de partículas de PMMA y (b) suspensiones de partículas de TiO₂, para diferentes ángulos de incidencia y fracción de volumen f (indicado en cada curva)

Los valores de la parte imaginaria del IR efectivo obtenido de los mejores ajustes del modelo teórico a los perfiles experimentales obtenidos para diferentes ángulos de incidencia y diferente concentración de partículas son graficados en la Figura 42 a) y b) para suspensiones de PMMA y TiO₂, respectivamente.

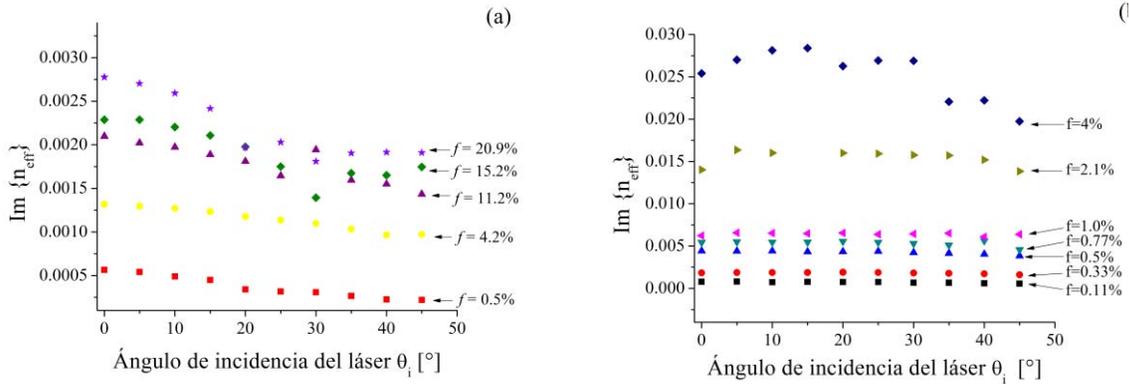


Figura 42. Valores obtenidos de la parte imaginaria del IR efectivo para (a) suspensiones de partículas de PMMA y (b) suspensiones de partículas de TiO₂, para diferentes ángulos de incidencia y fracción de volumen f (indicado en cada curva)

Podemos ver que los valores obtenidos de la parte imaginaria del IR efectivo exhiben una notable dependencia sobre el ángulo de incidencia. Este hecho revela la naturaleza aproximada del modelo óptico, inclusive aunque el modelo ajusta muy bien los perfiles experimentales. Las limitaciones del modelo pueden venir de alguna de las hipótesis usadas para derivar el modelo teórico dado en la ecuación (97). En particular la suposición de que los campos de excitación efectivos decaen exponencialmente con una constante de decaimiento μ_z podría ser necesario modificar. También la suposición de que la intensidad de luz esparcida por una partícula dentro del rango angular observado por la CCD es constante [69], puede no ser suficientemente precisa. Podemos notar en la Figura 42 que los datos para un ángulo de incidencia de 30° y una concentración en volumen de partículas de 11.2%, 15.2% y 20.9% tienen un cambio en la tendencia comparado con sus respectivas curvas. Esto podría ser debido al algún ordenamiento parcial de las partículas cerca de la superficie introduciendo efectos de interferencia a ángulos particulares de incidencia. Sin embargo, en este punto nosotros tomaremos las variaciones de los valores obtenidos de la parte imaginaria del IR efectivo como su incertidumbre y aún obtendremos mediciones útiles, como veremos más adelante. En este caso podemos estimar la incertidumbre sobre la medición de la parte imaginaria del IR efectivo de una muestra de alrededor del 25%.

V.2. Comparación del IR efectivo obtenido con dos modelos existentes.

Como vimos en el capítulo de antecedentes, el IR efectivo de una suspensión diluida de partículas está bien aproximada por el IR de van de Hulst [13], [21]. Para una suspensión monodispersa de partículas el IR efectivo de van de Hulst está dado por [11]

$$n_{eff} = n_m \left(1 + i \frac{3f}{2} \frac{S(0)}{x_m^3} \right), \quad (109)$$

donde n_m es el IR del medio matriz, el cual se asume que es un medio transparente y homogéneo, $S(0)$ es la amplitud de esparcimiento en la dirección de incidencia (forward scattering amplitud) [13], [19] de una partícula coloidal de radio a inmersa en la matriz y es una función del IR de la partícula (n_p) y del IR de la matriz (n_m), f es la fracción de llenado ocupado por las partículas, y x_m es el denominado parámetro de tamaño dado por $x_m = n_m k_0 a$, donde $k_0 = 2\pi/\lambda$ y λ es la longitud de onda del vacío.

Para suspensiones moderadamente densas de partículas esparcidoras correcciones al modelo de van de Hulst pueden ser encontradas en el modelo de Keller para la constante de propagación [44]. El modelo de Keller da una formula relativamente simple si asumimos una función simple de correlación de hoyo ("hole correlation") entre un par de partículas [44]:

$$k_{eff} = k_m \left\{ 1 + \frac{2\pi i}{k_m^3} \rho S(0) + \frac{(2\pi)^2}{k_m^6} \rho^2 S^2(0) [1 + I(k)] \right\}, \quad (110)$$

Donde $\rho = f/V_p$ es la densidad en número de partículas, con $V_p = 4\pi a^3/3$ siendo el volumen de una partícula, y k_m es la constante de propagación en el medio que rodea a la partícula de IR n_m y está dada por $k_m = 2\pi n_m/\lambda$. La función $I(k)$ toma la forma [44]:

$$I(k) = 2k^2 \int_0^\infty du [g(u) - 1] \frac{\sin(ku)}{k} \exp(iku). \quad (111)$$

El índice de refracción del modelo de Keller puede ser obtenido simplemente como

$$n_{eff} = k_{eff} / k_0.$$

En la Figura 43 dibujamos los valores obtenidos para la parte real del IR efectivo versus la fracción en volumen de las partículas para suspensiones turbias de partículas de PMMA y la predicha por el modelo de van de Hulst y el modelo de Keller. Los dos modelos predicen la misma línea recta para este tipo y tamaño de partículas. Podemos ver que los datos experimentales corresponden muy bien con los modelos teóricos. Los valores obtenidos para la parte imaginaria del IR efectivo de suspensiones de PMMA muestran un pequeño offset (de alrededor de 1×10^{-4}) que creemos es debido probablemente al diseño experimental, debido a la suavización de los perfiles por las aberraciones de la lente y algo de des-alineamiento. Removimos el offset y los resultados son dibujados en la Figura 44 junto con las predicciones de los modelos de van de Hulst y de Keller. En este caso, el modelo de Keller se aleja de una línea recta predicha por la fórmula del modelo de van de Hulst. La reducción en la eficiencia de esparcimiento por las partículas con el incremento en la concentración de las partículas es comúnmente referido como el régimen de esparcimiento dependiente [44]. Este efecto es bien conocido para ese tipo de partículas. Podemos ver que los datos experimentales corresponden bastante bien con el modelo de Keller hasta un 15% de la fracción de volumen de las partículas.

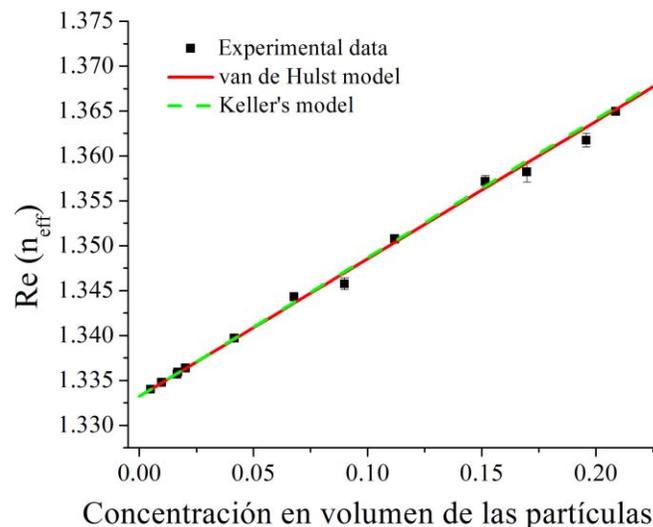


Figura 43. Gráfica de los valores obtenidos de la parte real del IR efectivo de suspensiones de partículas de PMMA y las predicciones de los modelos de van de Hulst y Keller para el IR efectivo

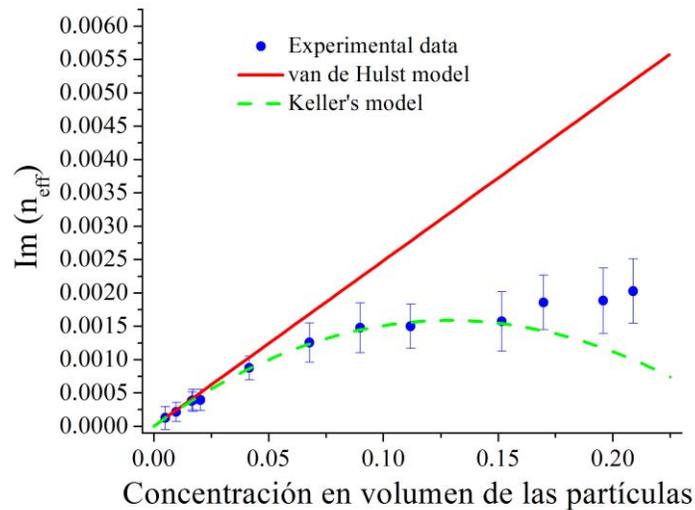


Figura 44. Gráfica de los valores obtenidos de la parte imaginaria del IR efectivo de suspensiones de partículas de PMMA y las predicciones de los modelos de van de Hulst y Keller para el IR efectivo

La Figura 43 y Figura 44 muestran que el IR efectivo obtenido con el presente método es el mismo que aquel tradicionalmente usado únicamente para la componente coherente de luz en medios turbios (ver [11] y referencias ahí). Como ya se ha dicho, este IR tiene una naturaleza no local [52], y debe ser usado cuidadosamente en las usuales fórmulas de electrodinámica continua para los coeficientes de reflexión [63].

En la Figura 45 dibujamos la parte real e imaginaria del IR efectivo obtenido para las suspensiones de partículas de TiO_2 como función de la concentración en volumen de las partículas.

Es difícil obtener una comparación significativa de los valores obtenidos para el IR efectivo del TiO_2 con predicciones teóricas de los modelos de van de Hulst y Keller. La razón es que las partículas de TiO_2 no son esféricas, son birrefringentes y tienen una gran polidispersidad. Sin embargo, podemos aún desarrollar una prueba importante en la corrección de los valores obtenidos para la parte imaginaria $Im(n_{eff})$ para las suspensiones de TiO_2 si comparamos los valores obtenidos anteriormente con valores obtenidos de mediciones de extinción de un haz láser atravesando una cubeta de caras paralelas conteniendo una suspensión de TiO_2 . Puesto que las mediciones de extinción pueden llevarse a cabo únicamente en suspensiones muy diluidas, comparamos la tasa de cambio de $Im(n_{eff})$ con el incremento en la concentración de las partículas. Del ajuste del modelo a los perfiles de intensidad angular obtuvimos:

$$\left. \frac{\text{Im}\{n_{\text{eff}}\}}{f} \right|_{\text{Abbe-type}} = 0.74 \pm 15\%,$$

Mientras que de las mediciones de extinción obtuvimos

$$\left. \frac{\text{Im}\{n_{\text{eff}}\}}{f} \right|_{\text{extinción}} = 0.71 \pm 5\%.$$

Podemos ver que ambos valores están bastante bien en concordancia, indicando que los valores obtenidos con el refractómetro aquí propuesto son útiles dentro de la incertidumbre experimental.

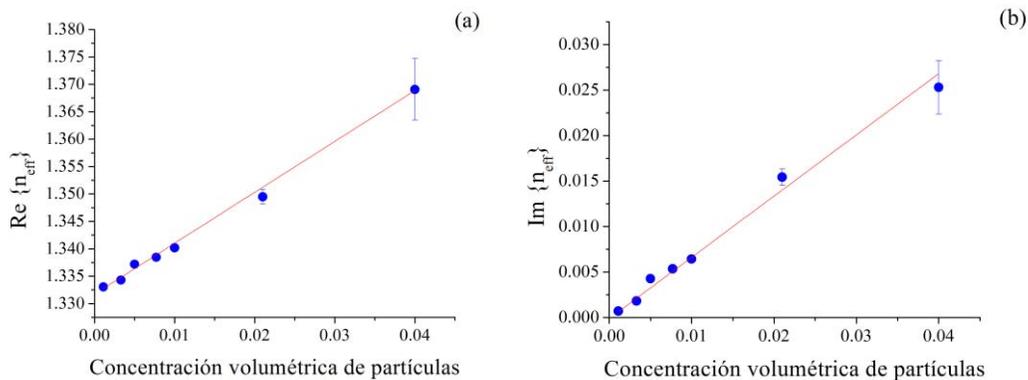


Figura 45. Gráficas de la parte real $\text{Re}\{n_{\text{eff}}\}$ e imaginaria $\text{Im}\{n_{\text{eff}}\}$ versus la concentración de partículas para las suspensiones de partículas de TiO_2 . Aquí otra vez, la incertidumbre fue tomada de la dispersión angular de los datos como función del ángulo de incidencia del haz láser

V.3. Valores de la constante de atenuación de los campos de excitación.

Bajo el ajuste del modelo teórico a los perfiles experimentales, en adición a obtener el IR efectivo, los valores para la constante de atenuación μ_z en la ecuación (79) también son obtenidos. Algunos valores representativos de μ_z obtenidos del ajuste del modelo a los datos experimentales para concentraciones de volumen de 4.2% y 20.9% para PMMA y de 0.33% y 1% para suspensiones de TiO_2 se muestran en la segunda columna de la Tabla 1.

Comparamos los valores de μ_z dados en la Tabla 2 con la constante de decaimiento de la onda coherente dentro del medio turbio. Asumiendo una onda plana incidente a un ángulo

θ_i desde el lado del prisma, la onda coherente transmitida en el medio turbio tiene un vector de onda complejo con una componente z compleja, y su parte imaginaria está dada por

$$k_z^{coh} = 2 \operatorname{Im} \left\{ k_0 \sqrt{n_{eff}^2 - n_p^2 \sin^2 \theta_i} \right\}. \quad (112)$$

Evaluando la última expresión para ángulos de incidencia considerados en la Tabla 2 y asumiendo que n_{eff} está dado por el IR efectivo de van de Hulst dado en la ecuación (30), obtenemos los valores mostrados en la segunda columna de la Tabla 2. Podemos ver que los valores de μ_z son más grandes por alrededor de un orden de magnitud que los valores obtenidos de la ecuación (80). El parámetro de decaimiento μ_z en el modelo teórico es un parámetro empírico que nos indica cual rápido las ondas efectivas que excitan el esparcimiento de las partículas embebidas en el medio efectivo de IR n_{eff} decaen. Los valores reportados en la Tabla 2 pueden ser usados como una futura guía para intentar derivar de primeros principios el modelo teórico propuesto en [69].

Tabla 2. Valores de μ_z del mejor ajuste del modelo teórico en la Figura 37 y Figura 38 y la constante de decaimiento de la onda coherente

PMMA		μ_z (nm ⁻¹)	Constante de decaimiento de la onda coherente (nm ⁻¹)
f = 4.2%	$\theta_i = 5^\circ$	1.36e-4	2.26e-5
	$\theta_i = 40^\circ$	2.87e-4	3.28e-5
f = 20.9%	$\theta_i = 10^\circ$	6.56e-4	4.62e-5
	$\theta_i = 40^\circ$	9.02e-4	4.47e-5
TiO2			
f = 0.33 %	$\theta_i = 5^\circ$	1.33e-4	3.72e-5
	$\theta_i = 35^\circ$	1.98e-4	4.88e-5
f = 1 %	$\theta_i = 5^\circ$	2.31e-4	1.3e-4
	$\theta_i = 40^\circ$	5.39e-4	1.9 e-4

V.4. Usando el punto de inflexión para determinar la parte real del IR efectivo.

Cuando la parte imaginaria del IR efectivo es pequeña los perfiles de intensidad angular decaen bruscamente a cero dentro de un rango angular pequeño. Claramente existe un punto de inflexión en el perfil de intensidad justo antes de que el perfil de intensidad alcance el cero. Aunque estrictamente hablando, cuando el IR es complejo no existe un ángulo crítico, pero dentro de algunos límites, el punto de inflexión puede ser considerado como el equivalente del ángulo crítico.

Para una parte imaginaria no tan grande del IR efectivo, podemos usar la ley de Snell para determinar la parte real del IR efectivo localizando el punto de inflexión θ_M . Esto es, nosotros podemos usar

$$\text{Re}(n_{eff}) = n_p \sin \theta_M. \quad (113)$$

Comparamos los valores obtenidos con la ecuación (113) con aquellos obtenidos del ajuste del modelo teórico para todos los perfiles experimentales obtenidos para las suspensiones de PMMA y encontramos que son iguales dentro de la incertidumbre experimental. Sin embargo, cuando la parte imaginaria no es lo suficientemente pequeña, el punto de inflexión no reproduce adecuadamente la parte real del IR efectivo.

En resumen, para una parte imaginaria suficientemente grande del IR efectivo no existe un punto de inflexión, pero a partir del perfil de intensidad al cual uno puede ajustar el modelo teórico se puede obtener el IR efectivo.

Podemos usar el modelo teórico dado en la ecuación (111) para decidir cuando uno puede usar el punto de inflexión para determinar adecuadamente la parte real del IR efectivo. En la Figura 46 dibujamos la derivada angular de los perfiles de intensidad predichos por la ecuación (111) para una muestra con $\text{Re}(n_{eff}) = 1.37$ e incrementando el valor de $\text{Im}(n_{eff})$. Asumiremos que el IR del prisma es de 1.515 y supondremos que el valor de μ_z es 10 veces el valor dado por la ecuación (80). Podemos apreciar en la gráfica que el punto de inflexión es básicamente el mismo ángulo observado hasta una parte imaginaria $\text{Im}(n_{eff}) = 0.001$. En estos casos usando la ecuación (81) debería dar un valor exacto de la parte real del IR efectivo en al menos la tercera cifra decimal. Para la curva con

$\text{Im}(n_{\text{eff}}) = 0.01$ el error en el valor obtenido de $\text{Re}(n_{\text{eff}})$ es +0.003. Finalmente, podemos apreciar en la Figura 46 que para valores de $\text{Im}(n_{\text{eff}})$ más grandes que 0.02 no existe punto de inflexión, y así únicamente por ajustar el modelo teórico será posible obtener el valor de $\text{Re}(n_{\text{eff}})$.

V.5. Comentarios finales

El modelo desarrollado ajusta bastante bien los perfiles angulares de intensidad experimentales. Los valores de la parte real e imaginaria del IR efectivo obtenido del ajuste del modelo muestran dependencia con el ángulo de incidencia del láser debido a las limitaciones del modelo. Después de analizar y corregir los valores obtenidos para las partículas de PMMA, encontramos que los valores obtenidos empatan con lo predicho por el modelo de Keller hasta un 15% de concentración en volumen. Una de las ventajas de medir la parte real del IR efectivo es claramente revelada por nuestros resultados. La parte imaginaria del IR llega a ser insensible a variaciones en la fracción de volumen de las partículas a valores moderados de la fracción de llenado, mientras que la parte real permanece sensible a valores mucho más altos de la fracción volumétrica de las partículas. Este resultado ilustra muy bien los prospectos de aplicación de una refractometría validada en medios turbios.

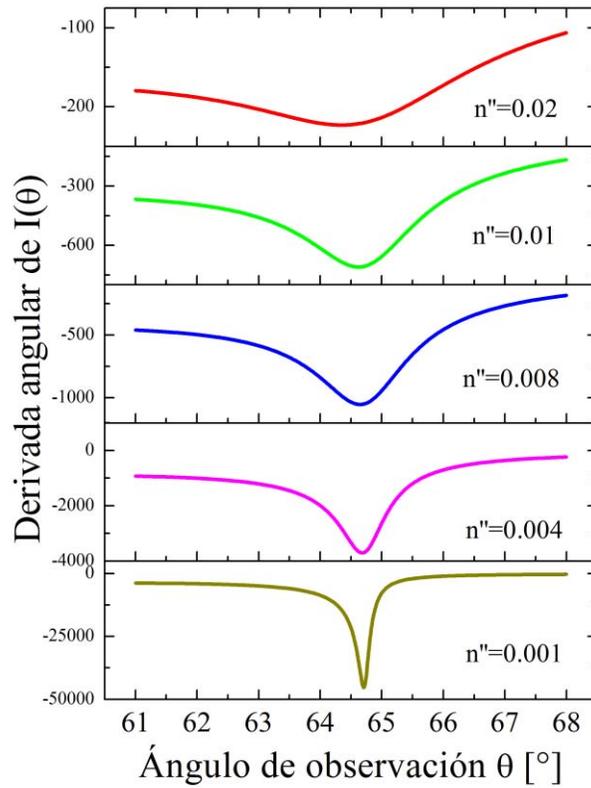


Figura 46. Gráficas de la derivada angular de los perfiles de intensidad predichos por el modelo teórico en la ecuación (79) para $\text{Re}\{n_{\text{eff}}\} = 1.37$ y variando los valores de $\text{Im}\{n_{\text{eff}}\}$. Asumimos que el IR del prisma es de 1.515

Capítulo VI

APLICACIONES

VI. APLICACIONES

En este capítulo presentamos dos ejemplos de sistemas en los cuales es interesante medir el índice de refracción efectivo. En la primera aplicación medimos el índice de refracción de la sangre humana, donde presentaremos resultados preliminares para la sangre mostrando la fiabilidad de tales mediciones e indicando de que forma los eritrocitos modifican el IR de la sangre. La siguiente aplicación que analizamos y proponemos es el monitoreo en el cambio del tamaño de partículas de una polimerización en emulsión, donde estableceremos su viabilidad para monitorear el proceso en tiempo real.

VI.1. *Medición de sangre*

La sangre es el fluido más importante del cuerpo humano. Su análisis es importante para diagnóstico médico, debido a que provee información sobre la salud del paciente [75]. Las mediciones directas del índice de refracción de la sangre han sido un gran reto, y los resultados no han sido claros. Los métodos de medición optoelectrónicos han ganado popularidad en aplicaciones de medicina debido a la velocidad de la medición y su potencial bajo costo. Sin embargo, el análisis óptico de la sangre es difícil debido a su naturaleza. La sangre puede ser considerada como un coloide puesto que éste puede ser tratado como un fluido homogéneo teniendo partículas embebidas. Éste consiste de plasma con un gran número de células rojas suspendidas. El plasma de la sangre contiene casi el 90% de agua y 10% de proteínas [76]. Las células rojas consisten primariamente de eritrocitos [77], pero hay otras células en menor cantidad. Los eritrocitos tienen dimensiones geométricas típicas de alrededor de $2.2\ \mu\text{m}$ y $8.2\ \mu\text{m}$ en su semi-eje menor y mayor respectivamente [77]. Los eritrocitos también se les suele referir como células rojas de la sangre. El hematocrito es el porcentaje en volumen de células rojas en la sangre.

El índice de refracción efectivo asociado con la sangre depende del tamaño, forma e IR de las células rojas así como de su concentración. De esta forma, la medición del índice de refracción de la sangre puede ser usado para caracterizar el hematocrito de la sangre. La parte real del IR efectivo describe el retraso en fase de la luz que viaja a través de la sangre, mientras que la parte imaginaria está asociada con cuanta luz se esparce o absorbe por la sangre.

Los tejidos biológicos son medios ópticamente inhomogéneos que absorben luz, y cuyo índice de refracción es más alto que el del aire. Este es el responsable de reflexión parcial de la radiación en la interface tejido-aire, mientras que el resto de radiación penetra el tejido. El múltiple esparcimiento y la absorción son responsables del ensanchamiento del haz láser que incide y eventualmente decae conforme éste viaja a través del tejido, mientras que el esparcimiento en el bulto es la mayor causa de dispersión de una gran fracción de la radiación en la dirección contraria a la de incidencia. Por lo tanto, la propagación de luz dentro de un tejido depende de las propiedades de esparcimiento y absorción de sus componentes: células, organelos celulares, y varias estructuras fibrosas [77]. El tamaño, forma y densidad de esas estructuras así como sus índices de refracción relativos entre sus componentes y la radiación de la luz incidente juegan un papel muy importante en la propagación de la luz en el tejido. La medición de IR efectivo en los tejidos y sus componentes constituyentes, en especial la sangre, es un importante foco de interés en la óptica de tejido debido a que el índice de refracción determina la reflexión y refracción de luz en la interface entre el medio con un IR conocido y el tejido; este también está fuertemente influenciado por la propagación de la luz y la distribución de ésta dentro del tejido, ya que define la velocidad de la luz en el tejido, y caracteriza la absorción y el esparcimiento de la luz. El índice de refracción de la sangre ha sido investigado por diferentes técnicas (ver la referencia [75] y referencias ahí dentro). En esta sección exploramos la medición del IR efectivo de la sangre humana por luz difusa retro-esparcida cerca del ángulo crítico. El sistema de medición es el establecido en el capítulo IV de esta tesis, utilizando el arreglo experimental de la Figura 33.

VI.1.1.Resultados experimentales

Preparamos dos muestras de sangre humana de alrededor de 5 ml. Las muestras fueron tomadas de dos voluntarios jóvenes con parámetros de la sangre de pacientes sanos. El objetivo de nuestro estudio es investigar la posibilidad de medir y diferenciar entre dos tipos de sangre de dos sujetos diferentes al medir su índice de refracción efectivo. También investigamos los cambios en el índice de refracción efectivo de diluciones de sangre en solución salina.

En la Figura 47, se muestran los perfiles de intensidad angular obtenidos de dos muestras de sangre a una longitud de onda de 635 nm. Las curvas rojas corresponden a una misma persona (sujeto 1) y las curvas negras corresponden a otra persona (sujeto 2). La curva verde es la curva de reflectancia en la interface agua-prisma de medición. Para cada

muestra de sangre, tres perfiles angulares de intensidad fueron medidos. Cada perfil corresponde a un ángulo de incidencia del láser de 0°, 5° y 10° en el arreglo experimental. Los tres perfiles angulares de mayor intensidad corresponden a la sangre. Los tres perfiles de más baja intensidad corresponden a diluciones de sangre en una relación de 1:192 en solución salina. El análisis de los datos experimentales se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3. Parte real del IR efectivo medido de dos muestras de sangre y sus diluciones

	Real(n_{eff})
Sangre del sujeto 1	1.3436±0.0005
Sangre del sujeto 2	1.3448±0.0004
Dilución del sujeto 1	1.3315±0.0001
Dilución del sujeto 2	1.3312±0.0006

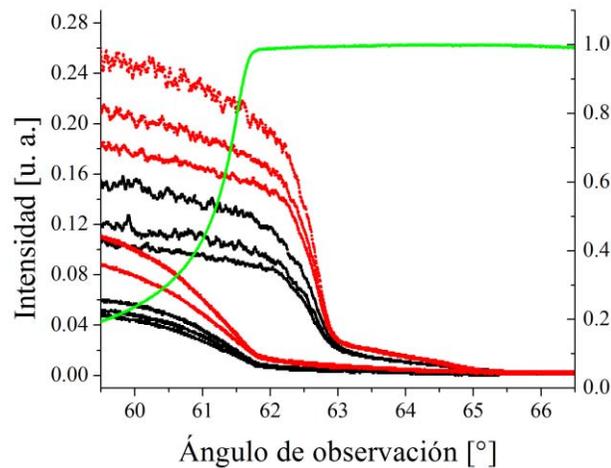


Figura 47. Perfil de intensidad angular tomado de dos muestras diferentes de sangre (Curvas rojas y negras respectivamente) de dos sujetos sanos a diferentes ángulos de incidencia (0°, 5° y 10°) con un láser de 635 nm. Las curvas más ruidosas (arriba) son para mediciones en sangre pura y las curvas más suaves (abajo) son para diluciones de sangre en una solución salina (1:192). Una curva de reflectividad versus el ángulo de incidencia del agua (curva verde) se muestra como referencia

Los resultados de la Tabla 3 muestran una diferencia en la parte real del índice de refracción efectivo medido para cada sujeto. Esta diferencia se debe a las características específicas de la sangre de cada persona. Los resultados son similares a aquellos reportados en otros trabajos [75], [77]. Tomamos una porción de la sangre y la centrifugamos. Separamos el plasma de la sangre y medimos su índice de refracción en un refractómetro comercial. Obtuvimos IR-plasma = 1.3500 ± 0.0005. También medimos el IR de la solución salina que usamos para las diluciones, obteniendo IR-sol.salina=1.3340 ± 0.0002. El índice de refracción de los eritrocitos en la literatura suele ser dado como 1.406 [78], [79]. El IR del plasma de la sangre tanto como el de la solución salina son mayores que el IR de las diluciones de sangre, indicando que el hematocrito contribuye negativamente al IR efectivo.

Subsecuentemente, preparamos una tercer muestra de otro sujeto, y medimos el índice de refracción de la sangre entera, y de diluciones salinas con sangre en las siguientes proporciones, 75%, 50%, 25%, 12.5% y 8.33% de sangre en solución salina. Los resultados se muestran en la Figura 48.

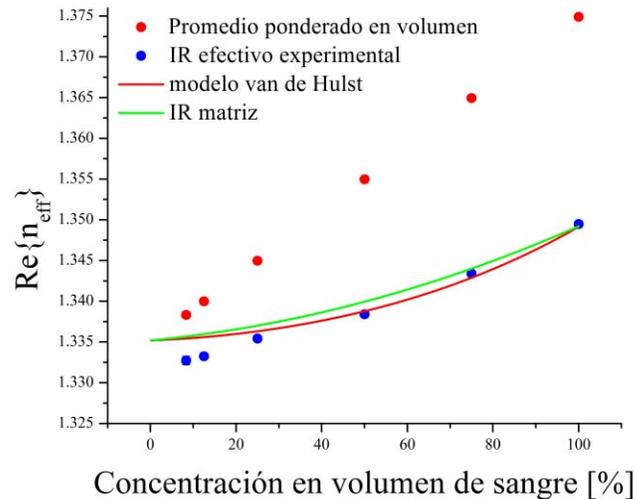


Figura 48. Comparación del IR efectivo experimental medido en sangre y diluciones de sangre en solución salina con lo predicho por el modelo de van de Hulst suponiendo a los eritrocitos como esferas perfectas

Conforme diluimos la sangre en solución salina, también modificamos el índice de refracción de la matriz. Para obtener el índice de refracción efectivo de cada solución, el índice de refracción del medio matriz en las soluciones de sangre fueron calculados como un promedio ponderado en volumen de los índices de refracción del plasma y la solución salina. La curva en color verde de la Figura 48 muestra la variación del IR de la matriz para diferentes diluciones de la sangre. En este caso es apropiado este promedio pues tenemos dos sustancias homogéneas transparentes en las cuales dicha aproximación molecular es adecuada.

Si se usase un promedio ponderado en volumen para calcular la contribución de los eritrocitos al IR efectivo del coloide resultará en errores importantes, como se muestra con los puntos rojos de la Figura 48, sobreestimando el índice de refracción. Es por ello la importancia de analizar este tipo de sistemas.

Usando los valores obtenidos para la matriz, el IR efectivo para las diferentes diluciones de sangre fueron determinados para una longitud de onda de 635 nm. Un cálculo teórico para el índice de refracción efectivo de la sangre usando la fórmula de van de Hulst y asumiendo

células esféricas ($a= 4 \mu\text{m}$, $\lambda=635 \text{ nm}$) predice una contribución negativa de las células rojas al índice de refracción efectivo mostrado con la curva continua en color rojo de la Figura 48. Si el mismo cálculo se desarrolla con células elipsoidales, la contribución de las células rojas al IR es negativo si están orientadas de tal forma que la luz las atraviese a lo largo de su semieje mayor [80]. Creemos que este es el caso de nuestros experimentos.

Intentamos medir la parte imaginaria tanto de la sangre como de sus diluciones, pero la medición no arrojó datos confiables, debido a la dificultad para llevarla a cabo. Los datos fueron dominados por ruido además de mostrar variaciones extremas en la medición, debido probablemente a la agitación de la muestra. Este problema sigue abierto y demostrando que es difícil medir la parte imaginaria del IR efectivo para muestras muy turbias.

Hasta el momento la conclusión más importante es que bajo las circunstancias de nuestros experimentos la contribución de los eritrocitos a la parte real del índice de refracción efectivo de la sangre es muy pequeña, y puede ser despreciable a ciertas longitudes de onda. Por lo tanto es posible medir el IR del plasma directamente en la sangre a pesar de tener concentraciones de 40-45% en volumen de eritrocitos. Este resultado es nuevo y pensamos que podría ser de utilidad para el diagnóstico de sangre.

Un análisis y una discusión más en profundidad requiere de mayor investigación, los resultados mostrados aquí son solo una indicación de la posibilidad de medir el IR efectivo con la nueva metodología propuesta.

VI.2. *Medición del tamaño de partículas en la polimerización en emulsión*

Hasta donde sabemos no se han desarrollado métodos para caracterizar y obtener el tamaño de las partículas en un reactor de polimerización de emulsión *on-line*; en la actualidad solo es posible medir el tamaño de partícula al final de la producción de un lote de látex. El refractómetro por reflexión difusa podría ser utilizado para medir el tamaño de las partículas en tiempo real. Aquí, una combinación de la inversión de un modelo y la refracción de la luz difusa pueden ser usados para determinar el tamaño de las partículas de polímero típicos en la operación de un reactor de polimerización en emulsión. En esta sección vamos a analizar la factibilidad de medir el tamaño de partícula. Los resultados

podrían demostrar la aplicabilidad de la refractometría difusa para el análisis de tamaño de partícula *in-situ* en reactores de polimerización en emulsión.

El tamaño de partícula en un reactor de polimerización en emulsión tiene un efecto directo en la calidad del producto. Mediciones *in-situ* del tamaño de partícula mejoran la calidad de los modelos del proceso, los cuales tendrán un subsecuente efecto en mejorar la optimización y el control de los reactores de polimerización en emulsión. Existen técnicas que tienen limitaciones significativas. En particular, muchos métodos tienen grandes tiempos de retraso antes de que la medición del tamaño esté disponible. Esos retrasos pueden ser el resultado de la preparación de la muestra o de la medición por sí misma.

Existe una fuerte ventaja para monitorear el tamaño de las partículas *on-line*, ambos en términos de proveer más datos para modelar el proceso, pero también para habilitar la optimización *on-line* y retroalimentación en el control del proceso. A lo largo de los años, muchos analizadores de tamaños de partículas han estado disponibles. El Coulter-counter [81] cuenta las partículas electrónicamente conforme la suspensión pasa a través de un orificio. Los contadores Coulter tienen pequeños orificios de flujo que son propensos a la obstrucción y a ruido de fondo.

Dynamic light scattering es una aproximación para sensar el tamaño de partículas comúnmente usado en laboratorios de investigación. Un haz láser es dirigido a través de una celda con la muestra y la luz esparcida es colectada. Existen equipos comerciales como el Malvern que utilizan este principio y que dan mediciones útiles para suspensiones con una muy baja densidad de partículas [82]. Usualmente las suspensiones densas de látex pueden ser medidos con un muestreo automatizado y diluyendo la muestra, pero puede ser difícil obtener una muestra representativa de tales sistemas. La técnica de *dynamic light scattering* es por mucho la más utilizada para medir el tamaño de partículas de polímero [83], [84].

La técnica que hemos desarrollado en esta tesis nos permite medir el índice de refracción efectivo de un coloide aunque sea altamente turbio. Claramente el IR efectivo dependerá de las propiedades físicas de las partículas coloidales, y por lo tanto, su correcta medición puede ser usada para caracterizar las partículas coloidales. Este es uno de los intereses prácticos para entender y usar el índice de refracción efectivo de coloides turbios. Como ya hemos visto, todas las técnicas usadas a la fecha están limitadas de una forma u otra. Las técnicas de turbidimetría son atractivas desde un punto de vista práctico porque la instrumentación y la metodología experimental son menos complicadas que otras técnicas

y que pueden ser usadas para coloides más densos. La principal limitación de las técnicas como *dynamic light scattering* por ejemplo, es que uno necesita conocer con buena precisión el índice de refracción de las partículas en orden a estimar correctamente el tamaño de la partícula, y es particularmente crítico cuando las partículas son pequeñas comparadas con la longitud de onda. Usualmente las técnicas establecidas para medir el tamaño de partícula miden solo la parte imaginaria del IR y no así su parte real lo cual limita su capacidad de medición.

Como ya hemos demostrado, la medición de la parte real del índice de refracción efectivo es un parámetro que podemos medir a altas concentraciones en medios muy turbios, por la refracción de luz difusa, por lo que contamos con una nueva técnica para implementar en sistemas de medición en tiempo real. La medición del tamaño de partículas en sistemas *on-line* sigue siendo de gran interés por las posibles aplicaciones industriales, y es un tema que de nuestro conocimiento se ha dejado a un lado, no por falta de interés sino por la escasez en métodos fáciles de implementar. Aquí exploraremos la posibilidad de desarrollar una propuesta para determinar el tamaño de partícula al medir el índice de refracción efectivo, para su futura aplicación.

VI.2.1. Polimerización en emulsión

Los métodos principales de polimerización son la polimerización en bloque, en disolución y en emulsión. Cada uno de los métodos tiene sus ventajas y sus inconvenientes. Por el interés de aplicabilidad nos enfocaremos en la obtención de la polimerización en emulsión, para una descripción más a fondo de todas las técnicas se puede consultar en la siguiente referencia [85].

Muchos monómeros pueden ser polimerizados por polimerización en emulsión. Esta técnica es ampliamente usada para la producción de un gran número de plásticos comerciales y elastómeros. En la polimerización en emulsión hay algunos ingredientes clave:

- 1) El monómero deberá ser insoluble en agua y polimerizable por radicales libres.
- 2) Se cuenta con un iniciador soluble en agua
- 3) Agua
- 4) Surfactante

En términos generales, el proceso de polimerización inicia al mezclar el surfactante en agua y a altas concentraciones se forman micelas. Posteriormente se adiciona el monómero el

cual queda en emulsión en gotas de tamaños grandes. Se agrega el iniciador comenzando el proceso de polimerización. Usualmente se reconocen tres etapas de la polimerización en emulsión.

La etapa I empieza cuando el monómero se difunde a una micela vacía desde las gotas de monómero. Con la adición del iniciador se generan radicales libres el cual uno de ellos ingresa en la micela y comienza el proceso de polimerización. La polimerización iniciada en las micelas se convierte en partículas de polímero.

La etapa II se establece cuando no hay más surfactante disponible para generar nuevas partículas. El monómero se difunde dentro de un número constante de partículas para mantener un equilibrio con las partículas. Las gotas de monómero disminuyen su tamaño y eventualmente son consumidas. Un equilibrio entre la tensión inter-facial dentro de la micela y la dilución de monómero/polímero permite tener una fracción de volumen constante.

La etapa III se reconoce cuando todo el monómero ha pasado a las partículas y por lo tanto las gotas de monómero han desaparecido. El tamaño de partícula es constante alcanzando una tasa de conversión del monómero a polímero del 90 al 100% [85].

Viabilidad de medición

A continuación analizaremos la viabilidad de obtener el tamaño de partícula a partir de la medición del índice de refracción efectivo.

Vamos a suponer que el número de gotas de monómero en cada mililitro es ρ_g (densidad en número) y que tiene asociado un tamaño de gota con un radio a_g . De la misma forma supondremos que el número de partículas de polímero en cada mililitro es ρ_p con un radio a_p . También consideremos que la fracción de monómero es constante en todo el proceso con un valor aproximado de $f_T = 55\%$. La relación entre el número de partículas y la densidad en número está dada por $f = \rho V$ donde V es el volumen de una partícula.

La fracción total de monómero es la suma del monómero en las gotas y el monómero en las partículas (polímero)

$$f_T = f_g + f_p = \rho_g \frac{4\pi}{3} a_g^3 + \rho_p \frac{4\pi}{3} a_p^3 \quad (114)$$

De la relación anterior podemos obtener el radio de las gotas de monómero como función del tamaño de las partículas generadas en el proceso de polimerización,

$$a_g = \sqrt[3]{\frac{f_T - \rho_p \frac{4\pi}{3} a_p^3}{\rho_g \frac{4\pi}{3}}} = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \frac{f_T - \rho_p}{\rho_g} a_p^3} \quad (115)$$

El índice de refracción efectivo está dado por la fórmula de van de Hulst donde existe una contribución de las gotas de polímero y otra de las partículas de polímero

$$n_{eff} = n_{H_2O} \left(1 + i \frac{3f_g}{2} \frac{S_{ag}(0)}{(k_0 n_{H_2O} a_g)^3} + i \frac{3f_p}{2} \frac{S_{ap}(0)}{(k_0 n_{H_2O} a_p)^3} \right) \quad (116)$$

Donde

$$f_g = \rho_g \frac{4\pi}{3} a_g^3 \text{ y } a_g \text{ es estimada con la ecuación (115).}$$

$$f_p = \rho_p \frac{4\pi}{3} a_p^3 \text{ y } a_p \text{ en nuestro análisis supondremos que varía linealmente.}$$

También supondremos que el número de gotas como el de partículas es constante a lo largo del proceso. Para este ejemplo específico supondremos que el tamaño de partícula final del proceso es de 250 nm

$$a_{p,max} = 250 \text{ nm}$$

Y que el tamaño inicial de las gotas de monómero es de 100 μm .

$$a_g(t=0) = 100 \mu\text{m}$$

De esta forma, conociendo la fracción de volumen podemos estimar el número de partículas por unidad de volumen

$$0.55 = \rho_p \frac{4\pi}{3} a_p^3 \Big|_{a_{p,max}=250\text{nm}} \rightarrow \rho_p = 0.55 \frac{3}{4\pi} \frac{1}{a_p^3} = 8.40 \times 10^{12} \frac{\text{part}}{\text{cm}^3}$$

$$0.55 = \rho_g \frac{4\pi}{3} a_g^3 \Big|_{t=0, a_g=100\mu\text{m}} \rightarrow \rho_g = 0.55 \frac{3}{4\pi} \frac{1}{a_g^3} = 1.31 \times 10^5 \frac{\text{part}}{\text{cm}^3}$$

Graficando la ecuación (116) como función del tamaño de partícula de polímero podemos obtener resultados interesantes. Aquí hacemos hincapié que lo que se controla en la práctica es el número de partículas por unidad de volumen y no el radio final. Pero como demostramos en el análisis estos dos parámetros en este tipo de reacción de polimerización en emulsión están relacionados y especificar uno es equivalente a especificar el otro.

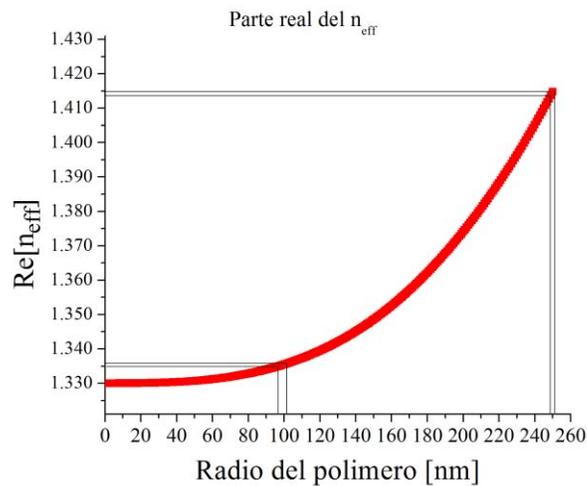


Figura 49. Variación del IR efectivo al cambiar el radio de la partícula en formación durante un proceso de polimerización en emulsión

En la Figura 49 podemos ver como varía el IR efectivo conforme se van creciendo las partículas de polímero en la polimerización en emulsión. Cuando el radio de la partícula está por debajo de 60 nm nos es imposible monitorear variaciones del tamaño a partir de la parte real del IR efectivo únicamente. Asumiendo que la resolución en la medición de la parte real del IR efectivo es de 1×10^3 en el refractómetro desarrollado en este trabajo, podemos determinar que para tamaños pequeños (alrededor de 80nm y 140 nm) la resolución alcanzada por nuestra medición es de alrededor de 5 nm. Conforme se incrementa el tamaño de la partícula de polímero, la precisión alcanzada en la medición se incrementa, pudiendo tener una precisión de alrededor de 1 nm cuando el tamaño de la partícula está por arriba de los 200 nm.

Continuando con el análisis, simulamos el comportamiento de la parte real del IR efectivo al mantener todos los parámetros establecidos en los párrafos anteriores ($f_t = 55\%$, $a_{g\text{-monómero}} = 100 \mu\text{m}$, $\lambda = 635 \text{ nm}$) pero únicamente cambiando el tamaño de la partícula final de polímero que se desea alcanzar para $a_p = 60 \text{ nm}$, 250 nm , $1 \mu\text{m}$ y $2.4 \mu\text{m}$. La Figura 50 muestra las gráficas obtenidas.

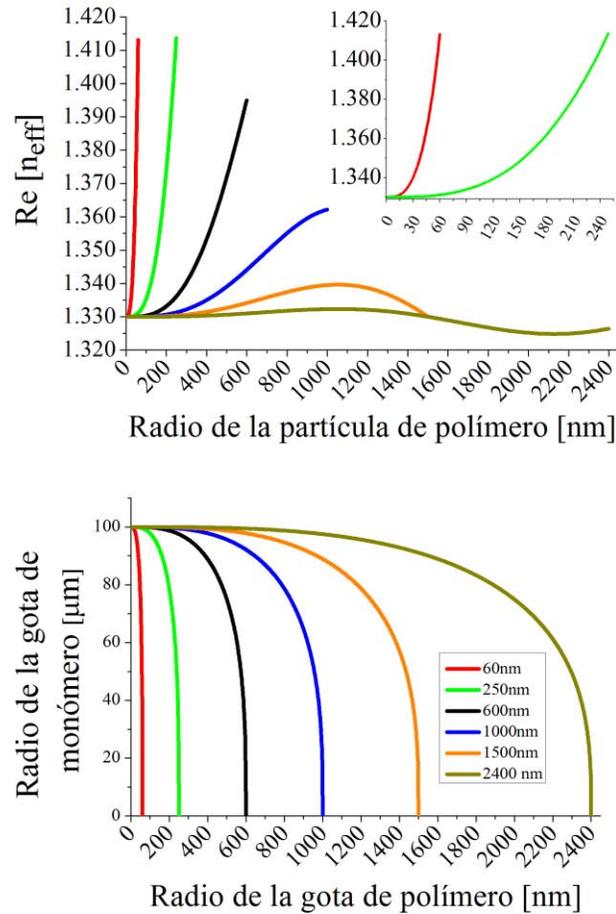


Figura 50. (Arriba), Comportamiento del IR efectivo (parte real) al variar el tamaño de partícula de polímero. En el recuadro se muestra un zoom de la gráfica hasta 240 nm. (Abajo) Relación del tamaño de la gota de monómero al cambio en el tamaño de la partícula de polímero para diferentes tamaños de polímero

En la Figura 50a podemos observar el comportamiento de la parte real del IR efectivo al variar el tamaño final de las partículas de polímero en un proceso de polimerización en emulsión. Para tamaños de partícula del orden de 250 nm hacia abajo, la contribución a la parte real del IR efectivo es pequeña. Conforme el tamaño de partícula final en el proceso de polimerización se incrementa, la contribución a la parte real del IR efectivo, por parte de las partículas, se incrementa, como lo muestra la curva de color negro y azul correspondiente a un tamaño final de 600nm y 1 μm respectivamente; eventualmente, la contribución puede llegar a ser negativa como se observa para las curvas realizadas con un tamaño de partícula de 1.5 μm y 2.4 μm (color naranja y verde oscuro, respectivamente). De esta forma, al establecer la densidad en número del proceso de polimerización en emulsión (parámetro controlado) y medir el IR efectivo, podemos obtener a priori el tamaño de partícula en un proceso de crecimiento en la polimerización por emulsión.

Finalmente, la gráfica de abajo de la Figura 50b se muestra la evolución del tamaño de las partículas de polímero y la gota de monómero. Cuando el proceso de polimerización inicia, el tamaño de la gota de monómero es máxima y conforme avanza la polimerización el tamaño de la partícula de polímero incrementa su tamaño, de tal forma que al finalizar la reacción todo el monómero ha pasado de las gotas a formar el polímero.

Como conclusión podemos remarcar que el refractómetro por reflexión difusa es capaz de monitorear la parte real del IR efectivo, permitiendo medir coloides muy turbios tales como el látex, y en el caso específico, la generación de partículas en un proceso de polimerización en emulsión. Las estimaciones realizadas en esta sección junto con la funcionalidad y resolución del refractómetro por reflexión difusa vislumbran la posibilidad de medir en tiempo real el proceso de polimerización en emulsión, siendo interesante poder ponerlo a prueba.

Capítulo VII

RESUMEN Y CONCLUSIONES

VII. RESUMEN Y CONCLUSIONES

En este trabajo estudiamos la propagación de la luz en suspensiones coloidales turbias a concentraciones altas de partículas y como medir sus propiedades ópticas. Se definieron los parámetros útiles para entender la interacción de la luz con la materia, los cuales son denominados coeficiente de esparcimiento, coeficiente de esparcimiento reducido, coeficiente de absorción y coeficiente de extinción. Establecimos que en mediciones habituales es más práctico medir el índice de refracción de un sistema que medir la extinción o atenuación que es lo que comúnmente se mide.

Analizamos la técnica denominada como absorbedor añadido propuesta por Zaccanti en el año 2003, la cual nos permite medir el coeficiente de extinción como función de la fracción de llenado, así como los coeficientes de esparcimiento reducido y coeficiente de absorción. Una de las contribuciones de este trabajo es que ampliamos el sistemas de medición para hacerlo espectroscópico, pudiendo medir en toda la región del espectro visible, al menos para las partículas de PMMA. También logramos medir por ésta técnica suspensiones turbias de partículas de TiO_2 a concentraciones relativamente grandes, reportando resultados que hasta la fecha no se han observado en la literatura especializada. Encontramos que el comportamiento tanto del coeficiente de extinción así como el de esparcimiento reducido se incrementa con la concentración de partículas, dicho comportamiento ha sido reportado por muchos autores en la literatura, aunque también logramos observar que las mediciones muestran que estos dos coeficientes alcanzarán un máximo y eventualmente comenzarán a disminuir al seguir incrementando la concentración, en el caso de las partículas de látex. Curiosamente en el caso de las partículas de TiO_2 no se alcanza a ver este máximo, cosa que fue inesperada. El coeficiente de extinción está relacionado con la parte imaginaria del índice de refracción efectivo del material, lo que nos muestra que eventualmente la medición de estos parámetros perderán sensibilidad no solo a la concentración de partículas, si no al cambio de otros parámetros como pueden ser el tamaño de partícula, el índice de refracción de los elementos que componen el sistema, entre otros. Analizar estos sistemas nos ha demostrado las limitantes de la técnica.

Una forma común de determinar la parte real del índice de refracción de una sustancia es por medio del refractómetro de Abbe. Este refractómetro depende de la transmisión de la luz cerca del ángulo crítico en la interface entre la sustancia bajo estudio y un prisma de

vidrio de índice de refracción mayor. Sin embargo, es difícil medir en medios turbios, pues la extinción de la luz atenúa la cantidad de energía que llega al prisma de medición en el refractómetro de Abbe, resultando en falsas lecturas. De esta forma estudiamos como la medición de suspensiones absorbentes puede afectar la medición en el refractómetro de Abbe tradicional. Implementando un arreglo similar al refractómetro de Abbe y midiendo muestras de agua con pequeñas cantidades de tinta china, obtenemos perfiles angulares de intensidad de luz, que al analizar nos mostraron que es posible recuperar la parte real del índice de refracción bajo ciertas condiciones. Encontramos que el punto de inflexión de las curvas, asociado a la parte real del índice de refracción, permanece básicamente igual para pequeñas cantidades de absorción hasta cierto umbral de la parte imaginaria (asociada a la absorción de la muestra), dependiendo evidentemente del grosor de la muestra, pero después de este valor, el punto de inflexión decrece rápidamente. Para un espesor fijo de la muestra y una absorción grande, el punto de inflexión dependerá notablemente de la parte imaginaria, entonces podemos ajustar el modelo óptico derivado en la ecuación (75) a los perfiles experimentales y extraer el índice de refracción complejo de la muestra. Los resultados de este estudio fueron reportados en el siguiente artículo de revista: *“Understanding the performance of Abbe-type refractometers with optically absorbing fluids”*, H. Contreras-Tello et al, 2014. Meas. Sci. Technol. **25** 075201.

Los dos métodos descritos anteriormente muestran las limitantes de implementar estas técnicas al estudio de coloides turbios. Por un lado, la medición de la extinción de un sistema nos indica que eventualmente perderemos sensibilidad en un sistema de medición a la concentración de partículas así como a otros parámetros, necesitando caracterizar el sistema, en esta caso, con la parte real del índice de refracción efectivo, como se comentara más adelante. Por el otro lado demostramos que en un refractómetro de Abbe debemos tener cuidado con la extinción de un sistema, pues generalmente es usado sin tener en cuenta las limitaciones de los instrumentos.

Se obtuvieron perfiles de intensidad angular de luz difusamente reflejada alrededor del ángulo crítico para suspensiones de partículas de PMMA y TiO_2 de diferentes concentraciones en volumen. Nosotros ajustamos un modelo recientemente derivado para los perfiles de intensidad-angular y obtuvimos la parte real e imaginaria del IR efectivo de las suspensiones de partículas. El modelo de la ecuación (97) ajusta bastante bien todos los perfiles angulares de intensidad experimentales. El modelo obtenido fue reportado en:

“Optical model enabling the use of Abbe-type refractometers on turbid suspensions”, A. García-Valenzuela and H. Contreras-Tello, *Opt. Lett.* **38**, 775-777 (2013).

Los valores obtenidos para la parte real e imaginaria del IR efectivo de los ajustes del modelo teórico muestran variaciones con el ángulo de incidencia. Para la parte real la dependencia es muy pequeña en términos relativos, mientras que para la parte imaginaria puede ser relativamente grande. Creemos que esto es debido a las limitaciones del modelo óptico debido a las suposiciones usadas para derivar este; en particular, la suposición de que la intensidad de las fuentes efectivas dentro del medio turbio decae exponencialmente con una constante de decaimiento μ_z tendría que ser mejorada. Consideramos que la dispersión de los valores obtenidos de la parte real e imaginaria del IR efectivo de las muestras a diferentes ángulos de incidencia como la incertidumbre. Para la parte real la incertidumbre está en la cuarta cifra decimal para muchas muestras, mientras que para la parte imaginaria la incertidumbre es alrededor del 25%. Este valor de incertidumbre parecería en principio muy grande pero sin embargo es comparable a la que se obtiene en mediciones tradicionales por extinción de luz colimada en una celda de caras paralelas cuando el medio es muy turbio. Por otro lado las mediciones por el método aquí desarrollado se pueden hacer en medios más turbios que por extinción directamente.

Para las suspensiones de látex PMMA de diferentes concentraciones en volumen comparamos los valores obtenidos de la parte real e imaginaria del IR efectivo con las predicciones del IR de van de Hulst y del modelo de Keller. Para la parte real del IR efectivo ambos modelos coinciden y predicen una dependencia lineal con la concentración de partículas. Los valores obtenidos de los perfiles de intensidad comparan muy bien con las predicciones de los modelos. Para la parte imaginaria el modelo de van de Hulst predice una relación lineal, mientras que el modelo de Keller predice una curva que se aleja de la línea recta doblándose hacia valores más pequeños. Los valores obtenidos de la parte imaginaria del IR efectivo de suspensiones de látex muestran un pequeño offset que creemos es debido probablemente al arreglo experimental, debido a la suavización de los perfiles por aberraciones de la lente. Después de remover este offset, los valores obtenidos comparan muy bien con las predicciones del modelo de Keller hasta alrededor de 15% en concentración de volumen de partículas. Las suspensiones de partículas de TiO_2 tienen una distribución de tamaños amplia y las partículas no son esféricas. En este caso no intentamos una comparación con predicciones teóricas. Sin embargo, comparamos el valor de incremento de la parte imaginaria del IR efectivo por unidad de cambio en la

concentración en volumen con el valor obtenido de mediciones de extinción en la misma muestra y encontramos muy buen acuerdo.

También verificamos que para muestras turbias con un IR efectivo complejo con un relativo corte abrupto en el perfil de intensidad, la parte real del IR efectivo obtenido de los ajustes coincide muy bien con los valores que uno obtiene localizando el punto de inflexión de los perfiles de intensidad y considerando este ángulo como el ángulo crítico entre dos medios de índice de refracción real, y subsecuentemente usando la ley de Snell para determinar el IR de la muestra turbia (únicamente la parte real). Entonces usamos el modelo teórico para investigar el límite en usar únicamente el punto de inflexión para determinar la parte real del IR efectivo.

Una de las ventajas de medir la parte real del IR efectivo es claramente revelada por nuestros resultados. La parte imaginaria del IR llega a ser insensible a variaciones en la fracción de volumen de las partículas a valores moderados de la fracción de llenado, mientras que la parte real permanece sensible a valores mucho más altos de la fracción volumétrica de las partículas. Uno puede inferir que la pérdida en sensibilidad a la concentración de partículas significa una pérdida en la sensibilidad a otras variables tales como el tamaño de partícula, IR, y así sucesivamente. Nosotros creemos que este hecho ilustra muy bien los prospectos de aplicación de una refractometría validada de medios turbios.

Mostramos que la parte real del IR efectivo se obtiene con buena precisión sin importar como la muestra es iluminada, pero la obtención de la parte imaginaria del IR efectivo se realiza con menos precisión pero sin embargo mediciones útiles pueden ser obtenidas. El índice de refracción obtenido con este método se compara muy bien con las llamadas aproximaciones de van de Hulst y el derivado del modelo de Keller de la constante de propagación efectiva. Todos los resultados obtenidos con la técnica descrita fueron enviados y aceptados para su publicación: "*Refractive index measurement of turbid media by transmission of backscattered light near the critical angle*", Appl. Opt. **53** 21, 4768-4778 (2014).

Es importante destacar que el trabajo desarrollado en esta tesis también contribuye en el aspecto más básico del problema, en el sentido de que mostramos que se puede medir un IR efectivo a partir de la refracción de luz difusa, y que éste coincide con el IR de van de Hulst da evidencia muy clara de que la luz difusa en su propagación a través de un medio turbio "ve" un IR efectivo al igual que la componente coherente de la luz. Por la parte de

instrumentación, logramos alcanzar una sensibilidad y precisión muy altas a pesar de medir en sustancias muy turbias, aspecto que es de destacar.

También estudiamos la posibilidad de medir el IR efectivo de la sangre humana por luz difusa retro-esparcida cerca del ángulo crítico. Obtuvimos la parte real del IR efectivo del punto de inflexión del perfil angular de intensidad medido con la técnica experimental ya descrita. Los resultados muestran que la diferencia entre el índice de refracción efectivo de la sangre de dos personas saludables puede ser medible. La diferencia se debe a la composición distintiva de la sangre de cada persona. El llamado hematocrito determina las propiedades de esparcimiento y absorción de la sangre y está directamente asociado con el IR efectivo.

Hemos demostrado que la contribución es cuantitativamente y cualitativamente muy diferente de aquella que esperaríamos si tomáramos simplemente un promedio ponderado en volumen del IR del plasma de la sangre y los eritrocitos. Mientras que el promedio ponderado predice una contribución positiva, la teoría de van de Hulst y los datos experimentales muestran una contribución negativa en la parte real del índice de refracción efectivo.

Dos muestras no son estadísticamente representativas, sin embargo, los resultados aquí mostrados demuestran que la metodología propuesta puede ser usada como herramienta de análisis del hematocrito de la sangre.

Analizamos la posibilidad de medir el tamaño de partícula en un proceso de polimerización en emulsión. Encontramos que tenemos sensibilidad a la parte real del IR efectivo y con ello podemos medir el tamaño de las partículas de polímero durante su proceso de formación, resultado importante y que puede ser de interés para aquellas personas o empresas que produzcan polímeros en procesos de polimerización en emulsión.

VIII. REFERENCIAS

- [1] D. Malacara, *Geometrical and Instrumental Optics*. Boston MA: Academic Press, 1988.
- [2] G. H. Meeten and A. N. North, "Refractive index measurement of turbid colloidal fluids by transmission near the critical angle," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 2, no. 5, pp. 441–447, May 1991.
- [3] A. Chou and M. Kerker, "The Refractive Index of Colloidal Sols.," *J. Phys. Chem.*, vol. 60, no. 5, pp. 562–564, May 1956.
- [4] G. H. Meeten and A. N. North, "Refractive index measurement of absorbing and turbid fluids by reflection near the critical angle," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 2, pp. 214–221, Feb. 1995.
- [5] M. Mohammadi, "Colloidal refractometry: meaning and measurement of refractive index for dispersions; the science that time forgot," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 62, no. 1, pp. 17–29, Nov. 1995.
- [6] K. Alexander, A. Killey, G. H. Meeten, and M. Senior, "Refractive index of concentrated colloidal dispersions," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, vol. 77, no. 2, p. 361, Jan. 1981.
- [7] G. H. Meeten, "Refraction by spherical particles in the intermediate scattering region," *Opt. Commun.*, vol. 134, no. 1–6, pp. 233–240, Jan. 1997.
- [8] G. H. Meeten, "Refractive index errors in the critical-angle and the Brewster-angle methods applied to absorbing and heterogeneous materials," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 8, no. 7, pp. 728–733, Jul. 1997.
- [9] A. García-Valenzuela, R. G. Barrera, C. Sánchez-Pérez, A. Reyes-Coronado, and E. R. Méndez, "Coherent reflection of light from a turbid suspension of particles in an internal-reflection configuration: Theory versus experiment," *Opt. Express*, vol. 13, no. 18, p. 6723, Sep. 2005.
- [10] W. R. Calhoun, H. Maeta, A. Combs, L. M. Bali, and S. Bali, "Measurement of the refractive index of highly turbid media.," *Opt. Lett.*, vol. 35, no. 8, pp. 1224–6, Apr. 2010.
- [11] A. Reyes-Coronado, A. García-Valenzuela, C. Sánchez-Pérez, and R. G. Barrera, "Measurement of the effective refractive index of a turbid colloidal suspension using light refraction," *New J. Phys.*, vol. 7, no. 1, pp. 89–89, Apr. 2005.

- [12] S. C. Zilio, "A simple method to measure critical angles for high-sensitivity differential refractometry.," *Opt. Express*, vol. 20, no. 2, pp. 1862–7, Jan. 2012.
- [13] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*. Wiley, 1983.
- [14] H. G. Völz, *Industrial Color Testing: Fundamentals and Techniques*. Wiley-VCH, 2001.
- [15] R. T. Marcus and P. E. Pierce, "An analysis of the first surface correction for the color matching of organic coatings from the viewpoint of radiative transfer theory," *Prog. Org. Coatings*, vol. 23, no. 3, pp. 239–264, Feb. 1994.
- [16] A. B. Murphy, "Optical properties of an optically rough coating from inversion of diffuse reflectance measurements," *Appl. Opt.*, vol. 46, no. 16, p. 3133, Jun. 2007.
- [17] A. A. Kokhanovsky, R. Weichert, M. Heuer, and W. Witt, "Angular Spectrum of Light Transmitted Through Turbid Media: Theory and Experiment," *Appl. Opt.*, vol. 40, no. 16, p. 2595, Jun. 2001.
- [18] G. Zaccanti, S. Del Bianco, and F. Martelli, "Measurements of Optical Properties of High-Density Media," *Appl. Opt.*, vol. 42, no. 19, p. 4023, Jul. 2003.
- [19] A. Ishimaru, *Electromagnetic wave propagation, radiation, and scattering*, 1st editio. Englewood Cliffs, N. J.: Prentice Hall, 1991.
- [20] A. Ishimaru, *Wave Propagation and Scattering in Random Media*. 1999.
- [21] H. C. van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles*. Courier Corporation, 1957.
- [22] A. Schuster, "Radiation through a foggy atmosphere," *Astrophys. J.*, 1905.
- [23] S. Chandrasekhar, *Radiative Transfer*. Courier Corporation, 2013.
- [24] C. S. Rupert, "Dosimetric concepts in photobiology," *Photochem. Photobiol.*, vol. 20, no. 3, pp. 203–212, Sep. 1974.
- [25] C. S. Rupert and R. Latarjet, "Toward a nomenclature and dosimetric scheme applicable to all radiations," *Photochem. Photobiol.*, vol. 28, no. 1, pp. 3–5, Jul. 1978.
- [26] E. L. Hull, "Spectroscopy and Characterization of Turbid Media Within the Diffusion and P3 Approximations," University of Rochester, 1999.
- [27] K. M. Case and P. F. Zweifel, *Linear transport theory*. Addison-Wesley Pub. Co., 1967.

- [28] D. A. Boas, “Diffuse photon probes of structural and dynamical properties of turbid media: Theory and biomedical applications,” PhD University of Pennsylvania, 1996.
- [29] T. J. Farrell, M. S. Patterson, and B. Wilson, “A diffusion theory model of spatially resolved, steady-state diffuse reflectance for the noninvasive determination of tissue optical properties in vivo.,” *Med. Phys.*, vol. 19, no. 4, pp. 879–88, Jan. .
- [30] P. Kubelka and F. Munk, “Ein Beitrag Zur Optik Der Farbanstriche.,” *Z. Techn. Phys.*, vol. 12, no. 11a, pp. 593–601, 1931.
- [31] W. E. Vargas, “Two-Flux Radiative Transfer Model Under Nonisotropic Propagating Diffuse Radiation,” *Appl. Opt.*, vol. 38, no. 7, p. 1077, Mar. 1999.
- [32] P. Kubelka, “New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials Part I,” *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 38, no. 5, p. 448, May 1948.
- [33] L. Yang, B. Kruse, and S. J. Miklavcic, “Revised Kubelka–Munk theory II Unified framework for homogeneous and inhomogeneous optical media,” *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 21, no. 10, p. 1942, Oct. 2004.
- [34] J. L. Saunderson, “Calculation of the Color of Pigmented Plastics,” *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 32, no. 12, p. 727, Dec. 1942.
- [35] L. Yang and B. Kruse, “Revised Kubelka–Munk theory I Theory and application,” *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 21, no. 10, p. 1933, Oct. 2004.
- [36] W. E. Vargas, “Difusión y absorción de luz en materiales no homogéneos: Modelo de Kubelka-Munk,” in *V Taller de medidas Lidar en Latinoamérica*, 2011, vol. 44, no. 1, pp. 163–183.
- [37] L. Yang and S. J. Miklavcic, “Revised Kubelka-Munk theory. III. A general theory of light propagation in scattering and absorptive media,” *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 22, no. 9, p. 1866, Sep. 2005.
- [38] R. G. Barrera and A. García-Valenzuela, “Coherent reflectance in a system of random Mie scatterers and its relation to the effective-medium approach,” *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 20, no. 2, p. 296, Feb. 2003.
- [39] G. N. Plass, G. W. Kattawar, and F. E. Catchings, “Matrix operator theory of radiative transfer. 1: rayleigh scattering.,” *Appl. Opt.*, vol. 12, no. 2, pp. 314–29, Feb. 1973.
- [40] Y. Huang and E. M. Sevick-Muraca, “Validating the Assumption to the Interference Approximation by Use of Measurements of Absorption Efficiency and Hindered Scattering in Dense Suspensions,” *Appl. Opt.*, vol. 43, no. 4, p. 814, Feb. 2004.

- [41] V. P. Dick and A. P. Ivanov, "Extinction of light in dispersive media with high particle concentrations: applicability limits of the interference approximation," *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 16, no. 5, p. 1034, May 1999.
- [42] A. Ishimaru and Y. Kuga, "Attenuation constant of a coherent field in a dense distribution of particles," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 72, no. 10, p. 1317, Oct. 1982.
- [43] L. Hespel, S. Mainguy, and J.-J. Greffet, "Theoretical and experimental investigation of the extinction in a dense distribution of particles: nonlocal effects," *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 18, no. 12, p. 3072, Dec. 2001.
- [44] A. García-Valenzuela, H. Contreras-Tello, J. A. Olivares, and F. L. S. Cuppo, "Insights into the dependent-scattering contributions to the extinction coefficient in highly scattering suspensions.," *J. Opt. Soc. Am. A. Opt. Image Sci. Vis.*, vol. 30, no. 7, pp. 1328–34, Jul. 2013.
- [45] J. B. Keller, "Stochastic equations and wave propagation in random media," in *Proceeding of a symposium in applied mathematics of the American Mathematical Society*, 1964, p. 328.
- [46] S. Durant, O. Calvo-Perez, N. Vukadinovic, and J.-J. Greffet, "Light scattering by a random distribution of particles embedded in absorbing media: diagrammatic expansion of the extinction coefficient," *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 24, no. 9, p. 2943, Sep. 2007.
- [47] M. Diebold, R. Kwoka, and D. Mukoda, "TiO₂ Scattering optimization and Not-In-Kind opacity alternatives," *CoatingsTech*, pp. 30–35, 2013.
- [48] L. W. Tilton, "Testing and Accurate Use of Abbe-Type Refractometers," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 32, no. 7, p. 371, Jul. 1942.
- [49] L. E. Dodd, "Limitations of a blanket calibration chart for reading dispersions on the Abbe refractometer," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 22, no. 9, p. 477, Sep. 1932.
- [50] Y. Kohanzadeh, K. W. Ma, and J. R. Whinnery, "Measurement of refractive index change with temperature using thermal self-phase modulation.," *Appl. Opt.*, vol. 12, no. 7, pp. 1584–7, Jul. 1973.
- [51] H. M. Dobbins and E. R. Peck, "Change of refractive index of water as a function of temperature," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 63, no. 3, p. 318, Mar. 1973.
- [52] R. G. Barrera, A. Reyes-Coronado, and A. García-Valenzuela, "Nonlocal nature of the electrodynamic response of colloidal systems," *Phys. Rev. B*, vol. 75, no. 18, p. 184202, May 2007.

- [53] R. E. Collin, *Antennas and radiowave propagation*. McGraw-Hill Higher Education, 1985.
- [54] M. Lax, "Multiple Scattering of Waves. II. The Effective Field in Dense Systems," *Phys. Rev.*, vol. 85, no. 4, pp. 621–629, Feb. 1952.
- [55] J. V. Champion, G. H. Meeten, and M. Senior, "Refractive index of particles in the colloidal state," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, vol. 74, p. 1319, Jan. 1978.
- [56] L. Tsang, "Effective propagation constants for coherent electromagnetic wave propagation in media embedded with dielectric scatters," *J. Appl. Phys.*, vol. 53, no. 11, p. 7162, Nov. 1982.
- [57] Y. Kuga, D. Rice, and R. D. West, "Propagation constant and the velocity of the coherent wave in a dense strongly scattering medium," *IEEE Trans. Antennas Propag.*, vol. 44, no. 3, pp. 326–332, Mar. 1996.
- [58] A. J. Jäskeläinen, "Estimation of the refractive index of plastic pigments by Wiener bounds," *Opt. Eng.*, vol. 39, no. 11, p. 2959, Nov. 2000.
- [59] M. A. Bartlett and H. Jiang, "Effect of Refractive Index on the Measurement of Optical Properties in Turbid Media," *Appl. Opt.*, vol. 40, no. 10, p. 1735, Apr. 2001.
- [60] C. Yang, A. Wax, and M. S. Feld, "Measurement of the anomalous phase velocity of ballistic light in a random medium by use of a novel interferometer," *Opt. Lett.*, vol. 26, no. 4, p. 235, Feb. 2001.
- [61] A. Garcı́a-Valenzuela and R. G. Barrera, "Electromagnetic response of a random half-space of Mie scatterers within the effective-field approximation and the determination of the effective optical coefficients," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 79–80, pp. 627–647, Jun. 2003.
- [62] H. Ding, J. Q. Lu, W. A. Wooden, P. J. Kragel, and X.-H. Hu, "Refractive indices of human skin tissues at eight wavelengths and estimated dispersion relations between 300 and 1600 nm.," *Phys. Med. Biol.*, vol. 51, no. 6, pp. 1479–89, Mar. 2006.
- [63] E. Gutierrez-Reyes, A. Garcı́a-Valenzuela, and R. G. Barrera, "Extension of Fresnel's formulas for turbid colloidal suspensions: a rigorous treatment.," *J. Phys. Chem. B*, vol. 118, no. 22, pp. 6015–31, Jun. 2014.
- [64] A. Garcı́a-Valenzuela, R. G. Barrera, and E. Gutierrez-Reyes, "Rigorous theoretical framework for particle sizing in turbid colloids using light refraction," *Opt. Express*, vol. 16, no. 24, p. 19741, Nov. 2008.

- [65] A. García-Valenzuela, C. Sánchez-Pérez, R. G. Barrera, and E. Gutiérrez-Reyes, “On the retrieval of particle size from the effective optical properties of colloids,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 405, no. 14, pp. 3016–3021, Jul. 2010.
- [66] J.-C. Lai, Y.-Y. Zhang, Z.-H. Li, H.-J. Jiang, and A.-Z. He, “Complex refractive index measurement of biological tissues by attenuated total reflection ellipsometry,” *Appl. Opt.*, vol. 49, no. 16, pp. 3235–8, Jun. 2010.
- [67] Q. Ye, J. Wang, Z.-C. Deng, W.-Y. Zhou, C.-P. Zhang, and J.-G. Tian, “Measurement of the complex refractive index of tissue-mimicking phantoms and biotissue by extended differential total reflection method,” *J. Biomed. Opt.*, vol. 16, no. 9, p. 097001, Sep. 2011.
- [68] E. Gutiérrez-Reyes, A. García-Valenzuela, and R. G. Barrera, “Overview of an effective-medium approach to the reflection and refraction of light at a turbid colloidal half-space,” *Phys. status solidi*, vol. 249, no. 6, pp. 1140–1147, Jun. 2012.
- [69] A. García-Valenzuela and H. Contreras-Tello, “Optical model enabling the use of Abbe-type refractometers on turbid suspensions,” *Opt. Lett.*, vol. 38, no. 5, pp. 775–7, Mar. 2013.
- [70] K. G. Goyal, M. L. Dong, V. M. Nguemaha, B. W. Worth, P. T. Judge, W. R. Calhoun, L. M. Bali, and S. Bali, “Empirical model of total internal reflection from highly turbid media,” *Opt. Lett.*, vol. 38, no. 22, pp. 4888–91, Nov. 2013.
- [71] C. F. Bohren, “Applicability of Effective-Medium Theories to problems of Scattering and Absorption by Nonhomogeneous Atmospheric Particles,” *J. Atmos. Sci.*, vol. 43, no. 5, pp. 468–475, Mar. 1986.
- [72] L. Tsang, J. A. Kong, and K.-H. Ding, *Scattering of Electromagnetic Waves, Theories and Applications*, vol. 6. John Wiley & Sons, 2004.
- [73] W. C. Chew, *Waves and Fields in Inhomogenous Media*. Wiley, 1999.
- [74] J. R. DEVORE, “Refractive Indices of Rutile and Sphalerite,” *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 41, no. 6, p. 416, Jun. 1951.
- [75] M. Jedrzejewska-Szczerska, “Measurement of complex refractive index of human blood by low-coherence interferometry,” *Eur. Phys. J. Spec. Top.*, vol. 222, no. 9, pp. 2367–2372, Oct. 2013.
- [76] H. Li and S. Xie, “Measurement method of the refractive index of biotissue by total internal reflection,” *Appl. Opt.*, vol. 35, no. 10, pp. 1793–5, Apr. 1996.
- [77] V. V. Tuchin, *Tissue Optics: Light Scattering Methods and Instruments for Medical Diagnosis*. SPIE/International Society for Optical Engineering, 2007.

- [78] J. He, A. Karlsson, J. Swartling, and S. Andersson-Engels, *Numerical simulations of light scattering by red blood cells book*. Lund, Sweden: open access book, 2003.
- [79] A. Karlsson, J. He, J. Swartling, and S. Andersson-Engels, “Numerical simulations of light scattering by red blood cells.,” *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, vol. 52, no. 1, pp. 13–8, Jan. 2005.
- [80] A. Nahmad Rohen, “El índice de refracción efectivo de la sangre como herramienta de diagnóstico médico,” Tesis, Universidad Nacional Autónoma de México, 2014.
- [81] T. Allen, *Particle size measurement*. Chapman and Hall, 1990.
- [82] R. A. Eek and S. Dijkstra, “Design and Experimental Evaluation of a State Estimator for a Crystallization Process,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 34, no. 2, pp. 567–574, Feb. 1995.
- [83] K. Cao, B.-G. Li, and Z.-R. Pan, “Micron-size uniform poly(methyl methacrylate) particles by dispersion polymerization in polar media. IV. Monomer partition and locus of polymerization,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 153, no. 1–3, pp. 179–187, Aug. 1999.
- [84] P. J. Dowding, J. W. Goodwin, and B. Vincent, “Production of porous suspension polymers using a continuous tubular reactor,” *Colloid Polym. Sci.*, vol. 278, no. 4, pp. 346–351, Apr. 2000.
- [85] C. E. Carraher and R. B. Seymour, *Seymour/Carraher’s polymer chemistry*. Marcel Dekker, 2000.

Anexo

IX. ANEXOS

ANEXO A.

Interface de captura de datos en LabView para la técnica de “Absorbedor añadido”

Se diseñó y programó una interfaz de comunicación en LABVIEW la cual permite controlar el experimento de absorbedor añadido y procesar gran parte de la información capturada durante las mediciones.

A continuación se describe la interfaz utilizada para la obtención de mediciones de extinción de manera espectroscópica:

En la primer pantalla (Figura 51) se configuran los parámetros generales del espectrofotómetro utilizado, se tiene que especificar la dirección donde se van a guardar los datos adquiridos, la separación inicial entre la fuente y el detector, la resolución y el desplazamiento total entre las fibras. En la parte central se encuentran los parámetros de adquisición del espectrofotómetro como son el tiempo de integración, el boxcar, el average y las longitudes de onda a las cuales se va a realizar la captura. En el caso de una medición en la parte baja del espectro visible, en el azul (400 nm a 420 nm), se puede configurar para solo capturar esa porción del espectro. Los indicadores verdes en la parte derecha sirven para mostrar el proceso de configuración y calibración al momento de realizar una medición. En la parte inferior se muestra la imagen del espectro obtenida con el espectrofotómetro una vez configurado.

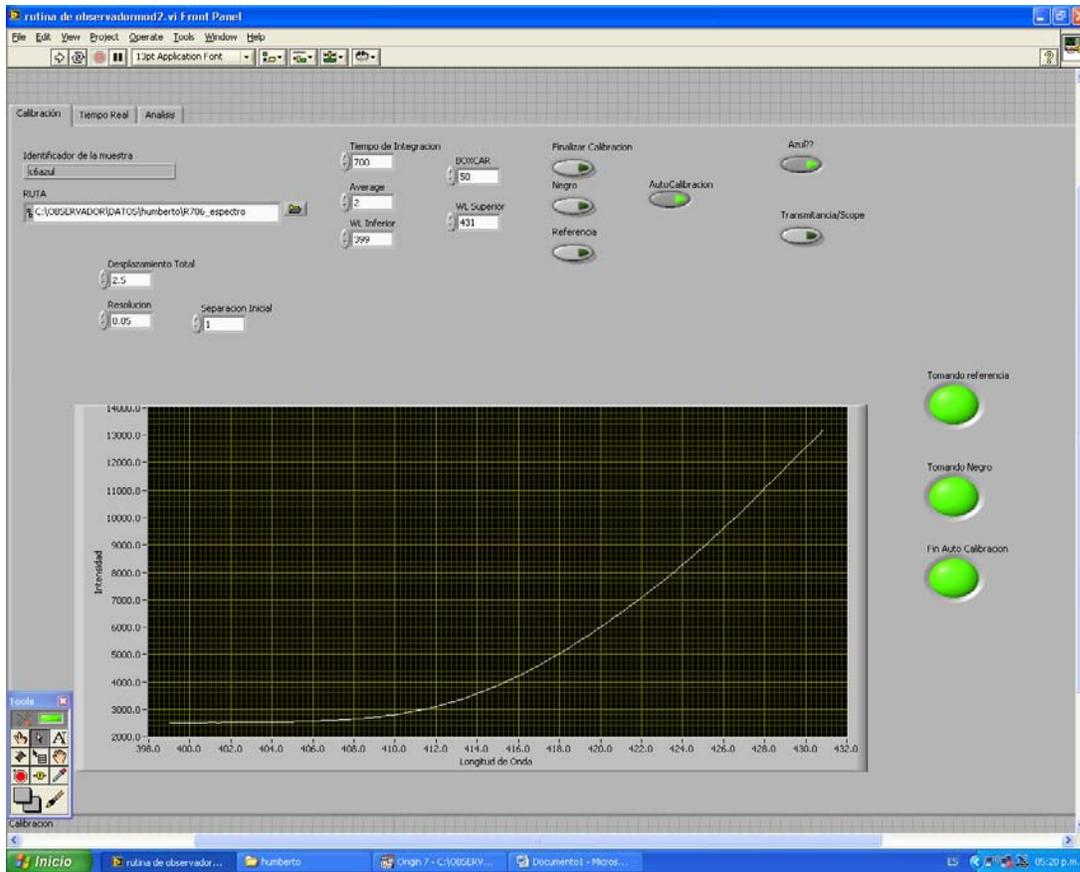


Figura 51. Pantalla de configuración de la interfaz gráfica para absorbedor añadido

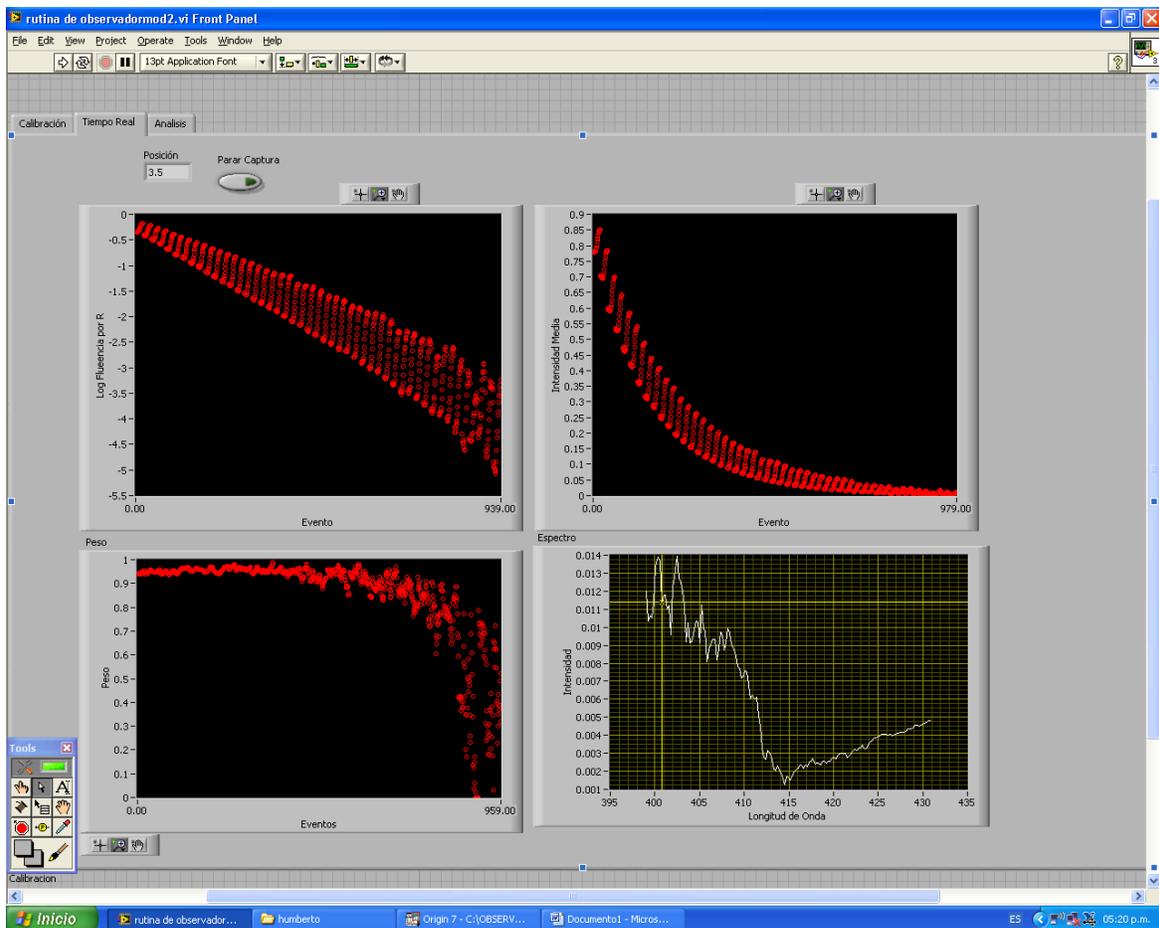


Figura 52. Pantalla de captura de datos

La segunda pantalla de la interfaz correspondiente a la pestaña tiempo real (Figura 52) muestra los datos capturados durante una medición. La primer gráfica (superior izquierda) muestra el producto de la fluencia (señal medida) y la distancia de separación entre fibras (entre fuente y detector) para cada una de las longitudes de onda de interés. La segunda gráfica (superior izquierda) muestra el valor de la fluencia medida a cada longitud de onda bajo estudio. La tercera gráfica (inferior izquierda) es una referencia de control para nosotros. La cuarta gráfica (inferior derecha) muestra el espectro medido a cada separación de fuente-detector diferente.

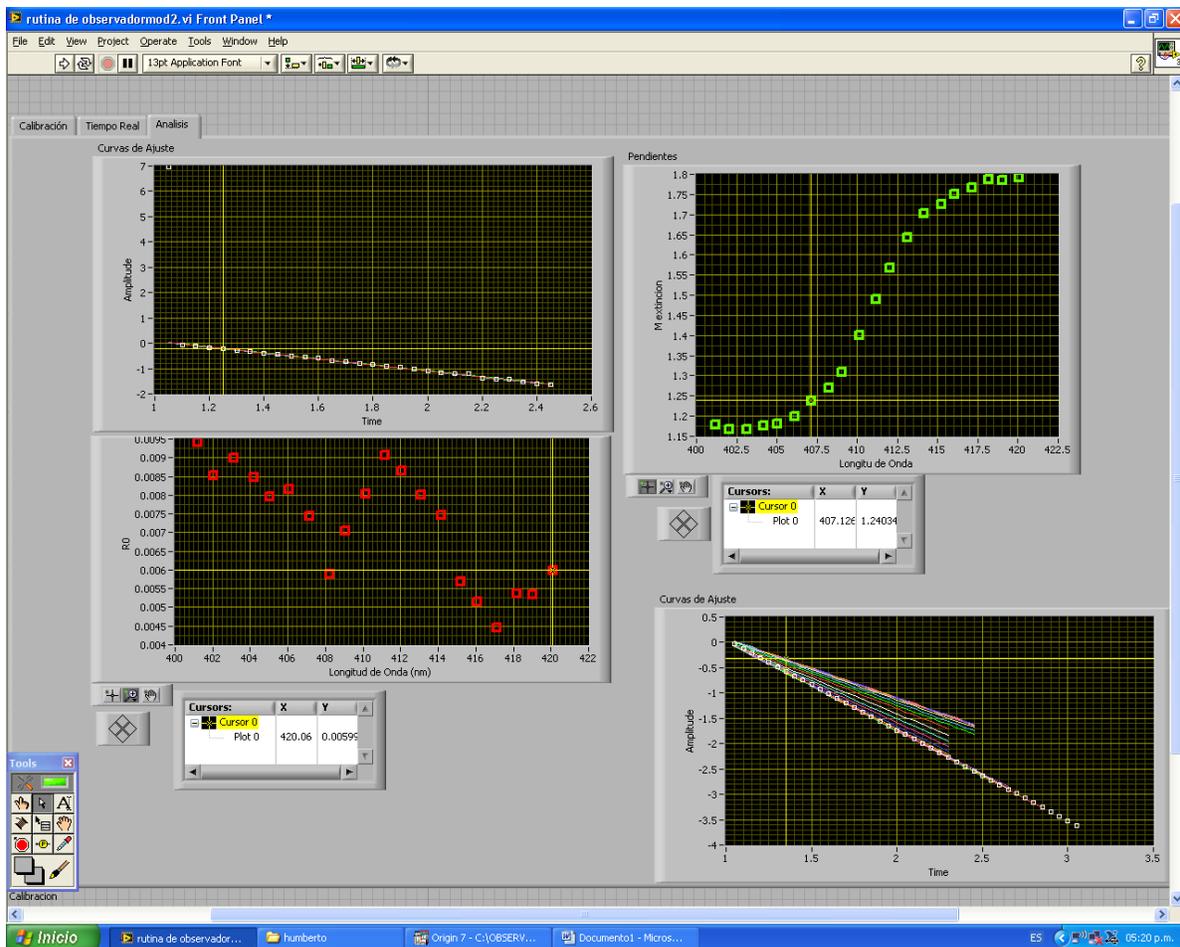


Figura 53. Pantalla de análisis de datos experimentales

La tercera pantalla (Figura 53) corresponde al procesamiento de los datos adquiridos durante la medición. La primer gráfica (superior izquierda) va mostrando un ajuste lineal que va realizando a cada longitud de onda para obtener el valor de la extinción. La segunda gráfica (superior derecha) es la más importante, pues en ella se muestra el valor del coeficiente de extinción como función de la longitud de onda, este valor corresponde a una medición para una misma fracción de llenado. La tercer gráfica (inferior izquierda) es una referencia de análisis. La cuarta gráfica (inferior derecha) muestra todas las curvas de ajuste realizadas durante el análisis de los datos obtenidos en la experimentación.

ANEXO B

Artículos de revista y proceedings

“Feasibility of measuring the effective refractive index of blood from backscattered light near the critical angle”. H. Contreras-Tello, G. Morales-Luna, R. Marquez-Islas, O. W. Vazquez-Estrada, A. Nahmad-Rohen, A. García Valenzuela, and R. G. Barrera. Latin America Optics and Photonics Conference, Optical Society of America, 2014.

“The refractive index of non-absorbing nanofluids and applications”. A. García-Valenzuela; H. Contreras-Tello; C. Sánchez-Pérez ; R. Márquez-Islas; R. G. Barrera. Proc. SPIE 9173, Instrumentation, Metrology, and Standards for Nanomanufacturing, Optics, and Semiconductors VIII, 2014.

“Rigorous modelling of light's intensity angular-profile in Abbe refractometers with absorbing homogeneous fluids”. A. García-Valenzuela, H. Contreras-Tello, R. Márquez-Islas, C. Sánchez-Pérez. Sensors and their applications XVII, 2013.

“The effective refractive index of turbid colloids assessed from reflected diffuse light near the critical angle”. Humberto Contreras-Tello, Augusto García-Valenzuela, and Rubén G. Barrera. Electrical, Transport and Optical Properties of Inhomogeneous Media 9. 2012.

Refractive index measurement of turbid media by transmission of backscattered light near the critical angle

H. Contreras-Tello and A. García-Valenzuela*

Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-186, Distrito Federal 04510, Mexico

*Corresponding author: augusto.garcia@ccadet.unam.mx

Received 23 April 2014; revised 17 June 2014; accepted 17 June 2014; posted 19 June 2014 (Doc. ID 210652); published 18 July 2014

We investigate experimentally the determination of the effective refractive index (RI) of a turbid particle suspension from the angle dependence of light scattered by the particles and then transmitted into a transparent prism of higher RI. We assembled a versatile experimental device that may be recognized as an Abbe-type refractometer in which the sample is illuminated from the prism side and use it to measure the intensity profile of diffuse light refracted into the prism around the critical angle. By fitting a recently proposed theoretical model we extract the complex RI of turbid suspensions of particles from the measured intensity profiles. We show that the real part of the effective RI is readily obtained with good precision regardless of how the sample is illuminated, whereas obtaining the imaginary part is done with less precision but nevertheless useful measurements can be obtained. The effective RI obtained with this method compares very well with the so-called van de Hulst effective RI and the one derived from Keller's model of the effective propagation constant. © 2014 Optical Society of America

OCIS codes: (160.4760) Optical properties; (120.4640) Optical instruments; (170.7050) Turbid media; (260.2065) Effective medium theory; (260.2110) Electromagnetic optics; (290.5850) Scattering, particles.

<http://dx.doi.org/10.1364/AO.53.004768>

1. Introduction

An essential parameter to quantify the behavior of light as it propagates through a material is its refractive index (RI). Measuring the RI of materials is very often used to determine the purity of a material, to infer the concentration of a substance in solution, or to monitor a physical or chemical process, among many other applications. To date, however, only the measurement of the RI of homogeneous materials is well established. Nevertheless, many materials of technological and scientific significance are not homogeneous at a scale comparable to visible wavelengths. In such cases, light traveling within the

material gets scattered by the inhomogeneities and some portion of it, or all of it, becomes diffuse. In these cases the concept of RI has to be revised and care must be exercised to measure an effective RI. During the past four decades some work has been done toward understanding and establishing ways to measure the effective propagation constant and RI of inhomogeneous and turbid media [1–27]. However, some important challenges still remain.

There is great potential for novel applications of a robust refractometry of turbid media. For instance, the effective RI associated with a colloidal suspension depends on the size, shape, and RI of the constituting particles and also on their concentration. Thus properly measuring the RI of colloids can be used to characterize the colloidal particles. A colloid is optically turbid when the size of the suspended particles

1559-128X/14/214768-11\$15.00/0
© 2014 Optical Society of America

4768 APPLIED OPTICS / Vol. 53, No. 21 / 20 July 2014

is not small compared to the wavelength of radiation. The greater the RI contrast between the matrix and particles is, the more turbid the colloid is. When a colloidal medium is turbid it has a complex effective RI even if there is no absorption of light. The real part of the RI describes the phase lag of light traveling through the medium, whereas the imaginary part relates to how much light is scattered or absorbed by the medium [14,19].

The concept and measurement of the effective RI has been associated only with the so-called coherent component of light [11,14–17,19,25]. Therefore its measurement in turbid media has been pursued primarily using the propagation or reflection of the coherent component of light. However, diffuse light, as it propagates within a turbid medium, also sees the effective RI of the medium. In fact, using diffuse light to measure the RI of turbid media may offer several advantages. Yet, the measurement of the effective RI from the behavior of diffuse light has been scarcely investigated. The only work that we are aware of, specifically investigating the measurement of the effective RI of turbid colloids and using diffuse light, is that of Meeten and North in 1991 [6]. In that work the authors modified a commercial Abbe refractometer [28] and measured the angular-intensity profiles around the critical angle when the sample was turbid. They found that they could measure the real part of the effective RI, but they assumed that the critical angle was the angle of refraction within the prism where the intensity profile reached zero. This is actually not entirely correct, as it will become clear below. Nevertheless, from an experimental point of view, the possibility of measuring the real part of the effective RI of turbid colloids was clearly demonstrated. Recently we derived a theoretical model predicting the shape of the angular-intensity profiles of light transmitted from turbid suspensions of particles to a transparent prism near the critical angle [27] and found it reproduced well a few experimental angular-intensity profiles around the critical angle. With this new model at hand, our aim is to resume the pioneering work by Meeten and North and establish in substantiated grounds the measurement of the effective RI of turbid colloidal suspensions using Abbe-type refractometers. A side result of this work is to provide further evidence that diffuse light does in fact travel in an effective medium with the effective RI traditionally assigned only to the coherent component of light in turbid media.

In this work we propose an improved device to obtain angular-intensity profiles around the critical angle of diffuse light transmitted from a turbid sample into a transparent prism. The sample is illuminated by a laser beam incident at a variable angle of incidence to the turbid sample from the prism side. The refractometer enables us to measure the RI of particle suspensions of higher turbidity than in previous works. We use the refractometer to test the theoretical model and see whether in fact it can be used to measure the RI of turbid suspensions of particles.

Upon testing the model against experimental data we address the following points: (1) we verify that the model fits well with different angular-intensity profiles obtained for different angles of incidence and turbidities; (2) we examine when the inflection point alone can be used to obtain the real part of the effective RI; (3) we estimate the resolution achievable in practice to measure the real and the imaginary parts of the effective RI; and (4) we obtain experimental values of the empirical decay-length parameter of the effective sources employed in the theoretical model. In this way we aim to establish the validity of measuring the RI of turbid suspensions using the refraction of diffuse light around the critical angle.

This paper is organized as follows. In Section 2 we briefly review the theoretical model and provide the expression for the angular-intensity profiles of diffusely reflected light. In Section 3 we describe the experimental device used to test the theoretical model with turbid latex and TiO₂ (rutile) particle suspensions. In Section 4 we present experimental results and discuss them in Section 5. Finally, in Section 6 we deliver a summary of the work and our conclusions.

2. Theoretical Background

When optical scattering within a material is important it is useful to divide light into two components: a coherent component and a diffuse one. The coherent component corresponds to the average of the electromagnetic fields over all the permitted microscopic configurations of the system, whereas the diffuse component relates to the fluctuations of the electromagnetic fields around its average [1,5,14–16,19,20,25]. When scattering is strong the coherent component decays rapidly within the bulk of the material and all is converted to diffuse light or absorbed. When absorption by the material is small, most of the energy flux is carried by the diffuse component. The effective RI assigned to the coherent component of light has been investigated in recent years [12–27], and its nonlocal nature has been established [19,25]. However, as already said the effective RI seen by diffuse light has been barely investigated, and the only reference reporting efforts in the past that helps address this question is that of Meeten and North [6]. As shown in this reference, an Abbe-type refractometer can be used advantageously in this case. However, since the sample itself diffuses light, it is possible and more practical to illuminate the sample fluid from the prism side. In this way light enters the sample and gets scattered in all directions, and some diffuse light reflects back into the transparent prism. Light reflected back into the prism is restricted to a cone with an aperture angle determined by the refractive indices of the sample and prism. Locating the edge of the light cone may allow one to infer the RI of the sample. When the sample is homogeneous the aperture angle of the light cone is the critical angle. However, with highly turbid samples there

is not a well-defined critical angle and some additional modeling is necessary.

Recently we derived an optical model describing the intensity profiles of diffuse light reflected back into a transparent prism around the critical angle. The model assumes that light scattered diffusely by any given colloidal particle travels in an effective medium with a complex RI and is incoherent with respect to light scattered by any other particle. To derive the model the light scattered by any given particle is expressed in terms of a plane wave expansion. Each plane wave component reaches the interface and refracts into a specific direction inside the prism. To obtain the angular-intensity profile, $I(\theta)$, we first find the intensity of the light scattered by any given particle in a specific direction at the detector's plane. Subsequently, we add up the intensity of the scattered light of all the particles (incoherent addition) in that direction. We assume that the probability density of finding any particle at any location within the half-space below the prism interface is constant, and the angular dependence of the amplitude of the scattered waves by any of the particles is a smooth function that may be approximated as constant within a small angular interval. The model also assumes that the amplitude of the scattered waves by any particle in any direction is proportional to an effective exciting field decaying exponentially within the turbid medium. So the intensity of the light scattered in any direction by a particle located a distance z from the interface is simply proportional to $\exp(\mu_z z)$ (the origin is placed at interface and the z axis points outward from the turbid sample). The model predicts that the sharp drop of the angular-intensity profile at the critical angle seen for a transparent sample is smoothed when the sample is turbid. It also predicts that the intensity profile extends beyond the angle one would calculate as the critical, considering only the real part of the effective RI of the turbid medium. The model we developed in [27] yields the following expression for the angular-intensity profile of diffusely scattered light reflected back into the prism:

$$I(\theta) = \frac{C \cos^2 \theta}{\mu_z + 2 \operatorname{Im}(k_z^{\text{eff}})}, \quad (1)$$

where C is an experimental constant, θ is the viewing angle, $k_z^{\text{eff}} = k_0(n_{\text{eff}}^2 - n_p^2 \sin^2 \theta)^{1/2}$, k_0 is the wave-number in a vacuum, n_p is the RI of the prism, and n_{eff} is the effective RI of the turbid sample. Note that n_{eff}^2 is the product of n_{eff} with itself, and thus it is a complex number. The decay constant μ_z is at the present time an empiric parameter that tells us how fast the effective sources within the effective medium decay. By fitting Eq. (1) to experimental intensity profiles near the critical angle we can obtain the complex value of the effective RI of the turbid medium together with an estimate of the value of μ_z .

The exponential decay of an effective source density with a decay constant μ_z within the turbid

medium is one of the main assumptions of the model leading to Eq. (1). We expect μ_z to be analogous to the z component of the wave vector of the coherent wave inside the turbid medium excited by the incident optical beam, but for an effective source density. Thus, it should depend on the angle of incidence and on the type and concentration of particles.

3. Experimental Device

We designed and assembled the experimental device illustrated in Fig. 1. It consists of a semi-cylindrical prism made of BK7 glass of 30 mm radius, a diode laser of wavelength $\lambda = 635$ nm, a plano-concave lens, a thin convex lens, a CCD camera, and a sample container. The container holding the sample fluid is formed by clamping a silicone O ring at the base of the semi-cylindrical prism with a microscope glass slide. The laser beam is incident to the interface with the sample colloid at the base of the prism at an angle θ_i , as depicted in the figure. The experimental setup allows us to vary the angle of incidence of the laser θ_i . When the container is filled with a turbid suspension of particles, part of the laser beam is transmitted as a coherent beam into the turbid colloid, and part of it is coherently reflected in the specular direction. The transmitted coherent beam scatters among the particles, and some of the diffused light travels back into the prism. The diffusely reflected light is confined to a light cone easily seen by the naked eye. The plano-concave lens has its curve side with the same radius of curvature of the semi-cylindrical prism. It is placed in contact with the surface of the prism along the viewing direction as shown in Fig. 1. The purpose of the plano-concave lens is to reduce the defocusing effect of the prism surface when light exits the prism. The thin convex lens is placed just behind the plano-concave lens as shown in the figure to map the angular distribution of the diffusely transmitted light to a spatial distribution of light intensity at the focal plane of the lens.

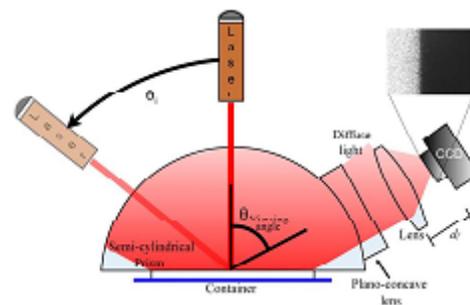


Fig. 1. Drawing of the experimental device. The size of the CCD light-sensitive area is about 5.2 mm \times 6.7 mm. The distance from the base of the prism to the CCD is about 10 cm in our experimental setup, and the focal length of the simple lens is 3.5 cm. A typical image seen by the CCD is shown in the inset.

The CCD camera registers the intensity distribution on the focal plane of the lens. The intensity image is integrated along the direction perpendicular to the plane of incidence, yielding the desired angular-intensity profiles along the plane of incidence. The integration reduces considerably the speckle noise and is crucial to obtain smooth profiles when using laser light. We may note here that the borderline of the illuminated region in the CCD image is actually not a perfect straight line but is slightly curved (see the inset in Fig. 1). We ignore this small curvature of the borderline in the present work since any error deriving from it is less than the resolution achieved in our measurements.

In order to obtain the desired angular-intensity profiles it is necessary to convert a point on the focal plane of the lens to an angle of travel of light inside the prism. Using Snell's law and the geometry of the experimental setup, it is straightforward to do so. First we note in Fig. 2 that $\Delta\alpha \approx -\Delta\theta$. Using Snell's law we can relate the angle of travel of light inside the prism, α , to the angle of travel of light leaving the prism, β . We get $\Delta\alpha = [(n_a \cos \beta)/(n_g \cos \alpha)]\Delta\beta$, where n_a and n_g are the RI of the air and glass, respectively. Since the angles α and β for light reaching the CCD are small we can approximate $\Delta\alpha \approx \Delta\beta/n_g$. In our device the maximum relative error coming from the latter approximation is only 0.4%. The aperture angle of the viewing cone of the lens-CCD is given by 2ψ (see Fig. 2) with $\psi = \tan^{-1}(L_{\text{CCD}}/(2d_f)) = 5.42^\circ$, where $L_{\text{CCD}} = 6.656$ mm is the width of the CCD's sensitive area and $d_f = 35$ mm is the focal length of the lens in front of it. Aligning the normal of the flat side of the plano-concave lens with the optical axis of the simple convex lens yields $\Delta\psi = \Delta\beta$. Then, combining the latter equations gives

$$\Delta\theta = \frac{2}{n_g} \tan^{-1} \left(\frac{\Delta x_{\text{CCD}}}{2d_f} \right),$$

where Δx_{CCD} is the distance to the optical axis of a point at the detection plane of the CCD and $\Delta\theta$ is the difference of the angle of incidence with the angle between the normal of the base of the cylindrical prism and the optical axis of the detection system (Δx_{CCD} is taken as positive when it goes toward the

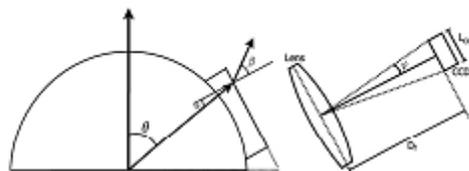


Fig. 2. Sketch of the semi-cylindrical prism and compensating lens illustrating the refraction of a light ray. On the right we show the CCD camera placed at the focal length of a thin lens. The aperture angle of the viewing cone is indicated.

light source). Finally, the critical angle of the glass-water interface at $\lambda = 635$ nm was used as a reference point to construct the angular scale for the intensity profiles.

4. Experimental Results

We prepared turbid particle suspensions of PMMA particles and TiO_2 (rutile) particles in tridistilled water. The PMMA particles were spherical and had a diameter of 375 nm with a very narrow size distribution (less than 2% deviation from the mean diameter). Their RI is 1.48. The TiO_2 particles are on the average spheroidal and had a most probable diameter of 220 nm with a log-normal size distribution with a width parameter of about $\sigma \approx 1.4$. TiO_2 rutile is a birefringent crystal. For the particles in suspension the average RI of rutile particles is commonly taken as 2.7 [29].

We obtained the PMMA and TiO_2 particles in a dense suspension directly from the manufacturer. Then suspensions of different concentrations were prepared by adding tridistilled water to the initial. We prepared suspensions of latex particles of 0.5%, 1%, 1.7%, 2%, 4.2%, 6.8%, 8.9%, 11.2%, 12.8%, 15.2%, 17%, 19.6%, and 20.9% volume concentration and suspensions of TiO_2 particles of 0.11%, 0.33%, 0.5%, 0.77%, 1%, 2.1%, and 4% volume concentration. The suspensions were vigorously agitated followed by ultrasonication to break up aggregates prior to using them. Latex particle suspensions were very stable in time, whereas some sediment could be detected in the TiO_2 particle suspensions after a few hours; enough time to make the measurements presented in this paper. Nevertheless, the stability of the colloidal suspensions was monitored during the experiments to ensure that no particles flocculated while measurements were performed.

The performed experiments consisted of filling the container with a turbid suspension of particles of a known volume concentration and illuminating it with the laser beam impinging at different angles of incidence (see Fig. 1). The configuration we are using here ensures that only diffuse light is refracted into the prism and allows measuring samples with very high turbidity, having the advantage, unlike the standard Abbe refractometer used by Meeten and North many years ago [6], that the container can be very thick without stopping light from reaching the prism-sample interface. In fact to make things simpler the thickness of the sample container was made very thick (about 3 mm) so that the sample could be considered of infinite thickness (as a half-space). The fact that we illuminate the sample medium from the prism side using a well-collimated beam is the main difference with an Abbe refractometer.

After calibrating the experimental device, as described above, we measured the intensity-angular profiles of diffusely reflected light from a turbid suspension around the edge of the cone of diffuse light, that is, around the critical angle. We did this for different angles of incidence of the laser beam and

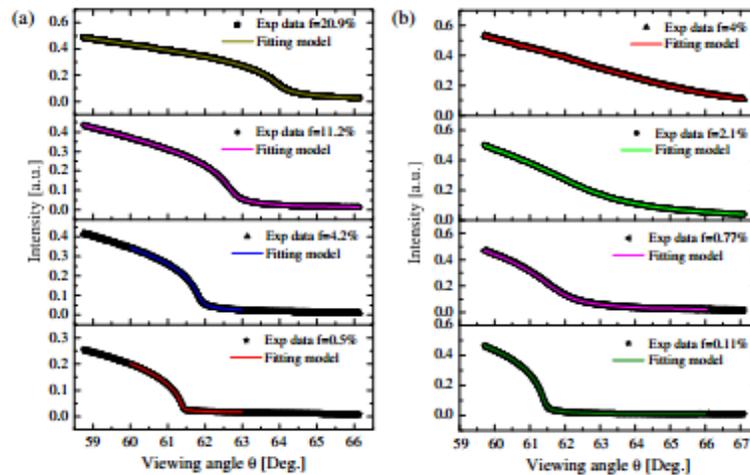


Fig. 3. Angular-intensity profiles obtained for a few different concentrations f (indicated in the insets) of the two types of particle suspensions, (a) PMMA and (b) TiO_2 particles, for an angle of incidence of 0° .

for all the samples of PMMA and TiO_2 particle suspensions of different volume concentration. Precautions to avoid saturating the CCD image were taken.

In Fig. 3 we show intensity-angular profiles of diffuse light reflected back into the prism around the border of the light cone for an angle of incidence of 0° and for a few volume concentrations of PMMA and TiO_2 particles. One can appreciate that for the most dilute samples the intensity profiles drop to zero abruptly near the critical angle of the prism-water interface (61.38°). As the particles concentration increases, we can see that the transition to zero becomes smoother. This smoothing is stronger for the TiO_2 suspensions than for the PMMA colloids. We can also appreciate that the inflection point in the curves (point of maximum derivative) moves toward larger viewing angles for higher particle concentrations. The law of refraction of traveling waves at the interface between transparent homogeneous media predicts that the intensity profile, $I(\theta)$, should be zero for angles larger than a critical angle. The measured intensity profiles shown in Fig. 3 clearly show that is not the case for turbid particle suspensions. Thus, these results show that the diffuse light cannot be assumed to be traveling waves in the matrix only.

In Fig. 3 we also show a fit of the theoretical model given in Eq. (1) (thin colored curves) to each of the experimental profiles. We can see that the model fits very well the experimental profiles. We obtained intensity profiles for all other samples (not shown in Fig. 3) for PMMA and TiO_2 suspensions. In all cases the model fitted equally well the experimental data. From the fits we obtain an effective RI for each particle concentration.

Next we obtained intensity profiles for each sample, varying the angle of incidence in steps of 5° from

0° to 45° . In Fig. 4 we show the experimental profiles and the theoretical model fits for the PMMA suspension of particles with a volume fraction of 4.2% and for TiO_2 particle suspension of 0.11% volume concentration for angles of incidence of the laser beam of 0° , 20° , and 40° . We can appreciate that although the profiles are somewhat different for different angles of incidence, the model fits very well the experimental profiles. This was found to be the case for all other angles of incidence considered and for all other samples with different particle volume concentration.

The real parts of the effective RI retrieved from the best fits of the theoretical model to the experimental profiles for different angles of incidence and different particle concentrations are plotted in Figs. 5(a) and 5(b) for PMMA and TiO_2 suspensions, respectively.

We can see in Figs. 5(a) and 5(b) that the values retrieved for the real part of the effective RI of the different samples for different angles of incidence deviate only slightly from a horizontal line, except for the denser TiO_2 suspensions (2.1% and 4%) where we can appreciate strong noise in the data. The reason is that the corresponding experimental profiles approach a straight line within the angular window captured by the CCD, and the fitting of the model becomes ill conditioned. The relative independence from the angle of incidence of the retrieved value of the real part of the effective RI for most of the samples means that the model adequately incorporates the effect of an effective RI into the refraction of diffuse light from the turbid sample into the optical prism. We will take the variations of the values retrieved for the real part of the effective RI from their mean value as the uncertainty. With this definition the uncertainty in obtaining the real part of the effective RI is in the fourth decimal place.

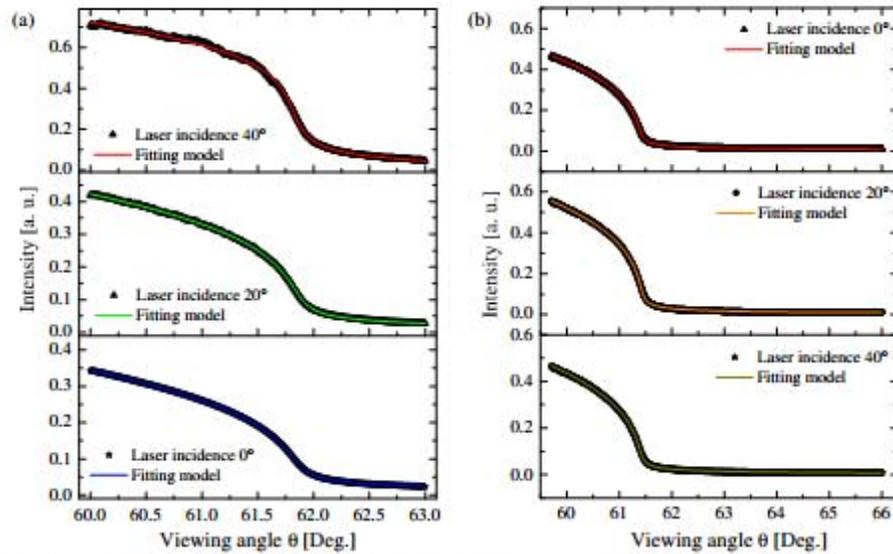


Fig. 4. Plots of the experimental profiles and theoretical fits for (a) PMMA suspensions with $f = 4.2\%$ and (b) TiO_2 suspensions with $f = 0.11\%$.

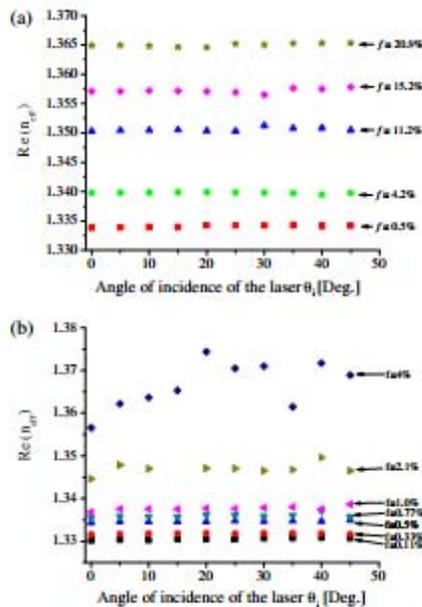


Fig. 5. Retrieved values of the real part of the effective RI for (a) PMMA and (b) TiO_2 suspensions, for different angles of incidence and particle volume fractions f (indicated by each curve).

The values of the imaginary part of the effective RI retrieved from the best fits of the theoretical model to the experimental profiles obtained for different angles of incidence and different particle concentrations are plotted in Figs. 6(a) and 6(b) for PMMA and TiO_2 suspensions, respectively.

We can see that the retrieved values of the imaginary part of the effective RI do exhibit a noticeable dependence on the angle of incidence. This fact reveals the approximate nature of the optical model, even though the model fits very well all the experimental profiles. The limitations of the model may come from any of the several hypotheses used to derive the theoretical model given in Eq. (1). In particular the assumption that the effective exciting fields decay exponentially with a decay constant μ_z could need improvement. Also, the assumption that the intensity of light scattered by a particle within the angular range observed by the CCD is constant [27] may not be sufficiently precise. We may note in Fig. 6(a) that the data points for an angle of incidence of 30° and particle volume concentration of 11.2%, 15.2%, and 20.9% have a change in tendency compared to their corresponding curves. This might be due to some partial ordering of the particles near the surface introducing interference effects at particular angles of incidence. Nevertheless, at this point we can take the variations of the retrieved values of the $\text{Im}(n_{\text{eff}})$ as their uncertainty and still obtain a useful measurement, as we will see below. In this case we estimate the uncertainty on measuring the imaginary part of the effective RI of one sample at about 25%.

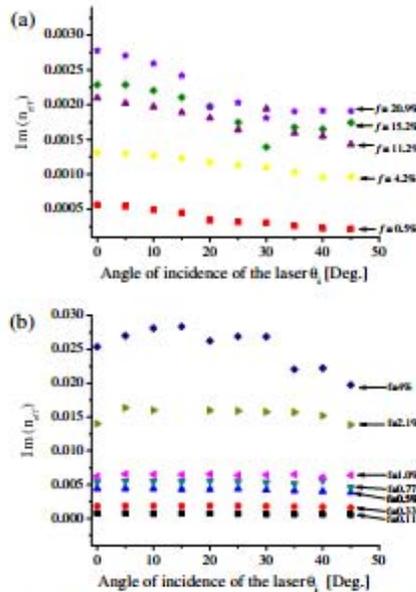


Fig. 6. Retrieved values of the imaginary part of the effective RI for (a) PMMA and (b) TiO₂ suspensions for different angles of incidence and particle volume fractions f (indicated by each curve).

5. Discussion

A. Comparison of the Retrieved Effective Refractive Index with Theory

The effective RI of a dilute suspension of particles is well approximated by the van de Hulst RI [30,31]. For a monodisperse suspension of particles the van de Hulst effective RI is given by [16]

$$n_{\text{eff}} = n_m \left(1 + i \frac{3f S(0)}{2 x_m^3} \right), \quad (2)$$

where n_m is the RI of the matrix medium, which is assumed to be a transparent and homogeneous substance, $S(0)$ is the forward scattering amplitude [31] of a colloidal particle of radius a immersed in the matrix and it is a function of the particles' RI (n_p) and that of the matrix (n_m), f is the volume filling fraction occupied by the particles, and x_m is the so-called size parameter given by $x_m = n_m k_0 a$, where $k_0 = 2\pi/\lambda$ and λ is the wavelength in vacuum.

For moderately dense suspensions of scattering particles corrections to the van de Hulst model can be found in Keller's model for the effective propagation constant [32]. Keller's model gives a relatively simple formula if we assume a simple "hole-correlation" function between a pair of particles [32]:

$$k_{\text{eff}} = k_m \left\{ 1 + \frac{2\pi i}{k_m^3} \rho S(0) + \frac{(2\pi)^2}{k_m^6} \rho^2 S^2(0) G(k_m) \right\}, \quad (3)$$

where $\rho = f/V_p$ is the number density of particles, with $V_p = 4\pi a^3/3$ being the volume of one particle, and k_m is the propagation constant in the medium surrounding the particles of RI n_m and is given by $k_m = 2\pi n_m/\lambda$. The function $G(k_m)$ takes the form [32]

$$G(k_m) = 1 + \sin^2(2k_m a) + 2i \left[a - \frac{1}{4} \sin(4k_m a) \right]. \quad (4)$$

The effective RI from Keller's model can be obtained simply as $n_{\text{eff}} = k_{\text{eff}}/k_0$.

In Fig. 7 we plot the values obtained for the real part of the effective RI versus the volume fraction of the particles for the PMMA turbid suspensions and the predictions of the van de Hulst and Keller's models. These two models predict the same straight line for this type and size of particles. We can see that the experimental data correspond very well with the theoretical models.

The retrieved values of the imaginary part of the effective RI of the PMMA suspensions showed a small offset (of about 1×10^{-4}) that we believe is probably due to the experimental device, owing to the smoothing of the profiles because of aberrations of the lens and some misalignment. We removed the offset and the results are plotted in Fig. 8 together with the predictions of the van de Hulst and Keller's models. In this case, Keller's model bends away from the straight line predicted by the van de Hulst formula. The reduction in scattering efficiency by the particles with increasing concentration of particles is commonly referred to as being in the dependent scattering regime [32]. This effect is well known for these types of particles. We can see that the experimental data correspond very well with Keller's model up to 15% of the particle volume fraction.

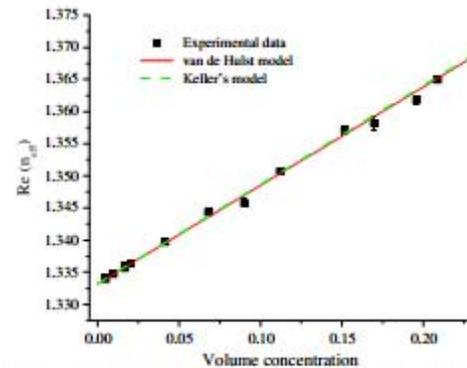


Fig. 7. Plot of the retrieved values of the real part of the effective RI of PMMA particle suspensions and the predictions of van de Hulst and Keller's models for the effective RI.

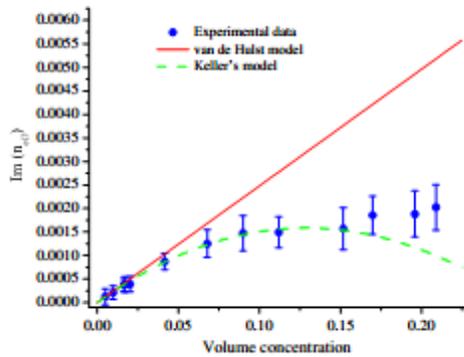


Fig. 8. Plot of the retrieved values of the imaginary part of the effective RI of the PMMA particle suspensions and the predictions of van der Hulst and Keller's models for the effective RI.

Figures 7 and 8 show that effective RI obtained with the present method is the same as the one traditionally used only for the coherent component of light in turbid media (see [16] and references therein). As already said, this RI has a nonlocal nature [17], and care must be exercised when using it in the usual continuum electrodynamics formulas for reflection coefficients [19].

In Fig. 9 we plot the real and imaginary parts of the effective RI obtained for the TiO₂ particle suspensions as a function of the particles' volume concentration.

It is difficult to obtain meaningful comparisons of the values obtained for the effective RI of the TiO₂ suspensions with theoretical predictions of the van der Hulst or Keller's models. The reason is that the TiO₂ particles are not spherical, are birefringent, and have a large polydispersity. Nevertheless, we can still perform a significant test on the correctness of the values obtained for Im(*n_{eff}*) for the TiO₂ suspensions if we can compare the values obtained above with values obtained from extinction measurements of the laser beam traversing a parallel faces cuvette filled with TiO₂ suspensions. Since extinction measurements can be performed only in very dilute suspensions, we compare the rate of change of Im(*n_{eff}*) with increasing particle concentration. From fitting the model to the experimental intensity profiles we obtain

$$\left. \frac{\text{Im}\{n_{\text{eff}}\}}{f} \right|_{\text{Abbe-type}} = 0.74 \pm 15\%,$$

whereas from extinction measurements we get

$$\left. \frac{\text{Im}\{n_{\text{eff}}\}}{f} \right|_{\text{extinction}} = 0.71 \pm 5\%.$$

We can see that both values agree rather well, indicating that the values obtained with the Abbe-type

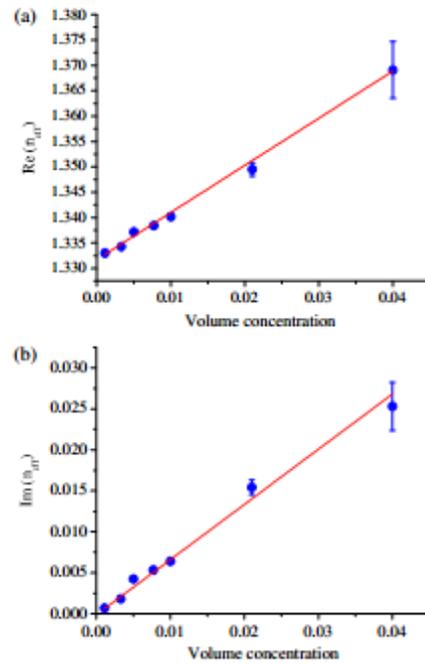


Fig. 9. Plot of Re(*n_{eff}*) and Im(*n_{eff}*) versus the particles' volume concentration for the TiO₂ suspensions. Here again, the uncertainty was taken from the angular spread of the data as a function of the angle of incidence of the laser beam.

refractometer are in fact useful within the experimental uncertainty.

B. Values of the Attenuation Constant of the Exciting Fields

Upon fitting the theoretical model to the experimental profiles, in addition of obtaining the effective RI, the value for the attenuation constant μ_z in Eq. (1) is also obtained. Some representative values of μ_z retrieved from fitting the model to experimental data for volume concentrations of 4.2% and 20.9% for PMMA and 0.33% and 1% for TiO₂ suspensions are shown in the second column of Table 1.

We compare the values of μ_z given in Table 1 with the decay constant of the coherent wave inside the turbid medium. Assuming a plane wave incident at an angle θ_i from the prism side, the coherent transmitted wave in the turbid medium has a wave vector with a complex *z* component, and its imaginary part is given by

$$k_z^{\text{coh}} = \text{Im} \left\{ k_0 \sqrt{n_{\text{eff}}^2 - n_p^2 \sin^2 \theta_i} \right\}. \quad (5)$$

Evaluating the latter expression for the angles of incidence considered in Table 1 and assuming *n_{eff}* is

Table 1. Values of μ_z in the Best Fits of the Theoretical Model in Figs. 3 and 4 and the Decay Constant of the Coherent Wave

PMMA		μ_z (nm ⁻¹)	Decay Constant of the Coherent Wave (nm ⁻¹)
$f = 4.2\%$	$\theta_i = 5^\circ$	$1.36e-4$	$1.13e-05$
	$\theta_i = 40^\circ$	$2.87e-4$	$1.64e-05$
$f = 20.9\%$	$\theta_i = 10^\circ$	$6.56e-4$	$2.31e-05$
	$\theta_i = 40^\circ$	$9.02e-4$	$3.234e-05$
TiO ₂	$\theta_i = 5^\circ$	$1.33e-4$	$1.86e-05$
	$\theta_i = 35^\circ$	$1.98e-4$	$2.44e-05$
$f = 1\%$	$\theta_i = 5^\circ$	$2.31e-4$	$6.52e-05$
	$\theta_i = 40^\circ$	$5.39e-4$	$9.47e-05$

given by the van de Hulst effective RI given in Eq. (2), we obtain the values shown in the second column of Table 1. We see that the values of μ_z are larger by about 1 order of magnitude than the values obtained from Eq. (5). The decay parameter μ_z in the theoretical model is an empiric parameter that tells us how fast the effective waves exciting the scattering particles embedded in the effective medium of RI n_{eff} decay. The values reported in Table 1 can be used to guide future attempts to derive from first principles the theoretical model proposed in [27].

C. Using the Inflection Point to Determine the Real Part of the Effective RI

When the imaginary part of the effective RI is small the angular-intensity profile drops sharply to zero within a small angular range. Clearly there is an inflection point in the intensity profile just before the intensity profile reaches zero. Although strictly speaking, when the effective RI is complex there is no longer a critical angle, within some limits, the inflection can be considered as the equivalent to critical angle.

For a not too large imaginary part of the effective RI we can use Snell's law to determine the real part of the effective RI from the angular location of the inflection point, θ_M . That is, we can use

$$\text{Re}(n_{\text{eff}}) = n_p \sin \theta_M. \quad (6)$$

We compared the values obtained with Eq. (6) with those obtained from fitting the theoretical model for all the experimental profiles obtained for the PMMA suspensions and found these are equal within the experimental uncertainty. Nevertheless, when the imaginary part is not small enough, the inflection point may not yield accurately the real part of the effective RI. In fact, for sufficiently large imaginary parts of the effective RI there might not be an inflection point, but there might still be an intensity profile to which one can fit the theoretical model and retrieve the effective RI.

We can use the theoretical model given in Eq. (1) to decide when one can use the inflection point to determine accurately the real part of the effective RI. In Fig. 10 we plot the angle derivative of the intensity

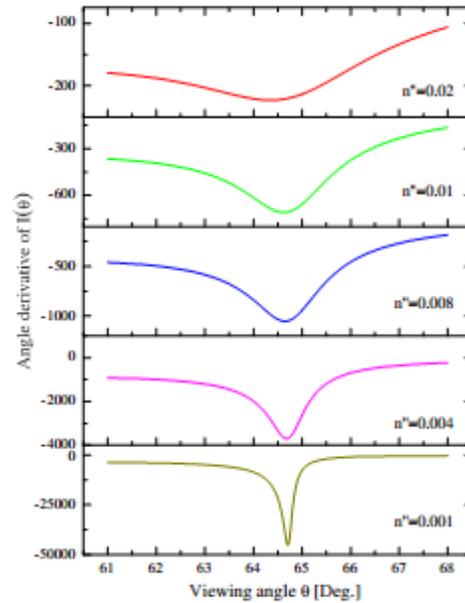


Fig. 10. Plots of the angle derivative of the intensity profiles predicted by the theoretical model in Eq. (1) for $\text{Re}(n_{\text{eff}}) = 1.37$ and varying values of the $\text{Im}(n_{\text{eff}})$. We assumed the RI of the prism was 1.515 and we took the values of μ_z as 10 times the value given by Eq. (5).

profiles predicted by Eq. (1) for a sample with $\text{Re}(n_{\text{eff}}) = 1.37$ and increasing value of $\text{Im}(n_{\text{eff}})$. We assumed the RI of the prism is 1.515 and supposed the value of μ_z was 10 times the value given by Eq. (5). We can appreciate in the graphs that the inflection point is basically at the same viewing angle up to $\text{Im}(n_{\text{eff}}) = 0.001$. In these cases using Eq. (6) would give an accurate value of the real part of the effective RI at least to the third decimal place. For the curve with $\text{Im}(n_{\text{eff}}) = 0.01$ the error in obtaining the value of $\text{Re}(n_{\text{eff}})$ is $+0.003$. Finally, we can appreciate in Fig. 10 that for values of $\text{Im}(n_{\text{eff}})$ larger than 0.02 there will be no inflection point, and thus only by adjusting the theoretical model could it be possible to retrieve the value of $\text{Re}(n_{\text{eff}})$.

6. Summary and Conclusions

We obtained angular-intensity profiles of diffusely reflected light around the critical angle for PMMA and TiO₂ particle suspensions of different volume concentrations. We fitted a recently derived model for the angular-intensity profiles and retrieved the real and imaginary parts of the effective RI of the particle suspension. The model fits very well all the experimental intensity profiles.

The values retrieved for the real and imaginary parts of the effective RI from fitting the theoretical model to the experimental profiles showed some

variations with the angle of incidence. For the real part the dependence is very small in relative terms, whereas for the imaginary part it can be relatively large. We believe this is due to limitations of the optical model owing to the assumptions used to derive it; in particular, the assumption that the intensity of the effective sources within the turbid medium decay exponentially with a decay constant μ_2 could need improvement. We considered the dispersion of the retrieved values of the real and imaginary parts of the effective RI of the samples at different angles of incidence as the uncertainty. For the real part the uncertainty was in the fourth decimal place for most samples, whereas for the imaginary part the uncertainty was about 25%.

For the PMMA latex suspensions of different volume concentrations we compared the obtained values of the real and imaginary parts of the effective RI with the predictions of the van de Hulst RI and with Keller's model. For the real part of the effective RI both models coincide and predict a linear dependence with the volume concentration. The retrieved values from the intensity profiles compare very well with the predictions of the models. For the imaginary part the van de Hulst model predicts a linear relationship, whereas Keller's model predicts a curve bending away from the linear relationship toward smaller values. The retrieved values of the imaginary part of the effective RI of the latex suspension showed a small offset that we believe is probably due to the experimental device, owing to the smoothing of the profiles because of aberrations of the lens. After removing this offset, the retrieved values compared very well with Keller's predictions up to about 15% in volume concentration of the particles. The TiO₂ particle suspensions had a wide size distribution and the particles are not spherical. In this case we did not attempt a comparison with theoretical predictions. Nevertheless we compared the value of the increment of the imaginary part of the effective RI per unit change in the volume concentration with the value obtained from extinction measurements on the same samples and found very good agreement.

We also verified that for turbid samples with a complex effective RI with a relatively sharp cutoff on the intensity profile, the real part of the effective RI obtained from the fits coincides very well with the values one gets locating the inflection point of the intensity profiles and considering this angle as the critical angle between two media of real refractive indices, and subsequently using Snell's law to determine the RI of the turbid medium (only the real part). Then we used the theoretical model to investigate the limits on using only the inflection point to determine the real part of the effective RI.

One of the advantages of measuring the real part of the effective RI is clearly revealed by our results. The imaginary part of the RI becomes insensitive to variation in the volume fraction of particles for moderate values of the volume fraction, whereas the real part remains sensitive at much higher values of the

volume fraction of the particles. One may infer that the loss in sensitivity to the concentration of particles means a loss in sensitivity to other variables as well, such as particle size, RI, and so on. We believe this fact illustrates very well the application prospects of a validated refractometry of turbid media.

We acknowledge financial support from Dirección General de Asuntos del Personal Académico (UNAM) through grant PAPIIT IN-106712. H. C.-T. is grateful to Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología for financial support. We also acknowledge Dr. Asur Guadarrama Santana for technical support during the realization of this research.

References

1. M. Lax, "Multiple scattering of waves II. The effective field in dense systems," *Phys. Rev.* **85**, 621 (1952).
2. A. Ishimaru, *Wave Propagation and Scattering in Random Media* (Academic, 1978).
3. J. V. Champion, G. H. Meeten, and M. Senior, "Refractive index of particles in the colloidal state," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **74**, 1319-1329 (1978).
4. K. Alexander, A. Killey, G. H. Meeten, and M. Senior, "Refractive index of concentrated colloidal dispersions," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **77**, 361-372 (1981).
5. L. Tsang and J. A. Kong, "Effective propagation constants for coherent electromagnetic waves propagating in media embedded with dielectric scatterers," *J. Appl. Phys.* **53**, 7162-7173 (1982).
6. G. H. Meeten and A. N. North, "Refractive index measurement of turbid colloid fluids by transmission near the critical angle," *Meas. Sci. Technol.* **2**, 441-447 (1991).
7. M. Mohammadi, "Colloidal refractometry: meaning and measurement of refractive index for dispersions; the science that time forgot," *Adv. Colloid Interface Sci.* **62**, 17-29 (1995).
8. G. H. Meeten and A. North, "Refractive index measurement of absorbing and turbid fluids by reflection near the critical angle," *Meas. Sci. Technol.* **6**, 214-221 (1995).
9. Y. Kuga, D. Rice, and R. D. West, "Propagation constant and the velocity of the coherent wave in a dense strongly scattering medium," *IEEE Trans. Antennas Propag.* **44**, 326-332 (1996).
10. A. J. Jaaskelainen, K.-E. Peiponen, J. Rätty, U. Tapper, O. Rieherd, E. I. Kauppinen, and K. Lumme, "Estimation of the refractive index of plastic pigments by Wiener bounds," *Opt. Eng.* **39**, 2959-2963 (2000).
11. L. Hespel, S. Mainguy, and J. J. Greffet, "Theoretical and experimental investigation of the extinction in a dense distribution of particles: nonlocal effects," *J. Opt. Soc. Am. A* **18**, 3072-3076 (2001).
12. M. A. Bartlett and H. Jiang, "Effect of refractive index on the measurement of optical properties in turbid media," *Appl. Opt.* **40**, 1735-1741 (2001).
13. C. Yang, A. Wax, and M. S. Feld, "Measurement of the anomalous phase velocity of ballistic light in a random medium by use of a novel interferometer," *Opt. Lett.* **26**, 235-237 (2001).
14. R. G. Barrera and A. García-Valenzuela, "Coherent reflectance in a system of random Mie scatterers and its relation to the effective-medium approach," *J. Opt. Soc. Am. A* **20**, 296-311 (2003).
15. A. García-Valenzuela and R. G. Barrera, "Electromagnetic response of a random half-space of Mie scatterers within the effective medium approximation and the determination of the effective optical coefficients," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **79-80**, 627-647 (2003).
16. A. Reyes-Coronado, A. García-Valenzuela, C. Sánchez-Pérez, and R. G. Barrera, "Measurement of the effective refractive index of a turbid colloidal suspension using light refraction," *New J. Phys.* **7**, 89 (2005).
17. R. G. Barrera, A. Reyes-Coronado, and A. García-Valenzuela, "Nonlocal nature of the electrodynamics response of colloidal systems," *Phys. Rev. B* **75**, 184202 (2007).

18. H. Ding, J. Q. Lu, W. A. Wooden, P. J. Kragel, and X.-H. Hu, "Refractive indices of human skin tissues at eight wavelengths and estimated dispersion relations between 300 and 1600 nm," *Phys. Med. Biol.* **51**, 1479–1489 (2006).
19. E. Gutiérrez-Reyes, A. García-Valenzuela, and R. G. Barrera, "Extension of Fresnel's formulas for turbid colloidal suspensions: a rigorous treatment," *J. Phys. Chem. B* **118**, 6015–6031 (2014).
20. A. García-Valenzuela, R. G. Barrera, and E. Gutiérrez-Reyes, "Rigorous theoretical framework for particle sizing in turbid colloids using light refraction," *Opt. Express* **16**, 19741–19756 (2008).
21. A. García-Valenzuela, C. Sánchez-Pérez, R. G. Barrera, and E. Gutiérrez-Reyes, "On the retrieval of particle size from the effective optical properties of colloids," *Physica B* **405**, 3016–3021 (2010).
22. W. R. Calhoun, H. Maeta, A. Combs, L. M. Bali, and S. Bali, "Measurement of the refractive index of highly turbid media," *Opt. Lett.* **35**, 1224–1226 (2010).
23. J.-C. Lai, Y.-Y. Zhang, Z.-H. Li, H.-J. Jiang, and A.-Z. He, "Complex refractive index measurement of biological tissues by attenuated total reflection ellipsometry," *Appl. Opt.* **49**, 3235–3238 (2010).
24. Q. Ye, J. Wang, Z.-C. Deng, W.-Y. Zhou, C.-P. Zhang, and J.-G. Tian, "Measurement of the complex refractive index of tissue-mimicking phantoms and biotissue by extended differential total reflection method," *J. Biomed. Opt.* **16**, 097001 (2011).
25. E. Gutiérrez-Reyes, A. García-Valenzuela, and R. G. Barrera, "Overview of an effective-medium approach to the reflection and refraction of light at a turbid colloidal half-space," *Phys. Status Solidi B* **249**, 1140–1147 (2012).
26. K. G. Goyal, M. L. Dong, V. M. Nguemaha, B. W. Worth, P. T. Judge, W. R. Calhoun, L. M. Bali, and S. Bali, "Empirical model of total internal reflection from highly turbid media," *Opt. Lett.* **38**, 4888–4891 (2013).
27. A. García-Valenzuela and H. Contreras-Tello, "Optical model enabling the use of Abbe-type refractometers on turbid suspensions," *Opt. Lett.* **38**, 775–777 (2013).
28. D. Malacara, *Geometrical and Instrumental Optics* (Academic, 1988).
29. J. R. Devore, "Refractive indices of rutile and sphalerite," *J. Opt. Soc. Am.* **41**, 416–419 (1951).
30. H. C. van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles* (Wiley, 1957).
31. C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (Wiley, 1983).
32. A. García-Valenzuela, H. Contreras-Tello, J. A. Olivares, and F. L. S. Cuppo, "Insights into the dependent-scattering contributions to the extinction coefficient in highly scattering suspensions," *J. Opt. Soc. Am. A* **30**, 1328–1334 (2013).

Optical model enabling the use of Abbe-type refractometers on turbid suspensions

Augusto García-Valenzuela* and Humberto Contreras-Tello

Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México,
Apartado Postal 70-186, Distrito Federal 04510, México

*Corresponding author: augusto.garcia@ccadet.unam.mx

Received November 22, 2012; revised January 24, 2013; accepted February 2, 2013;
posted February 4, 2013 (Doc. ID 180439); published February 28, 2013

We derive a simple model for the angular-intensity profiles of diffuse light transmitted from a turbid colloid into a transparent medium of higher refractive index (RI) near the critical angle. Adjusting this model to experimental profiles obtained with an Abbe-type refractometer offers a sensitive and robust way of measuring the complex effective RI of highly scattering media. © 2013 Optical Society of America
OCIS codes: 120.4640, 120.4530, 290.7050, 260.2110.

Most commonly the refractive index (RI) of transparent liquids is measured by determining the critical angle of the interface between the sample liquid and the base of an optical prism of higher RI. If the interface is illuminated with diffuse light from the sample side, the transmitted light into the prism is confined to a cone limited by the critical angle of the interface. Measuring the angle of the illuminated cone on the prism side gives the critical angle of the interface, and from it one determines the RI of the sample liquid. This is the basic principle of the Abbe refractometer introduced many years ago [1]. The original Abbe refractometer is still the most popular refractometer for characterizing liquids in research laboratories and in the industry, probably because its robustness and high precision.

Meeten and North investigated the use of a standard Abbe-type refractometer with turbid colloids about two decades ago [2]. In recent years the use of other critical-angle techniques with turbid media have been studied [3–5], but to our knowledge, the seminal work of Meeten and North with an Abbe refractometer in [2] has not been continued. In [2], it was found that the sharpness in the intensity profile of light transmitted into the prism near the critical angle was degraded compared to that for a transparent liquid as the sample became more and more opaque. The reason is that the effective RI of turbid colloids is complex, even in the absence of optical absorption, due to scattering. They assumed that the critical angle of the interface with turbid colloids was the smallest angle for which no light was transmitted into the prism. This is actually not always correct, and the error can be relatively large for some highly turbid suspensions. A suitable alternative is to develop an optical model for the angular intensity profile of light transmitted around the critical angle and retrieve the complex effective RI from fitting the model to experimental profiles. In this Letter we put forth such a model.

In general, the intensity profile of the light transmitted into the prism depends on the real and the imaginary part of the RI of the colloid and on the way it is illuminated. In the standard Abbe refractometer, the sample is illuminated with diffuse light from the sample side. However, with light-scattering colloidal fluids it is also possible to illuminate the sample from the prism side and observe more clearly the cone of diffuse light transmitted back

into the prism [6]. In this case the thickness of the sample cell is of no great concern. We will consider this configuration type in this Letter.

Let us consider a set of particles embedded in a boundless homogeneous and transparent material (the matrix) of RI n_m and located randomly within the half-space $z < 0$. Let us consider that a monochromatic plane wave at frequency ω is incident from the upper half-space ($z > 0$). The electric field scattered by any of the particles may be expanded in a plane-wave spectrum given in terms of the currents (polarization, conduction, and/or magnetization currents) induced within the particle, $\mathbf{J}_n^{\text{ind}}$. For points of observation above $z = 0$, we can express the field scattered by the n th particle whose center is at \mathbf{r}_n as

$$\mathbf{E}_n^s(\mathbf{r}) = \frac{-\omega\mu_0}{8\pi^2} \int d^2k_{\parallel} \exp(i\mathbf{k}_{\perp} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)) s_n(\mathbf{k}_{\parallel}), \quad (1)$$

where $d^2k_{\parallel} = dk_x dk_y$; $\mathbf{k}_{\perp} = k_x \hat{\mathbf{a}}_x + k_y \hat{\mathbf{a}}_y$; $k_x = (k_0^2 n_m^2 - k_z^2 - k_y^2)^{1/2}$;

$$s_n(\mathbf{k}_{\parallel}) = \frac{(\mathbf{I} - \hat{\mathbf{k}}_{\perp} \hat{\mathbf{k}}_{\perp})}{k_z} \cdot \int_{V_n} d^3r' \exp(-i\mathbf{k}_{\perp} \cdot \mathbf{r}') \mathbf{J}_n^{\text{ind}}(\mathbf{r}')$$

$\hat{\mathbf{a}}_x$, $\hat{\mathbf{a}}_y$, and $\hat{\mathbf{a}}_z$ are unit vectors along the x , y , and z coordinate axes, respectively; ω is the angular frequency of light; μ_0 is the magnetic permeability of vacuum; and V_n is the volume of the n th particle. Equation (1) is a linear superposition of homogeneous and evanescent plane waves in the matrix. Note that the kernel is divided by k_z which is zero when $k_x^2 + k_y^2 = k_0^2 n_m^2$. This corresponds to plane waves traveling parallel to the surface of the system (the plane $z = 0$).

Now, let us consider that these plane waves travel in an effective medium with an effective refractive n_{eff} (which is in general complex [4]). In this case, we replace k_x and k_z with $k_{\text{eff}} = k_x + k_z^{\text{eff}} \hat{\mathbf{a}}_z$ and $k_z^{\text{eff}} = (k_0^2 n_{\text{eff}}^2 - k_x^2 - k_y^2)^{1/2}$. Upon doing these changes we should reinterpret the induced currents inside the particles as the induced currents in excess of those currents that would be generated in a matrix of RI n_{eff} and inside the volume occupied by the particles. At this point, we can consider

that the incidence medium (the positive half-space) has a different RI n_p , which is assumed real. By introducing the interface, the field exciting all of the particles is modified and now includes multiple reflections among the particles and the interface.

Let us assume that the detection plane is at a large distance from the interface. First we propagate the scattered field by the particle to a plane just before the interface by evaluating Eq. (1) with the changes mentioned above at $z = 0^-$. Then, the field just on the other side of the interface at $z = 0^+$ is obtained by splitting the fields into its transverse electric (TE) and transverse magnetic (TM) components and multiplying by the corresponding transmission coefficient. Then we

replace $s_n^{\text{eff}}(\mathbf{k}_1)$ by $\mathbf{q}_n(\mathbf{k}_1) \equiv \vec{\mathbf{t}}(\mathbf{k}_1) \cdot s_n^{\text{eff}}(\mathbf{k}_1) = t^{\text{TE}} s_{n,\text{TE}}^{\text{eff}}(\mathbf{k}_1) \hat{\mathbf{s}}_{\text{TE}} + t^{\text{TM}} s_{n,\text{TM}}^{\text{eff}}(\mathbf{k}_1) \hat{\mathbf{s}}_{\text{TM}}$, where t^{TE} and t^{TM} are the transmission coefficients for TE and TM polarized waves, respectively, $s_{n,\text{TE}}^{\text{eff}}(\mathbf{k}_1)$ and $s_{n,\text{TM}}^{\text{eff}}(\mathbf{k}_1)$ are the projections of $s_n^{\text{eff}}(\mathbf{k}_1)$ on the unit vectors $\hat{\mathbf{s}}_{\text{TE}} = (\mathbf{k}_{\text{eff}} \times \hat{\mathbf{a}}_z) / |\mathbf{k}_{\text{eff}} \times \hat{\mathbf{a}}_z|$ and $\hat{\mathbf{s}}_{\text{TM}} = (\mathbf{k}_{\text{eff}} \times \hat{\mathbf{s}}_{\text{TE}}) / |\mathbf{k}_{\text{eff}} \times \hat{\mathbf{s}}_{\text{TE}}|$. Now, we can introduce the factor $\exp(ik_z^{\text{eff}} z)$ with $k_z^{\text{eff}} = (k_0^2 n_p^2 - k_x^2 - k_y^2)^{1/2}$ in the kernel of the plane-wave expansion of $\mathbf{E}_n^{\text{eff}}$ at $z = 0^-$ to propagate the field to the far zone in the incidence medium of RI n_p . We can use the method of stationary phase to evaluate the integrals. To this end, we assume that the interface transmits light through an aperture with a large but finite area A on the plane $z = 0$. We get

$$\mathbf{E}_n^{\text{eff}}(\mathbf{r}) = E_0 \frac{\cos \theta \exp(ik_p r)}{r} \exp(-ik_{\text{eff}} \cdot \mathbf{r}_n) \mathbf{q}_n(k_1, k_2), \quad (2)$$

where $E_0 = ik_p \omega \mu_0 / 4\pi$, $k_1 = k_p \sin \theta \cos \phi$, and $k_2 = k_p \sin \theta \sin \phi$ are the coordinates of the stationary phase point in the (k_x, k_y) space. (r, θ, ϕ) are spherical coordinates of the observation point \mathbf{r} . Also, now $\mathbf{k}^{\text{eff}} = k_1 \hat{\mathbf{a}}_x + k_2 \hat{\mathbf{a}}_y + k_z^{\text{eff}} \hat{\mathbf{a}}_z$ with $k_z^{\text{eff}} = \sqrt{k_0^2 n_p^2 - k_1^2 - k_2^2}$, which is in general a complex quantity. The intensity is given by the magnitude of the time average of Poynting's vector, which in this case gives $I_n = (1/2) \langle \mathbf{k}_p / \omega \mu_0 \rangle |\mathbf{E}_n^{\text{eff}}|^2$.

To obtain the intensity profile in the detection plane we must add the contribution of all scattering particles and take the configurational average over their position and, if appropriate, also over their size, RI and shape. For simplicity we assume the probability density of finding the center of any given particle below the interface is uniform and given by $1/V$ where V is the volume accessible to the particles. If there are N particles in total, we get

$$I(\mathbf{r}) = \rho A \frac{\cos^2 \theta}{r^2} \int_A d^2 r_{\parallel} \int_0^{-\infty} dz_n \exp[2\text{Im}(k_z^{\text{eff}}) z_n] \langle q^2 \rangle, \quad (3)$$

where $A = (1/2) \omega \mu_0 k_p^3 / (4\pi)^2$, $q \equiv |\mathbf{q}_n(k_1, k_2)|$, $d^2 r_{\parallel} = dx_n dy_n$, $\rho = N/V$ is the number density of particles, and $\langle \cdot \rangle$ means the configurational average over the appropriate variables (e.g., particles' position, size, RI, and shape). Now, the transmission coefficients involved in q for either polarization can be supposed to be in the form of Fresnel transmission coefficients, which are proportional to k_z^{eff} . On the other hand, $s_n^{\text{eff}}(\mathbf{k}_1)$, also involved

in q , is inversely proportional to k_z^{eff} . Therefore, $\langle q^2 \rangle$ is a smooth function of k_1 and k_2 around the direction where k_z^{eff} reaches its minimum (the critical angle), and for a given r_n it can be approximated as constant within a small angular range around the critical angle. Furthermore, if a light beam is incident from the upper medium as is the case considered here (depicted in Fig. 1), a coherent beam is refracted into the turbid medium [7], and its amplitude decays exponentially into the scattering medium. Near the interface the coherent field dominates over the diffuse field, and because $\langle q^2 \rangle$ is proportional to amplitude square of the field exciting the particles, it is reasonable to approximate $\langle q^2 \rangle$ simply as constant times $\exp(\mu_z z_n)$. With the stated assumptions, Eq. (3) reduces to

$$I(\theta) = \frac{C \cos^2 \theta}{\mu_z + 2 \text{Im}(k_z^{\text{eff}})}, \quad (4)$$

where C and μ_z are experimental constants and, as said before, $k_z^{\text{eff}} = k_0(n_{\text{eff}}^2 - n_p^2 \sin^2 \theta)^{1/2}$.

We can readily compare the model in Eq. (4) with experimental intensity profiles. We obtained a few experimental profiles for colloids of latex particles in water. We used a Dove prism with a cylindrical container clamped at its base and filled with the colloidal fluid. A laser beam of wavelength 635 nm was incident to the prism-colloid interface at about 40° . The angular profile of diffuse light reflected near the critical angle was registered using a simple lens and a CCD placed on the focal plane of the lens. The experimental setup and measurement procedure we used here was described in detail in [6].

In Fig. 2 we plot the experimental angular intensity profiles obtained for suspensions of spherical, nearly monodisperse latex particles of about 250 nm in diameter (less than 3% size range) and RI of about 1.47 in water for four volume concentrations, $f = 2\%$, 5%, 10%, and 12%. We also plot a fit of Eq. (4) to each experimental curve. We can see in Fig. 2 that the fits of Eq. (4) reproduce very well the experimental data. The values of the complex RI n_{eff} obtained from Fig. 2 are $1.3328 + 0.00013i$ for 2%, $1.3353 + 0.00035i$ for 5%, $1.3395 + 0.00061i$ for 10%, and $1.3413 + 0.00090i$ for 12% volume concentration of latex particles. The values of μ_z used for the fits in Fig. 2 are 0.29, 0.56, 0.93, and $1.15 \mu\text{m}^{-1}$ for 2%, 5%, 10%, and 12% volume concentration of latex particles, respectively.

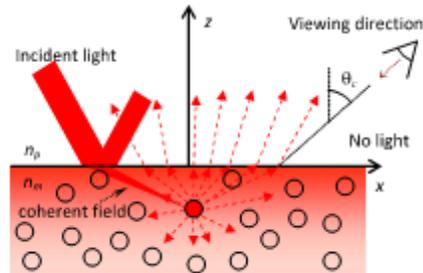


Fig. 1. (Color online) Transmission of light scattered by a particle in a turbid colloid to a medium of higher RI. The critical angle and the viewing direction are indicated.

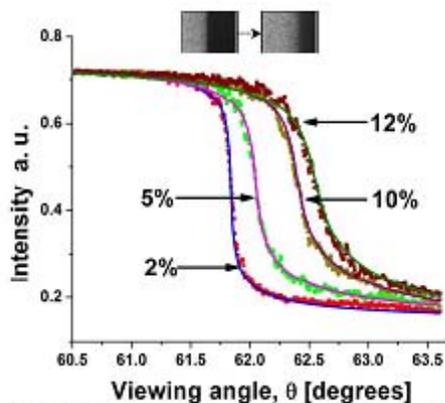


Fig. 2. (Color online) Fits (smooth curves) of the model in Eq. (4) to experimental angular profiles obtained with latex colloidal suspensions at different particle volume fractions. The intensity images at the CCD for 2% and 12% latex volume concentration are shown in the insert.

An analysis of the sensitivity and uncertainties on fitting the model to experimental profiles will be performed in subsequent works. To this end, variations to the model may be explored as well as using different angles of incidence in the experiments. A more versatile experimental device than that reported in [6] to allow for a variable angle of incidence is currently being

assessed. Nevertheless, the present Letter already gives the main guidelines to modeling the reflection of diffuse light near the critical angle and shows the viability of retrieving the complex RI of highly turbid colloids by reflection of diffuse light near the critical angle. A similar model can be used for a standard Abbe refractometer, but the dependence of (q^2) on the z_s assumed above should be modified to be consistent with purely diffuse light near the interface with the prism. Finally, it is important to keep in mind that the effective RI of turbid colloids should be used with caution when the scattering particles are not small with respect to the wavelength because nonlocal effects [7] should be expected.

We acknowledge financial support from DGAPA (UNAM) through grant PAPIIT IN-106712.

References

1. D. Malacara, *Geometrical and Instrumental Optics* (Academic, 1988).
2. G. H. Meeten and A. N. North, *Meas. Sci. Technol.* **2**, 441 (1991).
3. W. R. Calhoun, H. Maeta, A. Combs, L. M. Bali, and S. Bali, *Opt. Lett.* **35**, 1224 (2010).
4. A. Reyes-Coronado, A. García-Valenzuela, C. Sánchez-Pérez, and R. G. Barrera, *New J. Phys.* **7**, 89 (2005).
5. S. C. Zilio, *Opt. Express* **20**, 1862 (2012).
6. H. Contreras-Tello and A. García-Valenzuela, *J. Phys.: Conf. Ser.* **274**, 012129 (2011).
7. E. Gutiérrez-Reyes, A. García-Valenzuela, and R. G. Barrera, *Phys. Status Solidi B* **249**, 1140 (2012).

Understanding the performance of Abbe-type refractometers with optically absorbing fluids^{*}

H Contreras-Tello, R Márquez-Islas, O Vázquez-Estrada,
C Sánchez-Pérez and A García-Valenzuela

Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México,
Apartado Postal 70-186, Distrito Federal, 04510, Mexico

E-mail: augusto.garcia@ccadet.unam.mx

Received 25 October 2013, revised 28 November 2013

Accepted for publication 6 December 2013

Published 14 May 2014

Abstract

We investigate the use of Abbe-type refractometers with homogeneous absorbing fluids. We derive a simple model based on electromagnetic optics to describe quantitatively the angular distribution of light around the critical angle and report some experimental tests. First, we verify experimentally that the diffusing film near the base of the prism does in fact deliver light that refracts up to the critical angle. Then we compare experimental profiles of refracted light around the critical angle with theoretical profiles, and find very good agreement. Finally, we use the model to analyze some requirements and limitations on using Abbe-type refractometers on absorbing fluids.

Keywords: refractive index, optical absorption, refraction, optical instruments, critical angle

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

There is an increasing need for reliable small-scale refractometers for chemical and biological microfluidic devices [1–3]. Many different refractometry techniques are available today. However, most refractometric techniques assume that the sample medium is transparent, but very often the liquids analyzed in practical applications are not transparent and present optical opacity to different degrees. Relatively few works have analyzed the effects of optical opacity on the measurement of the real part of the effective refractive index of materials. Opacity in materials can be due to optical absorption or turbidity, or a combination of both. The effects of optical absorption on measuring the refractive index of homogeneous fluids can be readily analyzed by considering a complex refractive index and using conventional electrodynamics of continuous media. Some works have been published in the scientific literature over the years (see

for instance [4–9]). However, the case of optical turbidity needs more elaborate approaches requiring also the use of an effective refractive index, which has not yet been fully established for diffuse light. Fewer papers have been published related to refractometers used with turbid fluids (see for example [10–12]). Nonetheless, the case of only absorbing fluids is of great practical importance and merits a specific analysis.

Among the many refractometers proposed to date, possibly the most robust, while being very accurate, is the Abbe refractometer introduced many years ago [13]. Actually, most bench-top refractometers in use today are of the Abbe type. However, to our knowledge, small-scale refractometers have been pursued mostly with fiber optic sensors (see for instance [14–16]). These kinds of refractometers are compact, robust and sensitive, but they actually measure the refractive index only very close to the surface of the fiber optics, whereas Abbe-type refractometers actually measure the bulk refractive index, which is what one needs to measure in many applications. We are not aware of modern developments of small-scale refractometers for microfluidic devices based on the basic

^{*} This paper was an invited article at the Sensors and Applications XVII conference.

working principles of the Abbe refractometer. We believe this might be due to a lack of understanding of its performance and limitations when the fluids are optically opaque, as is the case in many novel applications with microfluidic devices.

In this paper, we study the applicability of Abbe-type refractometers on optically absorbing fluids that do not scatter light. The case of optically turbid samples will be dealt with in future works. To our knowledge, the analysis of Abbe refractometers used on absorbing, non-turbid liquids has been very scarce. We can only point out the work by Jaffe *et al* many years ago [8]. However, they considered the transmission of collimated light through a liquid film squeezed in-between two optical prisms with flat surfaces, while in true Abbe-type refractometers, light is scattered in all directions at the interface with the liquid sample. This is actually far more practical for the development of small-scale refractometers since there is no need to vary the angle of incidence.

Here, we present a succinct derivation of a simple formula for the angular intensity profile around the critical angle in a standard Abbe refractometer that allows taking into account optical absorption in the sample fluids and testing experimentally the derived model. A more elaborate derivation of the model was recently published in [17]. We believe the present work will aid in the design of new refractometric devices based on the basic principles of the Abbe refractometer for microfluidics and other applications.

2. Derivation of the optical model

In Abbe refractometers, the sample is in the form of a fluid film at the base of an optical prism of higher refractive index. Diffuse light is transmitted through the sample to the prism. Light transmitted into the prism is confined to angles of refraction smaller than the critical angle. Thus locating the edge of the light's cone yields the sample's refractive index. However, when the sample is not optically transparent, the edge becomes fuzzy and the determination of the refractive index may not be straightforward. In this work, we develop a model for the light's intensity angular profile around the critical angle in Abbe refractometers with homogeneous absorbing fluids. We suppose that light attenuation is exclusively due to light absorption.

Let us suppose that light is scattered in all directions just before the plane $z = -d$ below the interface with a transparent prism located at the plane $z = 0$. Let us suppose the space between the planes $z = -d$ and $z = 0$ is filled with the sample medium of refractive index n_m . The scattered field E^s at the plane $z = -d$ can be expressed as a plane wave expansion as follows (see [18], chapter 4):

$$E^s(x, y, -d) = \frac{1}{4\pi^2} \int dk_x dk_y \exp[i\mathbf{k}_+ \cdot (\mathbf{r} + d\hat{\mathbf{a}}_z)] s(k_x, k_y), \tag{1}$$

where $\mathbf{k}_+ = k_x\hat{\mathbf{a}}_x + k_y\hat{\mathbf{a}}_y + k_z\hat{\mathbf{a}}_z$ and $k_z = (k_0^2 n_m^2 - k_x^2 - k_y^2)^{1/2}$, $s(k_x, k_y) = s_x(k_x, k_y) + s_z(k_x, k_y)\hat{\mathbf{a}}_z$ with

$$s_x(k_x, k_y) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} E_x(x, y, -d) \exp(-ik_x x - ik_y y) dx dy. \tag{2}$$

$E_y(x, y, -d) = E_x(x, y, -d)\hat{\mathbf{a}}_x + E_y(x, y, -d)\hat{\mathbf{a}}_y$ is the transverse component of the electric field (x and y components) at the plane $z = -d$, $s_x(k_x, k_y) = s_x(k_x, k_y)\hat{\mathbf{a}}_x + s_y(k_x, k_y)\hat{\mathbf{a}}_y$ is the transverse component of $s(k_x, k_y)$ and (see [18], page 168)

$$s_z(k_x, k_y) = \frac{-k_x s_x - k_y s_y}{\sqrt{k_0^2 n_m^2 - k_x^2 - k_y^2}}. \tag{3}$$

Now, let us propagate these plane waves through the sample up the interface with the prism at $z = 0^-$. We obtain

$$E^s(x, y, 0^-) = \frac{1}{4\pi^2} \int dk_x dk_y \times \exp[ik_x x + ik_y y + ik_z d] s(k_x, k_y). \tag{4}$$

Then, the field just on the other side of the interface at $z = 0^+$ is obtained by splitting the fields into its transverse electric, TE, and transverse magnetic, TM, components and multiplying by the corresponding transmission coefficient. Then we change $s(k_x, k_y)$ by

$$\tilde{s}(k_x, k_y) \cdot s(k_x, k_y) = t^{TE} s^{TE}(k_x, k_y) \hat{\mathbf{s}}_{TE} + t^{TM} s^{TM}(k_x, k_y) \hat{\mathbf{s}}_{TM}, \tag{5}$$

where t^{TE} and t^{TM} are the transmission coefficients for TE and TM polarized waves respectively, and $s^{TE}(k_x, k_y)$ and $s^{TM}(k_x, k_y)$ are the projections of $s(k_x, k_y)$ on the unit vectors $\hat{\mathbf{s}}_{TE} = (\mathbf{k}_+ \times \hat{\mathbf{a}}_z)/|\mathbf{k}_+ \times \hat{\mathbf{a}}_z|$ and $\hat{\mathbf{s}}_{TM} = (\mathbf{k}_+ \times \hat{\mathbf{s}}_{TE})/|\mathbf{k}_+ \times \hat{\mathbf{s}}_{TE}|$. Since only the z component of \mathbf{k}_+ can be complex, we can see that $\hat{\mathbf{s}}_{TE}$ is a real unit vector. However, $\hat{\mathbf{s}}_{TM}$ is in general a complex unit vector. Now we can introduce the factor $\exp(ik_z^c z)$ with $k_z^c = (k_0^2 n_p^2 - k_x^2 - k_y^2)^{1/2}$ in the kernel to propagate the field into the incidence medium of refractive index n_p . Then, we can propagate the transmitted field to the far zone and use the method of stationary phase to evaluate the integrals (see [18], appendix chapter 4). To this end, we assume that the interface transmits light through an aperture with a large but finite area A on the plane $z = 0$, and bring the observation point far away compared to the lateral dimensions of the aperture. We obtain

$$E^s(r, \theta, \phi) = i\omega\mu_0 k_p \cos\theta \frac{\exp(ik_p r)}{4\pi r} \times \exp(ik_z^c d) \tilde{s}(k_1, k_2) \cdot s(k_1, k_2), \tag{6}$$

where $k_1 = k_p \sin\theta \cos\phi$ and $k_2 = k_p \sin\theta \sin\phi$ are the coordinates of the stationary phase point in the (k_x, k_y) space and (r, θ, ϕ) are spherical coordinates of the observation point \mathbf{r} . Also, now $\mathbf{k}_+ = k_1\hat{\mathbf{a}}_x + k_2\hat{\mathbf{a}}_y + k_z\hat{\mathbf{a}}_z$ with $k_z = \sqrt{k_0^2 n_m^2 - k_x^2 - k_y^2}$, which is in general complex. That is, now we have $k_z = \text{Re}(k_z) + i\text{Im}(k_z)$. Light intensity is given by the magnitude of the time average of Poynting's vector, which in the case of self-propagating plane waves is given by $I = \frac{1}{2} (k_p/\omega\mu_0) |E^s|^2$. Then, the intensity at the observation is

$$I(r) = B \left(\frac{\cos\theta}{r}\right)^2 \exp[-2\text{Im}(k_z^c d)] |\tilde{s}(k_1, k_2) \cdot s(k_1, k_2)|^2, \tag{7}$$

where $B = \omega\mu_0 k_p^3/32\pi^2$, we assumed the area A is large compared to the sample's depth d . Since the unit vectors $\hat{\mathbf{s}}_{TE}$

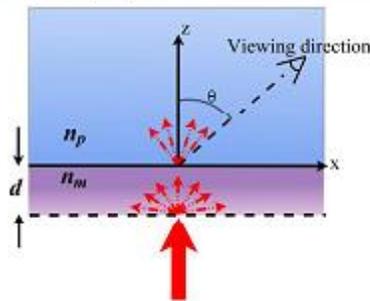


Figure 1. Illustration of the basic working principle of Abbe-type refractometers. Light is scattered in all directions at the lower interface of a liquid film and reaches the interface with a medium of higher refractive index. Scattered light refracts upon transmission into the upper medium within a cone limited by the critical angle of the interface.

and \hat{s}_{TM} are orthogonal to each other and we assume that light is randomly polarized, we have

$$|\vec{I}(k_1, k_2) \cdot \hat{s}(k_1, k_2)|^2 = |r^{TE}|^2 |s^{TE}(k_1, k_2)|^2 + |r^{TM}|^2 |s^{TM}(k_1, k_2)|^2 \quad (8)$$

Recall that k_1 and k_2 are functions of the viewing angles θ and ϕ . The intensity profile is measured over a very small range (compared to 2π) along the polar angle θ around the direction of the edge of the light cone and about the plane of incidence, that is, around $\phi = 0$. Note that $s(k_1, k_2)$ has a singularity at $k_z = 0$ (see equation (3)). However, in general, when the refractive index of the sample has an imaginary part, k_z is never zero, but it has a minimum when the real part of $k_0^2 n_m^2 - k_1^2 - k_2^2 = k_0^2 n_m^2 - k_0^2 n_p^2 \sin^2 \theta$ is minimum. We may refer to the viewing angle θ that minimizes the latter expression as the critical angle. If the effective refractive index approaches a real number, the minimum of the magnitude of k_z approaches zero and $s(k_1, k_2)$ becomes singular. However, the transmission coefficients r^{TE} and r^{TM} are in the form of Fresnel transmission coefficients, and both r^{TE} and r^{TM} are proportional to k_z . Thus, equation (8) does not have a singularity when $k_z = 0$. Thus, the function $|\vec{I}(k_1, k_2) \cdot \hat{s}(k_1, k_2)|^2$ may be assumed to be a smooth function of k_1 and k_2 , even around the critical angle, and therefore, we can approximate it as a constant within the small range of interest of viewing directions. Note that the angular spectrum of light scattered at $z = -d$, may include the light initially scattered by the diffusing layer (see figure 1) plus all multiple reflections between this layer and the interface of the prism. By assuming it is a smooth function, we are ignoring interference effects between these multiple reflections. This is justified for sample films many wavelengths thick, since interference effects would result in very fast angular oscillations of the refracted profile that are averaged out by the finite collection angle of detection optics. After this clarification, we can readily simplify equation (7) and write

$$I(\theta) = I_0 C \cos^2 \theta \exp[-2 \text{Im}(k_z^{\text{eff}})d], \quad (9)$$

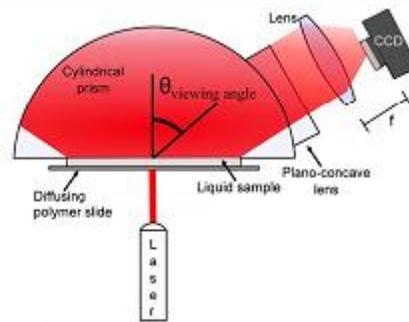


Figure 2. Schematic illustration of our experimental device designed to measure the angular intensity profiles of light refracted from a liquid sample into a prism of higher refractive index near the critical angle.

where $k_z^{\text{eff}} = k_0(n_{\text{eff}}^2 - n_p^2 \sin^2 \theta)^{1/2}$ and C is an instrumental constant determined experimentally. This is the main result of this paper. We must draw attention to the fact that θ in equation (9) is the angle of travel of light inside the prism. In a practical device, the detector will be placed outside the prism and one must take into account refraction of light when exiting the prism. Also, note that equation (9) does not depend on the angle of incidence of the laser. This is because we are assuming light is scattered in all directions within the sample independently of how the light is incident. In the following section, we describe our experimental setup for measuring the angular intensity profiles of light around the critical angle and then use it to test equation (9).

3. Experimental device

We assembled an experimental device as shown in figure 2. It consists of a semi-cylindrical prism made of BK7 glass of 30 mm radius and a diode laser of wavelength $\lambda = 635$ nm. We use a plano-concave lens to reduce the defocusing effect when light exits the prism. A cylindrical container holding the sample fluid is formed by clamping a silicon O-ring at the base of the semi-cylindrical prism with a translucent diffusing slab. The laser beam is incident to the diffusing film and is scattered in all directions. A fraction of the incident light gets transmitted into the sample liquid and reaches the interface with the semi-cylindrical prism. The diffusely transmitted light into the prism is confined to a light cone observable by the naked eye. A thin convex lens is placed just behind the plano-concave lens shown in the figure to map the angular distribution of the diffusely transmitted light to a spatial distribution of light intensity at the focal plane of the lens. A CCD camera registers the intensity distribution on the focal plane of the lens. The intensity image is integrated along the direction perpendicular to the plane of incidence, yielding the desired angular intensity profiles along the plane of incidence. The integration reduces the speckle noise considerably and is crucial to obtain useful profiles when using laser light. From the focal distance of the lens used in

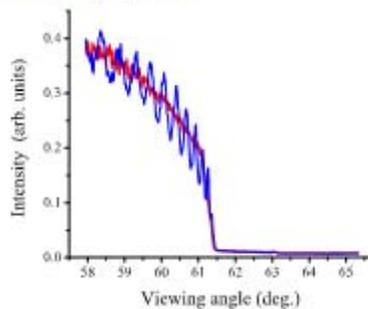


Figure 3. Graphs of the angular intensity profiles obtained with water films of two different thicknesses: d about 100λ and 16λ . The curve for the thinner thickness shows interference effects.

the setup, we obtain the relation between a displacement at the focal plane and a change in the angle of travel of the light before it enters the lens, and finally, using Snell's law and simple geometry, we relate the change in the angle of travel of light outside the prism to the change in the angle of travel inside the prism. The critical angle of the glass–water interface at $\lambda = 635 \text{ nm}$ was used as a reference point to construct the angular scale in the intensity profiles.

4. Experimental tests

4.1. Effect of sample's thickness

One of the assumptions of the model derived above is that the lateral dimensions of the illuminated area at the base of the prism can be regarded as infinite. Of course, in practice, the illuminated area is finite and one may question whether there can be scattered light traveling very close to grazing angles so that light refracts up to the critical angle. In fact, when the sample's width is very large compared to the wavelength, it becomes very difficult, if not impossible, to illuminate the base of the prism at grazing angles. The question remains if for sufficiently small sample widths there is enough light reaching the prism's interface at grazing incidence. At this point, the simplest way to answer this question is experimentally. To this end, we attached the diffusing film to a specially designed mount that allowed us to change the distance to the interface of the prism, d , in steps of $20 \mu\text{m}$ utilizing a manually operated micrometer. We registered the angular profile of the refracted light around the critical angle for different values of d . We observed that when d was larger than about 1 mm the angular profile showed a sharp drop to nearly zero intensity at an angle of refraction clearly smaller than the critical angle of the interface. However, as d decreased, the angular intensity profile eventually became insensitive to d and the angular position of the sharp descent to zero of the intensity profile reached its maximum value, which must be the critical angle. In figure 3, we graph two profiles for distilled water, one taken for d of about $100 \mu\text{m}$ and the other one with the diffusing film hard-pressed on the interface of the prism. The latter profile shows interference fringes due to multiple reflection of light

within the thin liquid film, indicating that d is no longer very large compared to the wavelength. From the angular location of the maxima in the interference pattern, we estimate the thickness of the water film in this case was about 16λ . These experimental observations assure us that in our experimental device for values of d below about $500 \mu\text{m}$, there is enough scattered light at grazing angles reaching the prism's interface to illuminate the critical angle.

4.2. Comparison of experimental profiles with the optical model

Next, we diluted different amounts of black ink in distilled water and measured their absorption coefficient at the wavelength of the laser light used in our experimental device with a rectangular cuvette. We obtained the angular intensity profiles of refracted light with each of the samples prepared. A small amount of each liquid sample was placed on the prism's interface and the diffusing plastic film was slightly pressed onto it to form a thin liquid film container with a diffusing back wall. The exact thickness of the resulting water film was unknown. The laser beam was incident normally on the back of the diffusing film as illustrated in figure 2 and the angular intensity profile around the critical angle was registered. Then we adjusted the model in equation (9) by varying the sample's thickness and the real part of its refractive index to best fit the experimental profiles. In figure 4, we show the graphs of the experimental angular intensity profiles and the corresponding fits of the theoretical model for the first four samples of absorption coefficients $\alpha = 1.70, 2.66, 3.00$ and 4.07 mm^{-1} . We can appreciate that the model reproduces very well the experimental profiles in all four cases. The last sample had a larger absorption coefficient of $\alpha = 6.46 \text{ mm}^{-1}$. In this case, we pressed harder the diffusing layer to form a thinner liquid film. The corresponding angular intensity plot and its best fit of the theoretical model are shown in figure 5.

We again see that the model reproduces very well the experimental curve. The sample thicknesses for the best fits of the optical model are $d = 106 \lambda, 130 \lambda, 90 \lambda, 120 \lambda$ for graphs in figures 4(a), (b), (c) and (d), respectively, and $d = 52 \lambda$ for the graph in figure 5. To generate the theoretical curves in these latter graphs, we assumed the refractive index of the prism is 1.515 and used a wavelength of $\lambda = 635 \text{ nm}$. The imaginary parts of the refractive index of the sample corresponding to the measured absorption coefficients are obtained from the relation $\alpha = 4\pi \text{Im}(n_w)/\lambda$ and are indicated in each of the figures. Although we can appreciate a small angular shift of the light's cutoff to larger angles of refraction for higher absorption coefficients, indicating that the real part of the refractive index is increasing, it is too small to allow its precise determination with our current experimental setup. Nevertheless, we believe the excellent fits of the model to the experimental profiles imply the validity of the optical model.

5. Dependence of the intensity profile on the sample thickness and absorption coefficient

Having once validated the optical model, we can use it to study the dependence of the intensity angular profiles of the

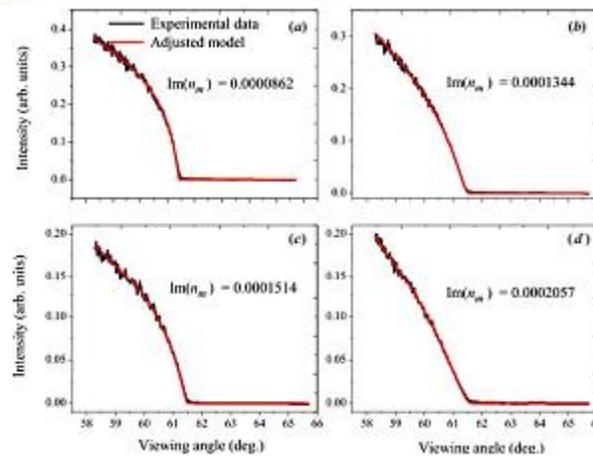


Figure 4. Plots of experimental angular intensity profiles around the critical angle for four solutions of black ink in distilled water and best fits of the optical model obtained by adjusting d and $\text{Re}(n_m)$. The absorption coefficients were measured for each sample, $\alpha =$ (a) 1.70 mm^{-1} , (b) 2.66 mm^{-1} , (c) 3.00 mm^{-1} and (d) 4.07 mm^{-1} . For the theoretical curves, we used $n_p = 1.515$, $\lambda = 635 \text{ nm}$, $d =$ (a) 106λ , (b) 130λ , (c) 90λ and (d) 120λ , and $\text{Re}(n_m) =$ (a) 1.3338 , (b) 1.3353 , (c) 1.3348 and (d) 1.3368 .

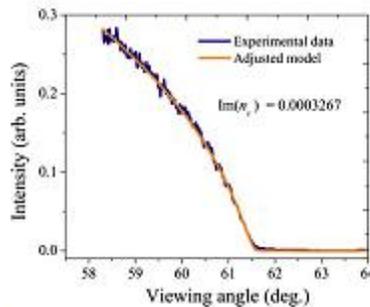


Figure 5. Plot of experimental angular intensity profiles around the critical angle for a solution of black ink in distilled water with an absorption coefficient $\alpha = 6.46 \text{ mm}^{-1}$ and the best fit of the optical model obtained by adjusting d and $\text{Re}(n_m)$. For the theoretical curve, we used $n_p = 1.515$, $\lambda = 635 \text{ nm}$, $d = 52 \lambda$ and $\text{Re}(n_m) = 1.3363$.

refracted light for different values of the imaginary part of the refractive index of the sample and for different sample thicknesses. In figure 6(a), we plot the angular intensity profile of light refracted near the critical angle, assuming the sample thickness is $d = 100 \mu\text{m}$ and the fluid has a refractive index $n_m = 1.33 + ix$. We show plots for $x = 10^{-6}$ to 10^{-3} . Note that a substance with $x = 10^{-3}$ would be completely opaque in a 1 mm thick cuvette. In figure 6(b), we plot the angular derivative of the intensity profiles plotted in figure 6(a). For the plots in figure 6, we assumed the refractive index of the prism is 1.515 and the wavelength in vacuum is 635 nm . We can see that for a small imaginary part of the refractive index, the intensity profile is ‘step-like’ at the critical angle determined by the real

part of the refractive index and the refractive index of the prism. As the imaginary part of the refractive index of the sample fluid increases, the angular profile becomes smoother, but it sinks to zero at the same angle up to $x = 10^{-4}$. In the plots for $x = 10^{-6}$ – $10^{-4.5}$, one can see that there is an inflection point. One should take the inflection point as the critical angle, θ_c . From it, one may obtain the real part of the refractive index of the sample using the usual formula $n_m = n_p \sin^{-1}(\theta_c)$, where n_p is the refractive index of the prism and n_m would be in this case the real part of the refractive index of the sample.

The first four plots in figure 6(b) for $x = 10^{-6}$ – $10^{-4.5}$ show a sharp at basically the same angle. For $x = 10^{-4}$ the minimum is displaced to smaller angles, showing that one would incur a noticeable error if we determine the real part of n_m from it. The curves for $x = 10^{-3}$ and $10^{-3.5}$ do not show a local minimum and therefore the corresponding plot in figure 6(a) has no inflection point. We may then conclude that standard Abbe refractometry can no longer be performed. Nevertheless, by adjusting equation (9) to the angular intensity profile, one could retrieve the real and imaginary parts of the refractive index of the sample. We may point out here that if d is reduced enough, the angular intensity profiles for $x = 10^{-3}$ and $10^{-3.5}$ change and an inflection point appears. However, if d is reduced too much, then the intensity profiles start to extend noticeably beyond the critical angle because evanescent waves reach the interface of the prism. Nonetheless, depending on the particular design of a refractometric device based on the refraction of diffuse light near the critical angle, one can use equation (9) as long as scattering within the sample is negligible.

In figure 7, we plot the angular position of the inflection point versus the exponent of the imaginary part of the refractive index of water-based samples for different sample thicknesses.

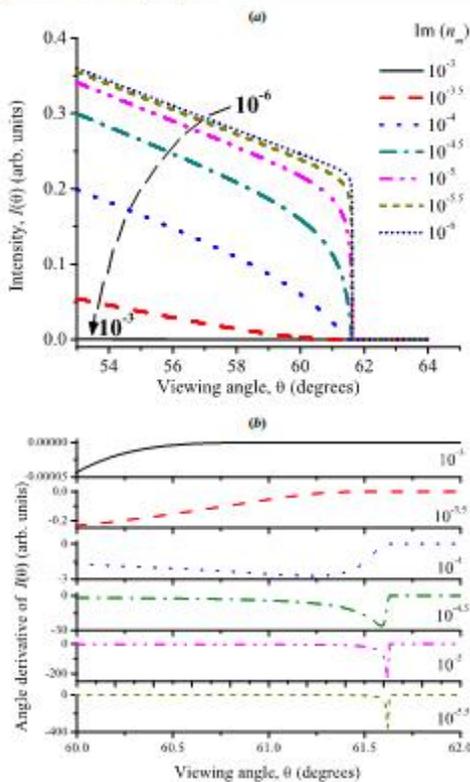


Figure 6. (a) Plots of the intensity versus the angle of refraction (inside the prism) near the critical angle for a sample fluid of refractive index $n_s = 1.33 + ix$ with $x = 10^{-6}, 10^{-5.5}, 10^{-5}, 10^{-4.5}, 10^{-4}, 10^{-3.5}$ and 10^{-3} . The refractive index of the prism was assumed to be 1.515, the wavelength 635 nm and the sample thickness $d = 100 \mu\text{m}$. (b) Plots of the angular derivative of the curves in (a) for $x = 10^{-3}, 10^{-3.5}, 10^{-4}, 10^{-4.5}, 10^{-5}$ and $10^{-5.5}$. The plot of the angular derivative for $x = 10^{-6}$ is not shown.

For the plots, we assumed a vacuum wavelength of 635 nm, $n_p = 1.515$ and that the real part of the refractive index of the samples is 1.333.

We can appreciate in this figure that the inflection point remains basically equal to the critical angle with pure water up to a certain threshold of the imaginary part of the refractive index, depending on the sample thickness, but after this value, the inflection point decreases rapidly. This means that the real part of the refractive index of a sample can be measured from the inflection point of the intensity profile within a limited range of the optical absorptions, and this range increases for smaller sample thicknesses. For a fixed sample thickness, once the inflection point depends noticeably on the imaginary part of the refractive index, one may attempt to measure the complex refractive index of the sample by adjusting the theoretical

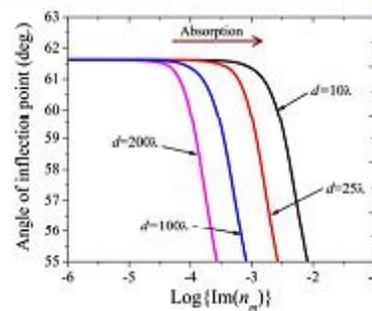


Figure 7. Plot of the angular location of the inflection point of the angular intensity profile as a function of the imaginary part of the sample's refractive index for different sample thicknesses: 10λ , 25λ , 100λ and 200λ . We assumed $\text{Re}(n_s) = 1.333$, $\lambda = 635 \text{ nm}$ and a prism of refractive index $n_p = 1.515$.

model to the angular intensity profiles within a convenient angular range. For instance, in figure 7, we see that for $d = 25 \lambda$, there is an inflection point near the critical angle for an imaginary part of the sample's refractive index up to about 10^{-3} . This means that for a wavelength of 635 nm, one should be able to measure the refractive index of the sample for an absorption coefficient up to about 20 mm^{-1} . Higher absorption coefficients may still be possible for smaller sample thicknesses, but it is increasingly more difficult, and eventually impossible, to work with smaller thicknesses.

6. Conclusions

We derived a simple formula for the angular intensity profile of light refracted from a homogeneous absorbing fluid into a transparent prism of higher refractive index and verified its validity experimentally. The formula can be used to model refractometric devices based on the refraction of diffuse light from an absorbing and homogeneous fluid sample near the critical angle. It could also be advantageously used to retrieve the real and imaginary parts of the complex refractive index of a sample fluid from angular intensity profiles around the critical angle in Abbe-type refractometers.

Acknowledgment

We acknowledge financial support from Dirección General de Asuntos del Personal Académico from Universidad Nacional Autónoma de México through grant PAPIIT IN-106712.

References

- [1] Lei L, Li H, Shi J and Chen Y 2010 Microfluidic refractometer with integrated optical fibers and end-facet transmission gratings *Rev. Sci. Instrum.* **81** 023103
- [2] Yoon S Y and Yang S 2011 Microfluidic refractometer with micro-image defocusing *Lab Chip* **11** 851–5
- [3] Calixto S, Rosete-Aguilar M, Monzon-Hernandez D and Minkovich V P 2008 Capillary refractometer integrated in a microfluidic configuration *Appl. Opt.* **47** 843–8

- [4] Meeten G H and North A N 1991 Refractive index measurement of turbid colloidal fluids by transmission near the critical angle *Meas. Sci. Technol.* **2** 441–7
- [5] Contreras-Tello H and García-Valenzuela A 2011 Experimental evidence of an effective medium seen by diffuse light in turbid colloids *J. Phys.: Conf. Ser.* **274** 012129
- [6] Meeten G H 1997 Refractive index errors in the critical-angle and the Brewster-angle methods applied to absorbing and heterogeneous materials *Meas. Sci. Technol.* **8** 728–33
- [7] Malacara D 1988 *Geometrical and Instrumental Optics* (Boston, MA: Academic)
- [8] Jaffe J H, Goldring H and Oppenheim U 1959 Infrared dispersion of absorbing liquids by critical angle refractometry *J. Opt. Soc. Am.* **49** 1199–202
- [9] Kedenburg S, Vieweg M, Gissibl T and Giessen H 2012 Linear refractive index and absorption measurements of nonlinear optical liquids in the visible and near-infrared spectral region *Opt. Mater. Express* **2** 1588–611
- [10] García-Valenzuela A and Contreras-Tello H 2013 Optical model enabling the use of Abbe-type refractometers on turbid suspensions *Opt. Lett.* **38** 775–7
- [11] Calhoun W R, Maeta H, Combs A, Bali L M and Bali S 2010 Measurement of the refractive index of highly turbid media *Opt. Lett.* **35** 1224–6
- [12] Reyes-Coronado A, García-Valenzuela A, Sánchez-Pérez C and Barrera R G 2005 Measurement of the effective refractive index of a turbid colloidal suspension using light refraction *New J. Phys.* **7** 89
- [13] Meeten G H and North A N 1995 Refractive index measurement of absorbing and turbid fluids by reflection near the critical angle *Meas. Sci. Technol.* **6** 214–21
- [14] Laffont G and Ferdinand P 2001 Tilted short-period fibre-Bragg-grating-induced coupling to cladding modes for accurate refractometry *Meas. Sci. Technol.* **12** 765–70
- [15] Shao L-Y, Coyle J P, Barry S T and Albert J 2011 Anomalous permittivity and plasmon resonances of copper nanoparticle conformal coatings on optical fibers *Opt. Mater. Express* **1** 128–37
- [16] Albert J, Shao L-Y and Caucheteur C 2013 Tilted fiber Bragg grating sensors *Laser Photon. Rev.* **7** 83–108
- [17] García-Valenzuela A, Contreras-Tello H, Márquez-Islas R and Sánchez-Pérez C 2013 Rigorous modelling of light's intensity angular-profile in Abbe refractometers with absorbing homogeneous fluids *J. Phys.: Conf. Ser.* **450** 012022
- [18] Collin R E 1985 *Antennas and Radiowave Propagation* (New York: McGraw Hill) chapter 4

