

UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLAS DE HIDALGO

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICAS
“Mat. Luis Manuel Rivera Gutierrez”

ANÁLISIS DE PELÍCULAS DE PARTÍCULAS DE
LÁTEX POR TÉCNICAS DE REFLECTOMETRÍA
ÓPTICA.

TESIS PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIADO EN CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICAS

PRESENTA:
YADIRA MÁRQUEZ BARRIOS

ASESORA:
DRA. MARY CARMEN PEÑA GOMAR

MORELIA, MICHOACAN, NOVIEMBRE DEL 2007.

DEDICATORIA

A mi mama por su apoyo y comprensión, a mi papa y hermanos.

A mis amigos y compañeros, gracias.

Índice General

1.- Introducción	3
1.1. Antecedentes.....	3
1.2. Objetivo General.....	5
1.3. Objetivos Específicos.....	5
1.4. Justificación.....	6
1.5. Organización.....	6
2.- Películas de partículas de látex	8
2.1. Partículas de látex.....	8
2.2. Cinética de Formación de la Película.....	9
2.3. Adsorción Secuencial Aleatoria (RSA).....	14
3.- Reflexión de la luz	16
3.1. Antecedentes de la reflexión.....	16
3.2. Ecuaciones de Maxwell.....	18
3.3. Propagación de una onda plana en un material.....	20
3.4. Onda plana en una interfase.....	22
3.4.1. Condiciones de Frontera.....	24
3.4.2. Coeficientes de Fresnel.....	25
3.5. Reflexión de luz por una película.....	29
3.6. Esparcimiento de luz.....	31
3.7. Modelo de esparcimiento de luz coherente.....	32
3.7.1 Descripción del modelo.....	33
3.8. Tipos de Reflexión.....	37
3.8.1. Reflexión especular.....	37
3.8.2. Reflexión difusa.....	38
3.8.3. Reflexión total interna.....	38
4.- Técnicas de reflectometría y Resultados.	41
4.1. Introducción.....	41
4.2. Preparación de las muestras y proceso de limpiado.....	41
4.3. Técnicas de Reflectometría Óptica.....	42
4.4. Reflectometría de Barrido Angular (RBA).....	42
4.4.1. Angulo de Brewster.....	43
4.4.2. Angulo Crítico.....	44
4.5. Arreglo Experimental para RBA.....	45
4.5.1. Caracterización de la técnica RBA.....	45
4.6. Reflectometría Láser alrededor del Angulo Crítico (RLAC)...	47
4.7. Arreglo experimental para (RLAC).....	48
4.7.1. Caracterización de la técnica (RLAC).....	49
4.8. Reflectometría Dinámica.....	50

4.9. Arreglo experimental para reflectometría dinámica.....	51
4.9.1. Caracterización de la técnica.....	52
4.9.2. Aplicación a la formación de una película.....	53
5.- Conclusiones.....	56
Referencias.....	57

Capítulo 1

Introducción

1.1 Antecedentes

La adsorción de partículas coloidales sobre superficies es un fenómeno muy común en muchos campos de la biología y la físico-química. Existen muchos sistemas en los cuales se tienen suspensiones que están en contacto con superficies sólidas, y en un caso particular la adsorción de partículas coloidales sobre una superficie sólida y plana representa un sistema experimental simple sobre el cual se han realizado un número considerable de trabajos.

Sin embargo el fenómeno de adsorción el cual aparentemente es simple, involucra una variedad de procesos sobre los cuales se han seguido realizando estudios para comprender mejor los fenómenos e interacciones que ocurren entre las partículas y la superficie, y la estructura de la capa de partículas adsorbidas.

Uno de los modelos más utilizados debido a su simplicidad y eficiencia para entender el fenómeno de la adsorción es el de Adsorción Secuencial Aleatoria (RSA por si siglas en inglés). Este modelo impone condiciones a la adsorción de partículas en una interfase homogénea, logrando predecir de esa forma el comportamiento de las partículas sobre la superficie, y asumiéndose implícitamente que las partículas son adsorbidas en una monocapa.

Experimentalmente un microscopio óptico permite la observación directa de las propiedades estructurales de una capa de partículas coloidales adsorbidas, pero no da información del proceso de adsorción de las partículas por lo cual se han buscado técnicas experimentales para monitorear éste proceso.

Las técnicas que han mostrado un adecuado funcionamiento en éste estudio son las ópticas, ya que los experimentos pueden llevarse a cabo *in situ* sin ninguna preparación especial y la adquisición de datos puede ser relativamente rápida; entre éstas técnicas se encuentran la reflectometría y la elipsometría, la ventaja que tienen éstas técnicas es que pueden ser usadas para estudiar partículas pequeñas ($< 1 \mu\text{m}$), además, de permitir el monitoreo del proceso cinético de la adsorción; sin embargo, no es fácil analizar la estructura de la película de partículas que se forma sobre la superficie usando éstas

técnicas. El análisis de los datos experimentales obtenidos con éstas técnicas requiere del uso de modelos para su interpretación.

Tanto la elipsometría como la reflectometría son técnicas extremadamente sensibles a cualquier cambio que ocurre sobre la superficie de estudio. Estos cambios pueden ser directamente en la naturaleza física de la misma superficie (corrosión), o cambios directos en la interfase (deposición de partículas). En ambas técnicas son de vital interés dos tipos de polarización: polarización transversal magnética (TM), donde el campo magnético es perpendicular al plano de incidencia y el campo eléctrico es paralelo a éste; y polarización transversal eléctrica (TE) donde el campo eléctrico es perpendicular al plano de incidencia y el campo magnético es paralelo a éste; por lo que, de las curvas de la reflectancia que se obtienen al utilizar éstas polarizaciones se consigue información del proceso cinético de la adsorción.

Debido a que la técnica de reflectometría resulta ser mucho más sencilla de implementar que la técnica de elipsometría, se ha convertido en una herramienta indispensable para el estudio de la absorción de partículas, según lo demuestran investigaciones en donde ésta ha jugado un papel importante en el seguimiento del proceso de adsorción, como muestra tenemos las investigaciones realizadas por Mary Carmen Peña [1], utilizando la técnica de reflectometría láser cerca del ángulo crítico (RLAC) y partículas de látex cargadas eléctricamente (positivas y negativas) suspendidas en agua, se obtuvieron resultados como que las partículas positivas son adsorbidas sobre una superficie de vidrio mientras que las negativas no. De estos primeros resultados se dedujo que las fuerzas electrostáticas son las dominantes en este proceso de adsorción sobre el vidrio, que la adsorción depende de la fracción de volumen y en el tamaño de las partículas, mientras que la reflectancia final es básicamente independiente de la fracción de volumen, pero el tamaño afecta considerablemente a la reflectancia. En éste trabajo se demostró la importancia de tener un control de la adsorción de las partículas por medio del tamaño como en la fracción de volumen de las mismas.

Esta técnica de reflectometría también ha sido ya utilizada para medir variaciones en el índice de refracción de medios ópticamente absorbentes y no absorbentes y ofrece nuevas posibilidades para monitorear procesos en medios turbios. Esta técnica consiste en medir la derivada de la reflectividad cerca del ángulo crítico modulando el ángulo de incidencia de un haz Gaussiano y midiendo la amplitud de las variaciones de la reflectividad.[2]

Para el análisis de los datos arrojados por la técnica de Reflectometría, se cuenta con el modelo de Esparcimiento de Luz Coherente, el cual, ha mostrado ser capaz de reproducir bien los datos experimentales, logrando así, recuperar algunas propiedades físicas de las partículas adsorbidas y la cinética de adsorción con precisión; algo novedoso de este modelo es que toma en cuenta el esparcimiento múltiple entre las partículas de la monocapa y el substrato, y este puede ser usado alrededor del ángulo crítico en una configuración de reflexión interna como externa.

Otra herramienta que ha resultado ser efectiva para investigar propiedades ópticas de materiales homogéneos y delgadas películas es reflectometría de barrido en ángulo (ASR); la cual, ha mostrado que en una configuración de reflexión interna y alrededor del ángulo crítico es altamente sensible a las características ópticas de líquidos turbios y monocapa de partículas aleatorias grandes, sin embargo, ésta técnica esta limitada para muestras que no cambian en el tiempo, es decir, que no es posible investigar sistemas dinámicos debido a que se incrementa el tiempo de adquisición de datos.

Por lo anterior se busco una técnica que pudiera monitorear procesos los cuales pudieran estar ocurriendo en una escala de tiempo de segundos o más rápido por lo que se desarrollo reflectometría dinámica de barrido en ángulo [3]; la cual se utilizo para medir en tiempo real el proceso de formación de una película de partículas de látex en el presente trabajo tratando de obtener nuevos resultados experimentales acerca de la cinética del proceso de adsorción.

Otra aplicación interesante que se hizo de la técnica de la técnica de reflectometría dinámica de barrido en ángulo, fue la de monitorear los cambios de temperatura del agua común, para ver el funcionamiento de la técnica a cambios de temperatura.

En base a lo anterior se propone los siguientes objetivos:

1.2 Objetivo General

Estudiar la formación de una película de partículas de látex por técnicas de Reflectometría.

1.3. Objetivos Específicos

1. Estudiar el proceso de la formación de una película de partículas de látex.
2. Comprender la Reflexión de la luz en una interfase.

3. Entender e implementar las técnicas de Reflectometría para el estudio de la formación de las películas de partículas de látex.
4. Proponer la técnica de Reflectometría Dinámica para el estudio de la formación de las películas de partículas de látex.

En ésta tesis se propone la utilización de la técnica de reflectometria dinámica para medir en tiempo real el proceso de formación de una película de partículas de látex.

Lo novedoso de ésta tesis es que mediante esta técnica se logra obtener simultáneamente información del proceso de adsorción de las partículas y la curva de la reflectancia alrededor del ángulo crítico de la película formándose en diferentes tiempos.

1.4. Justificación.

Se estudia la adsorción de partículas porque se quiere tener una mejor comprensión de los factores que influyen cuando cierto material entra en contacto con otro produciendo que uno de estos materiales atraiga sobre su superficie las partículas que componen el otro material, resultando la formación una película sobre su superficie; en nuestro caso conocer sobre el proceso que siguen las partículas de látex cuando estas se ponen en contacto con la lente formando una película de estas es importante.

Se utilizan partículas de látex porque es un material mucho mas sencillo, que no contiene diferentes compuestos o sustancias.

1.5. Organización

Para una mejor comprensión del proceso de adsorción de partículas de látex por medio de técnicas de reflectometría, esta tesis se ha dividido en los siguientes capítulos.

En el capitulo dos se hace una descripción acerca de la composición y elaboración de las partículas de látex, así como, una descripción de los factores que influyen en la formación de una película de partículas; también se habla del modelo teórico (adsorción secuencial aleatoria (RSA)) mas utilizado para describir este fenómeno.

En el capitulo tres se hacen un serie de desarrollos para deducir la ecuación de onda para dos medios separados por una interfase; y se presenta un desarrollo de los coeficientes de Fresnel.

En el capitulo cuatro se describen las técnicas de reflectometría: barrido angular, láser cerca del ángulo crítico y reflectometría dinámica.

En el capítulo cinco se describe el proceso de preparación de las muestras y los arreglos experimentales de las técnicas utilizadas para seguir el proceso de adsorción; y se presentan los resultados obtenidos. Por último en el capítulo seis se dan las conclusiones.

Capítulo 2

Películas de Partículas de Látex

2.1 Partículas de Látex

Existen muchos sistemas coloidales los cuales consisten de partículas de oro, plata, mercurio y platino; también hay sistemas coloidales no metálicos como las suspensiones de partículas de carbón, azufre, látex, silica, etc. Los métodos de preparación de tales sistemas son variados (electroquímicos o mecánicos). En las últimas dos décadas la técnica de polimerización por emulsión ha sido usada extensamente en la fabricación de partículas coloidales, ya que ésta nos permite diseñar partículas esféricas del mismo tamaño y de la misma carga.

Esta técnica de polimerización en emulsión es un proceso heterogéneo complejo, hay muchos componentes presentes en la formulación que influyen tanto el proceso como el producto final. La formulación típica tiene monómero, agua como medio dispersante, emulsificante, iniciador y aditivos. La reacción se realiza también en agua, con peróxidos solubles en agua pero en lugar de agregarle un agente de suspensión como el alcohol polivinílico, se añade un emulsificante, que puede ser un jabón o surfactante. En esas condiciones el monómero se emulsifica, es decir, forma gotitas de un tamaño tan pequeño que ni con un microscopio pueden ser vistas. Estas micro gotitas quedan estabilizadas por el jabón durante todo el proceso de la polimerización, y acaban formando un látex de aspecto lechoso, del cual se hace precipitar el polímero rompiendo la emulsión. Posteriormente se lava, quedando siempre restos de jabón, lo que le imprime características especiales de adsorción de aditivos. El monómero suele ser el componente fundamental, aunque suelen usarse co-monómeros para obtener las características deseadas en el polímero final, en estos casos la reactividad relativa es un punto importante. Generalmente, en los procesos de polimerización en emulsión el monómero es prácticamente insoluble en agua.

Las partículas utilizadas se elaboraron a base de poliestireno por medio de una polimerización por emulsión libre de surfactante. Las partículas positivas y negativas fueron sintetizadas usando Dihidrocloreto de 2-2 azobis (2-metilpropiona amida) y persulfato de potasio, respectivamente, la receta es la siguiente: agua 18ml, estireno (monómero) 1ml, y diferentes cantidades de iniciador dependiendo de la carga eléctrica y el tamaño de la partícula. La síntesis se llevó a cabo a 70 °C y a 350 rpm por 24

horas; detalles de la polimerización para partículas negativas se dan en la Ref. 4. la síntesis produce partículas monodispersas de 100 a 450 nm en diámetro. El tamaño de partícula fue medido por dispersión dinámica de luz (DLS) y verificado por microscopía de fuerza atómica (AFM, Nanoscope II). En la Figura (2.1) se muestran algunas imágenes por AFM de partículas positivas y negativas de 430 nm y 250 nm de diámetro respectivamente. La polidispersidad de las partículas se estima que es menor que el 4% para negativas y menor de 10% para partículas positivas en medidas de DLS: El índice de refracción de las partículas de poliestireno es 1.59.

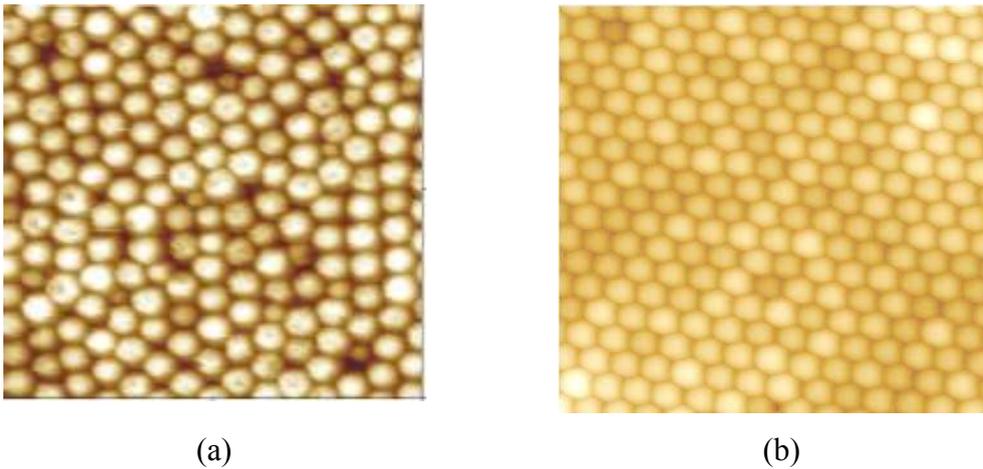


Fig. 2.1. Imágenes AFM (4 μm x 4 μm de (a) partículas positivas y (b) partículas negativas de 430 nm y 250 nm de diámetro respectivamente)

Estas partículas fueron elaboradas en el laboratorio de polímeros del Instituto de Física de la UASLP.

2.2 Cinética de Formación de la Película

Cuando un sólido o líquido tiene la capacidad de retener o concentrar en su superficie uno o más componentes (átomos, moléculas, iones, etc.) de otro sólido, líquido o gas que esta en contacto con el, se le conoce como proceso de adsorción. Existen muchos tipos de adsorción (sólido-gas, sólido-líquido, líquido-gas...), pero solo se esta interesado en estudiar la adsorción del tipo sólido-líquido, donde el sólido es una lente de vidrio y el líquido es la suspensión de partículas de látex, descritas en la sección 2.1.

Dentro de las condiciones iniciales que rigen al proceso de adsorción se pueden encontrar:

- ❖ El potencial de atracción característico de la superficie juega un papel muy importante, pues dependiendo de la fuerza de dicho potencial depende que las partículas adsorbidas no se muevan lateralmente sobre la superficie o inclusive que no sean des-adsorbidas.
- ❖ La cinética de adsorción esta fuertemente influenciada por el fenómeno de transporte de la partícula desde el bulto hacia la superficie. Esto depende, en primera instancia, de si la gravedad o la difusión dominan la dinámica de las partículas en el bulto.
- ❖ La interacción de las partículas del bulto con las de la superficie.

y en cuanto a las fuerzas que dirigen la adsorción de partículas sobre la superficie pueden ser de largo y corto alcance. Por conveniencia, la adsorción se agrupa en dos categorías principalmente:

- Adsorción de barrera baja: las interacciones permanecen atractivas para todas las separaciones. Las energías para separaciones pequeñas son menores que KT (donde K es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta), y la adsorción puede ser tratada como irreversible.
- Barrera controlada: la energía de interacción alcanza un máximo mucho mayor que KT unidades.

Bajo estas condiciones la adsorción es proporcional a la concentración de la solución en el bulto. Por lo que el proceso permanece lineal respecto a esta variable. Sin embargo la condición de linealidad es de corta duración porque las partículas acumuladas sobre la superficie perturban la velocidad local y el campo de fuerzas electrostáticas de forma significativa, ejerciendo fuerzas específicas adicionales sobre las partículas que se mueven en la vecindad de la superficie. Esto provoca un fenómeno llamado efecto de bloqueo de superficie (o una barrera estérica), el cual disminuye la adsorción de partículas en tiempos muy largos.

Cuantificar la magnitud de adsorción parece más simple para las partículas que para los sistemas moleculares porque el espesor de capa de adsorción es pequeño comparado con la dimensión de la partícula. Uno puede medir la posición de la partícula

adsorbida con la precisión respecto a la interfase (ver figura 2.2) y definir la densidad de partículas adsorbidas (N) como:

$$N = \frac{N_p}{\Delta s} = \frac{1}{\Delta s} \int_{\Delta v_a} n dv \quad (2.1)$$

N= Densidad de partículas sobre la superficie.

N_p= Número de partículas adsorbidas sobre el área Δs.

Δv_a= Volumen de adsorción.

n= Concentración en el bulto de partículas cercanas a la superficie.

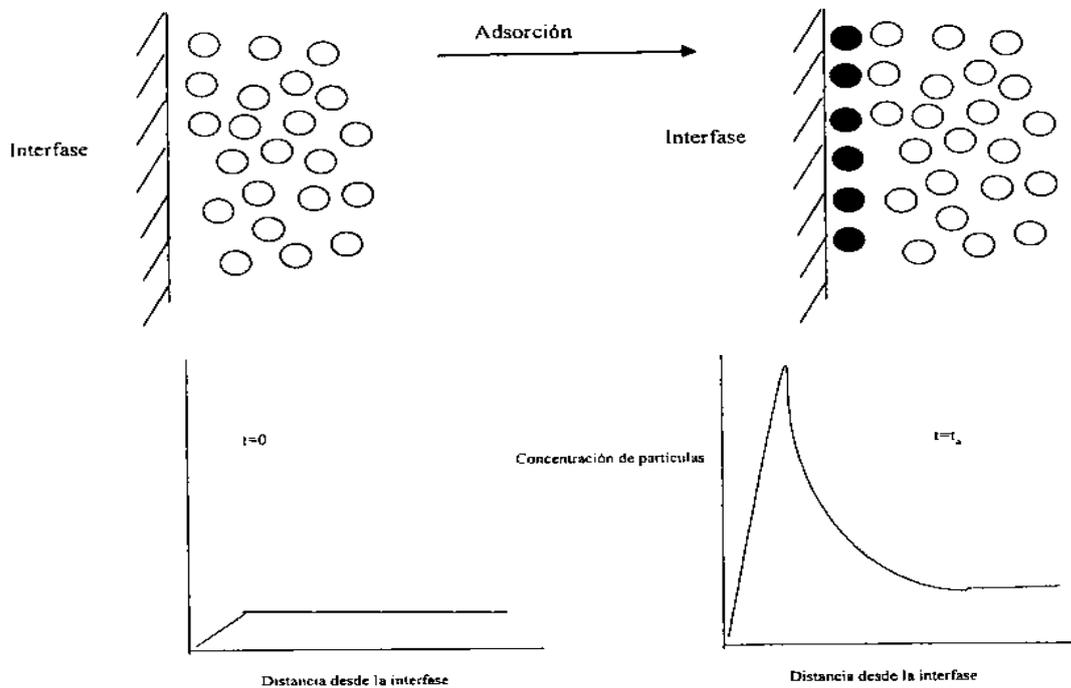


Fig.2.2. Representación esquemática de la adsorción sobre una interfase sólido/líquido.

Si n depende solamente de la coordenada x perpendicular a la interfase, entonces la ecuación anterior puede simplificarse como:

$$N = \int_{\delta_a} n(x) dx \quad (2.2)$$

Las unidades de N en el sistema CGS son cm⁻² y en el sistema SI son m⁻², ambas unidades son bastantes inconvenientes para coloides y proteínas, por lo que en lugar de N, uno puede usar la cantidad adimensional Θ comúnmente conocida como

concentración superficial, superficie de recubrimiento o fracción de recubrimiento. La cual esta definida como:

$$\Theta = S_g N \quad (2.3)$$

S_g es el área de la sección transversal de la partícula. Para el caso de esferas $S_g = \pi a^2$. La definición de la ecuación 1.3 es inequívoca en contraste con la definición empírica comúnmente usada de la fracción de recubrimiento dada por:

$$\Theta = \frac{N}{N_s} \quad (2.4)$$

N_s es el recubrimiento de saturación o máximo recubrimiento.

La siguiente tabla muestra las fracciones máximas de recubriendo para diferentes formas de partícula [5].

Partícula	Θ_∞	Partícula	Θ_∞
 Circulo/esfera	0.547	 Cuadrado/cubo	0.530
 Elipse/esferoide	0.583	 Rectángulo/cilindro	0.548
 Elipse/esferoide	0.536	 Rectángulo/cilindro	0.510
 Elipse/esferoide	0.483	 Rectángulo/cilindro	0.483

Tabla 1.1. Fracción máxima de recubrimiento Θ_∞ para diferentes formas de partícula

Actualmente existen teorías que se dedican a analizar la contribución de éstos efectos a la cinética de adsorción de partículas coloidales. Un modelo muy común utilizado para describir este proceso es RSA el cual genera la estructura de una capa de partículas coloidales adsorbidas irreversiblemente. Este modelo toma en cuenta el efecto del volumen de exclusión, sin embargo no considera el fenómeno de transporte de las partículas desde el bulto a

la superficie. Aun así, la ecuación de la cinética de adsorción para el modelo RSA esta dada por [6]:

$$\frac{d\Theta}{dt} = K_a \rho_B \Phi_{RSA}(\Theta) \quad (2.5)$$

Si se define la fracción de llenado como $\pi R^2 \rho_s$ con ρ_s el número de partículas por unidad de área y R el radio de la partícula, entonces se puede escribir la expresión anterior como:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = K_a \rho_B \Phi_{RSA}(\Theta) \quad (2.6)$$

Con K_a = coeficiente cinético

ρ_b = concentración de las partículas en el bulto.

Φ_{RSA} = es la función de área disponible para una Θ dada.

Φ = la fracción de llenado.

Si se toman en cuenta los efectos de difusión desde el bulto hasta la superficie la ecuación para la cinética será [7]:

$$\frac{d\Theta}{dt} = K_a \rho_B I(\Theta) \quad (2.7)$$

donde:

$$I(\Theta) = \frac{1}{\int_0^1 \frac{1}{\Phi(\Theta, r)} dr} \quad (2.8)$$

Con

$$r = \frac{z}{2R} \quad 0 \leq r \leq 1 \quad (2.9)$$

Las ecuaciones presentadas representan desde el punto de vista matemático la adsorción de partículas, y por ende el entendimiento de estas requiere un análisis profundo, el cual no abarca este trabajo, solo se presentan como marco general del problema.

2.3 Adsorción Secuencial Aleatoria (RSA)

La adsorción de partículas no puede ser descrita por una teoría en general, ya que representa un problema complejo, porque la adsorción de partículas depende del bulto de la concentración de partículas cerca de la superficie, la forma de las partículas, y las fuerzas involucradas en la interacción entre partículas y entre las partículas y la superficie; sin embargo, hay un modelo que puede describir este proceso llamado adsorción secuencial aleatoria (RSA) por sus siglas en ingles.

Este modelo transforma el problema físico en uno matemático que describe la adsorción de partículas como un proceso aleatorio. Este modelo consiste en colocar las partículas sobre la superficie, una por una, bajo las siguientes condiciones: (i) una vez que una partícula es absorbida, su posición es permanentemente fija y (ii) dos partículas no pueden suponerse dentro de su rango de interacción [8][9]. Estas condiciones se satisfacen cuando las interacciones partícula-superficie son dominantes y cuando no existe difusión (movimiento) de las partículas sobre la superficie. El modelo RSA asume que las partículas se adsorben formando una monocapa. Este modelo ha sido aplicado a la adsorción de partículas biológicas y coloidales sobre una superficie plana. Experimentalmente se ha observado que estos sistemas son adsorbidos irreversiblemente formando una monocapa sobre la superficie [10-12].

Cuando la interacción entre las partículas es debida solamente al volumen de la partícula, RSA es capaz de predecir la superficie máxima de recubrimiento (también llamado límite de llenado) alrededor de 0.547 para este proceso de adsorción [5]. Una partícula adsorbida sobre la superficie produce un volumen de exclusión (debido a la interacción con otras partículas) que puede ser mayor que su propio volumen [13]. La cinética de adsorción también es un tema importante. Se usa la ecuación generalizada de Langmuir para describir este proceso [5,14]. La solución de esta ecuación depende fuertemente del efecto de exclusión sobre la superficie (condición (ii)). En el caso más simple, usando la aproximación de RSA, la dependencia de la fracción de recubrimiento en el tiempo va como $\Theta_{\max} - \Theta \approx t^{1/2}$ cerca del límite de llenado [15,16].

RSA es un caso especial para la adsorción de partículas, pero pueden presentarse otras situaciones físicas. La adsorción de partículas puede ser limitada por un proceso de difusión de las partículas desde la solución a la superficie, afortunadamente la difusión de las partículas puede ser más rápida que la adsorción misma, permitiendo un equilibrio termodinámico de las partículas sobre la superficie.

En ambos casos la adsorción máxima y el comportamiento cinético son diferentes de aquellos en el modelo RSA. De hecho, el comportamiento de las multicapas formadas por partículas de diferente carga debería ser diferente de las predichas por el modelo RSA.

Para validar el uso de modelos para resolver una variedad de problema asociados con la adsorción de partículas, se necesita conocer como se comporta con datos reales y como se adapta a diferentes cambios de información concerniente a las partículas, antes de ser llevado a un entorno más grande de aplicación

Capítulo 3

Reflexión de la luz

3.1 Antecedentes de la Reflexión Óptica

La luz tiene una amplia representación en la iconografía egipcia, además de en sus mitos e himnos. En el antiguo Egipto se sacralizaba al sol y al Nilo, de ellos dependía la supervivencia de todos los seres. Era frecuente la representación del sol emitiendo rayos de luz que terminan en manos esquemáticas supuestamente distribuidoras de dones benéficos celestiales. Son particularmente expresivas las imágenes de los faraones Akhenhaton y su esposa Nefertiti con sus tres hijas recibiendo los rayos del sol, así como las del faraón Tutankhamon y su esposa.

La reflexión de la luz, debió ser suficientemente conocida entre los restos de tumbas egipcias ya que se han extraído trozos de espejos metálicos, que probablemente no servían únicamente de adorno, sino también para desviar la luz del Sol. Las hermosas decoraciones que cubren los muros interiores de las tumbas subterráneas eran accesibles sólo por estrechos y retorcidos túneles, por lo que es probable que, sólo mediante reflexiones especulares, fuera posible la iluminación interior, habida cuenta de que no hay señal alguna de que sus autores hayan utilizado fuego para este fin.

Los fenómenos de reflexión, refracción, propagación en línea recta, y los evidentes colores de los objetos fueron fenómenos que llamaron la atención de griegos como Platón y Aristóteles. No fue posible para ellos llegar a una comprensión cualitativa adecuada acerca de la formación de las imágenes en nuestras retinas debido a la acción de los rayos de luz que ingresan a nuestros ojos. Una más adecuada comprensión del fenómeno de la visión se daría a partir del trabajo de Johannes Kepler en los inicios del renacimiento de la física, allá por el siglo XV.

Se conocían tanto la propagación rectilínea de la luz como la ley de la reflexión enunciada por Euclides (300 a.C.) en su libro *Catóptrica*. Por su parte, Hero de Alejandría trató de explicar ambos fenómenos afirmando que la luz viaja por el camino más corto entre dos puntos.

Después de la caída del Imperio Romano Occidental (475 d.C.), que marca aproximadamente el comienzo de la Edad Media, no se produjo prácticamente ningún progreso científico en Europa durante mucho tiempo. El dominio de la cultura grecorromana-cristiana en las tierras que abarcan el Mediterráneo, pronto cedió por la

conquista del régimen de Ala. El centro de estudios se trasladó al mundo árabe y la óptica se estudió y difundió, gracias sobre todo a Alhazen (ca. 1000 d. C.) quien trabajó con la ley de la reflexión, poniendo los ángulos de incidencia y de reflexión en el mismo plano normal a la interfaz; estudió los espejos esféricos y parabólicos y describió detalladamente el ojo humano.

En 1611, Kepler publicó su *Dioptrice*. Había descubierto la reflexión total interna y había llegado a la aproximación para pequeños ángulos de la ley de refracción, en cuyo caso los ángulos incidentes y transmitidos son proporcionales. Willebrord Snell (1591- 1626), profesor de Leyden, descubrió empíricamente en 1621 la ley de la refracción que había quedado oculta durante mucho tiempo, hecho que constituyó uno de los grandes momentos de la óptica. Al conocer exactamente cómo los rayos de la luz son redirigidos al atravesar una frontera entre dos medios, Snell de un golpe, abrió la puerta a la óptica aplicada moderna. René Descartes (1596-1650) fue el primero en publicar la formulación ahora familiar de la refracción en términos de senos. Descartes dedujo la misma ley usando un modelo en el cual la luz se visualizaba como una presión transmitida por un medio elástico.

El universo estaba completo. Pierre de Fermat (1601-1665), sin tomar en cuenta las suposiciones de Descartes, dedujo de nuevo la ley de la reflexión a partir de su propio Principio de tiempo mínimo (1657).

Christiaan Huygens (1629-1695), estaba difundiendo ampliamente la teoría ondulatoria en Europa, éste concluyó correctamente que la luz efectivamente disminuía la velocidad al entrar en medios más densos. Pudo deducir las leyes de la reflexión y la refracción, llegando incluso a explicar la doble refracción de la calcita, usando su teoría ondulatoria

Fresnel (1778-1827) comenzó a desarrollar una descripción mecánica de las oscilaciones del éter, las que llevaron a sus fórmulas famosas para la amplitud de la luz reflejada y transmitida.

Al final de la década de los años veinte, a través de los esfuerzos de hombres tales como Bohr, Born, Heisenberg, Schrödinger, DeBroglie, Pauli, Dirac y varios otros, la mecánica cuántica quedó como una estructura bien establecida. Gradualmente se hizo evidente que los conceptos de corpúsculo y de onda, que en el mundo macroscópico parecen ser mutuamente excluyentes, deben juntarse en el dominio submicroscópico. La mecánica cuántica también estudió la manera en la que la luz es absorbida y emitida por los átomos.

El florecimiento de la óptica aplicada en lo que va de la segunda mitad del siglo XX, representa un renacimiento en sí mismo. En la década de los años cincuenta, varios investigadores comenzaron a mezclar la óptica con las técnicas matemáticas y los puntos de vista de la teoría de las comunicaciones.

3.2 Ecuaciones de Maxwell

Las ecuaciones de Maxwell son las ecuaciones que describen los fenómenos electromagnéticos. La gran contribución de James Clerk Maxwell fue reunir en estas ecuaciones largos años de resultados experimentales, debidos a Coulomb, Gauss, Ampere, Faraday y otros, introduciendo los conceptos de campo y corriente de desplazamiento, y unificando los campos eléctricos \vec{E} y magnéticos \vec{H} en un solo concepto: el campo electromagnético. Por medio de estas ecuaciones podemos analizar el comportamiento de la luz que viaja en un material, ya sea en el vacío, un dieléctrico o metal.

A continuación se utilizarán las ecuaciones de Maxwell para encontrar una expresión que describa el comportamiento de una onda electromagnética propagándose en un medio. Empezaremos con el análisis de las ecuaciones de Maxwell en su forma diferencial dadas como:

$$\nabla \cdot \vec{E} = \rho / \epsilon, \quad (3.1)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0, \quad (3.2)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (3.3)$$

$$\text{y} \quad \nabla \times \vec{H} = \sigma \vec{E} + \epsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}. \quad (3.4)$$

donde, ρ es la densidad de carga magnética, ϵ es la permitividad eléctrica, \vec{B} la densidad del flujo magnético y σ es la conductividad del medio.

Formamos las segundas derivadas con respecto a las variables espaciales tomando el rotacional de la Ec. (3.4)

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{H}) = \sigma (\nabla \times \vec{E}) + \epsilon \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \vec{E}). \quad (3.5)$$

El orden de las derivadas con respecto al tiempo y al espacio pueden intercambiarse si \vec{E} es una función que se comporta lo suficientemente bien. Entonces utilizando la Ec.(3.3) para eliminar $\nabla \times \vec{E}$, se obtiene

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{H}) = -\sigma\mu \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} - \varepsilon\mu \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2}, \quad (3.6)$$

donde se ha utilizado $\vec{B} = \mu\vec{H}$, siendo μ la permeabilidad magnética del medio. Para el vacío μ_0 tiene el valor de $4\pi \times 10^{-7}$ N/amp² y $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ C² /N· m².

El triple producto vectorial se puede simplificar aprovechando la identidad de operadores.

$$\nabla \times (\nabla \times) = \nabla(\nabla \cdot) - \nabla^2, \quad (3.7)$$

de tal modo que,

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{H}) = \nabla(\nabla \cdot \vec{H}) - \nabla^2 \vec{H}. \quad (3.8)$$

Como μ es una constante,

$$\nabla \cdot \vec{H} = \frac{1}{\mu} \nabla \cdot \vec{B} = 0.$$

Por lo consiguiente, la Ec.(3.6) queda como

$$\nabla^2 \vec{H} - \sigma\mu \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} - \varepsilon\mu \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} = 0. \quad (3.9)$$

La Ec.(3.9) se denomina la ecuación de onda que se propaga en un medio.

Una ecuación similar se satisface por la intensidad de campo eléctrico. Tomando el rotacional de la Ec.(3.3)

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) = -\frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \vec{B}). \quad (3.10)$$

Utilizando la Ec(3.4) para eliminar el campo magnético, se tiene

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) = -\frac{\partial}{\partial t} \left(\mu\sigma \vec{E} + \mu\varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) = -\mu\sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} - \mu\varepsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}. \quad (3.11)$$

Aplicando la identidad vectorial (3.7), llegamos a

$$\nabla\left(\frac{\rho}{\varepsilon}\right) - \nabla^2 \vec{E} = -\mu\varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} - \mu\varepsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}. \quad (3.12)$$

Así, logrando obtener:

$$\nabla^2 \vec{E} - \mu\sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} - \mu\varepsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \nabla\left(\frac{\rho}{\varepsilon}\right). \quad (3.13)$$

Restringiendo la aplicación de la ecuación a un medio libre de carga ($\rho=0$), se tiene

$$\nabla^2 \vec{E} - \mu\varepsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} - \mu\sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = 0. \quad (3.14)$$

3.3 Propagación de una Onda plana en un material

Óptimamente, la ecuación de onda es una expresión que describe la evolución de un campo que depende de las coordenadas espaciales y temporales. La deducción de la ecuación de onda para la materia se reduce para obtener dos expresiones escalares.

Supongamos que tenemos un haz luminoso monocromático coherente (sola frecuencia) incidente en una interfase como se observa en la Fig. (3.1), cuyo frente de onda es plano, y su amplitud es constante sobre el frente de onda. Dicha onda esta polarizada y el campo eléctrico oscila en la dirección del eje z (modo TE).

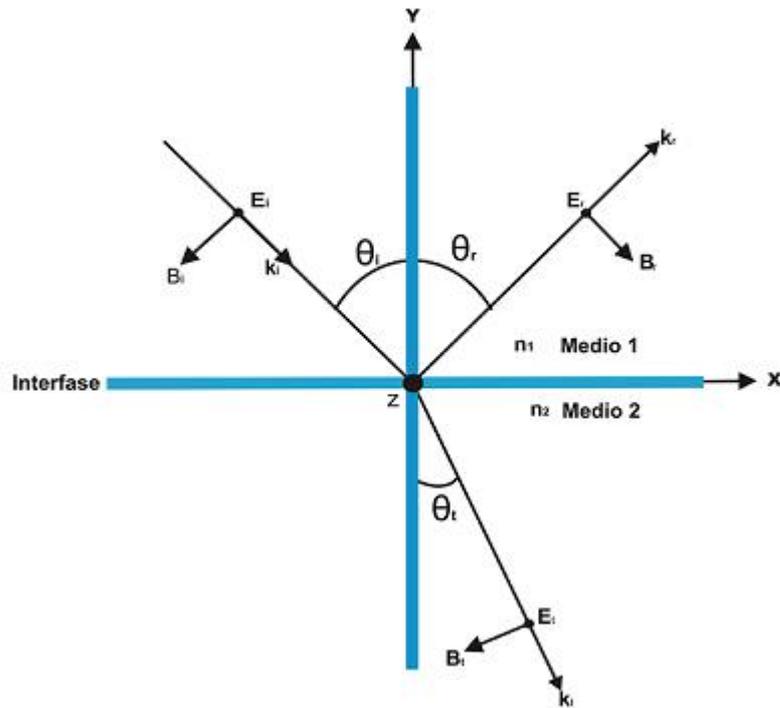


Fig.3.1. Onda incidente cuyo campo \vec{E} es paralelo a la interfase.

Por consiguiente, el campo \vec{E} esta en función de x, y de t , por lo que podemos escribir:

$$E_x = 0, E_y = 0, E_z \neq 0 \frac{\partial E_z}{\partial z} = 0. \quad (3.15)$$

Para polarización lineal con el campo magnético paralelo al eje z (modo TM) tenemos:

$$H_x = 0, H_y = 0, H_z \neq 0 \frac{\partial H_z}{\partial z} = 0. \quad (3.16)$$

Para el caso de TE, desarrollando el rotacional de las Ecs. (3.3) y (3.4), se obtiene:

$$\frac{\partial E_z}{\partial y} = -i\omega\mu_0 H_x, \quad (3.17)$$

$$\frac{\partial E_z}{\partial x} = i\omega\mu_0 H_y, \quad (3.18)$$

$$y \quad \frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} = \sigma E_z + i\omega\epsilon E_z. \quad (3.19)$$

En tanto que para el modo de polarización TM.

$$\frac{\partial H_z}{\partial y} = \sigma E_x + i\omega\epsilon E_x, \quad (3.20)$$

$$\frac{\partial H_z}{\partial x} = -\sigma E_y - i\omega\epsilon E_y, \quad (3.21)$$

$$y \quad \frac{\partial E_y}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial y} = -i\omega\mu_0 H_z. \quad (3.22)$$

La ecuación de onda para E_z y para H_z en el caso de TE y TM respectivamente se obtiene de las ecuaciones anteriores. Mostramos solo el caso para la polarización TM, para la otra componente la deducción es semejante. Aplicamos las derivadas parciales respecto de y y de x a las Ecs. (3.20) y (3.21) respectivamente, obteniendo:

$$\nabla^2 H_z = (\sigma + i\omega\epsilon) \left(\frac{\partial E_x}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial x} \right), \quad (3.23)$$

sustituyendo la Ec. (3.22) en la Ecs.(3.23), obtenemos:

$$\nabla^2 H_z = (\sigma + i\omega\epsilon)(i\omega\mu_0 H_z). \quad (3.24)$$

Realizando las operaciones correspondientes y aplicando que $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$ y $c = 1/\sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}$ se logra obtener:

$$\nabla^2 H_z + k_0^2 \left(\varepsilon_r - i \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} \right) H_z = 0. \quad (3.25)$$

Esta es la ecuación de onda válida tanto en el vacío como en un dieléctrico o en un metal que no tenga carga neta. Aquí $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$ es la permitividad eléctrica del medio y esta expresada en términos ε_r donde es la constante dieléctrica o permitividad relativa.

Para el caso de medios absorbentes y metales, ésta constante es compleja, ε_0 es la permitividad del espacio libre, c es la velocidad de la luz y k_0 es el número de onda en el vacío, de manera que la longitud de onda en el vacío se expresa como λ_0 .

En este trabajo se referirá a un medio absorbente cuando la constante dieléctrica es compleja y por tanto la radiación se va atenuando conforme va penetrando en el material.

3.4. Onda plana en una interfase

Una interfase que separa dos medios con diferentes propiedades ópticas impone condiciones de frontera particulares a la ecuación de onda. Por lo que cualquier solución obtenida resultará ser una solución particular. Tales condiciones son impuestas a través de las propiedades materiales y que se ven reflejadas en el índice de refracción.

Primero supondremos que el primer medio es el vacío, de modo que $\sigma = 0$. Por lo que la ecuación de onda correspondiente obtenida de la Ecs. (3.15) es:

$$\nabla^2 H_z + n_1^2 k_0^2 H_z = 0, \quad (3.26)$$

donde $n_1^2 = \varepsilon_{r1}$ es el índice de refracción correspondiente al primer medio.

Para un medio que tenga propiedades de absorción, la constante dieléctrica como ya se mencionó, es compleja, esto quiere decir que contiene una parte real (ε_r') y una parte imaginaria (ε_r''), por lo que el índice de refracción queda expresado en términos de la forma $\tilde{\varepsilon}_r = \varepsilon_r' + i\varepsilon_r''$, donde i nos dice que es una cantidad compleja. Esto implica que, el índice de refracción también lo es y la proporción entre la parte real e imaginaria nos da

la información acerca de un material absorbente o metal. Por lo que la ecuación de onda para el segundo medio esta dada como:

$$\nabla^2 H_z + k_o^2 \left(\varepsilon'_{r2} + i\varepsilon''_{r2} - i \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_o} \right) H_z = 0 . \quad (3.27)$$

Las ecuaciones (3.26) y (3.27), se satisfacen por una onda plana propagándose en una interfase que separa el primer medio (medio no absorbente) del segundo (medio absorbente o metal). Las ondas planas eléctricas (modo TE) y magnético (modo TM) que satisfacen las ecuaciones de onda son:

$$\vec{E} = E_o e^{-i(k_x x + k_y y)} e^{i\omega t} \hat{z} \quad \text{para modo TE} \quad (3.28)$$

$$\text{y} \quad \vec{H} = H_o e^{-i(k_x x + k_y y)} e^{i\omega t} \hat{z} \quad \text{para modo TM} \quad (3.29)$$

En una interfase, la onda reflejada esta multiplicada por un término llamado coeficiente de reflexión; para la onda transmitida, esta se encuentra multiplicada a su vez, por el coeficiente de transmisión. Estos coeficientes proporcionan información de las propiedades ópticas de los medios que forman la interfase. Para encontrar dichos coeficientes se utilizara la representación del campo magnético como onda plana y que se ha definido en la Ec.(3.29), la cual se propaga paralela al eje z. Aplicando las condiciones de frontera en la interfase que se muestran mas adelante, para cada componente de, se tiene que la onda incidente, la reflejada y la transmitida se escriben como:

$$\vec{H}_i = H_o \exp(-ik_{xi}x + ik_{yi}y), \quad (3.30)$$

$$\vec{H}_r = rH_o \exp(-ik_{xr}x - ik_{yr}y), \quad (3.31)$$

$$\text{y} \quad \vec{H}_t = tH_o \exp(-ik_{xt}x + ik_{yt}y) \quad (3.32)$$

A partir de este momento no se pone \hat{z} dado que en cada caso el vector eléctrico o magnético solo tiene componente en z.

Como las ondas magnéticas incidente y reflejada \vec{H}_i y \vec{H}_r deben satisfacer la ecuación de onda para el medio uno, Ec.(3.26), obtenemos:

$$k_{yi} = \sqrt{n_1^2 k_o^2 - k_{xi}^2} \quad \text{y} \quad k_{yr} = \sqrt{n_1^2 k_o^2 - k_{xr}^2},$$

donde $k_{xi} = k_{xr}$, entonces $k_{yi} = k_{yr}$.

También \vec{H}_t debe satisfacer la ecuación de onda expresada para el segundo medio Ec. (3.27), por lo que tenemos:

$$k_{yt} = \sqrt{k_0^2 \left(\varepsilon'_{r2} - i\varepsilon''_{r2} - i \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} \right) - k_{xt}^2}.$$

En el segundo medio, como ya se menciona, el índice de refracción es complejo, señalado como \tilde{n} y se expresa:

$$\tilde{n}^2 \equiv (n - i\kappa)^2 \equiv \mu \varepsilon c^2 = \frac{\mu}{\mu_0} \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}, \quad (3.33)$$

donde el número de onda se define como

$$\kappa = \tilde{n} \frac{\omega}{c}. \quad (3.34)$$

En la Ec. (3.33), κ es llamado el índice de atenuación óptica. Suponiendo que $\mu = \mu_0$ y que $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$ donde ε_r (permitividad relativa), tenemos que $\tilde{n}^2 = \tilde{\varepsilon}_r = \varepsilon'_r - i\varepsilon''_r$, desarrollando obtenemos:

$$\tilde{n} = \sqrt{\frac{\varepsilon'_r + \sqrt{\varepsilon_r'^2 + \varepsilon_r''^2}}{2}} - i \sqrt{\frac{-\varepsilon'_r + \sqrt{\varepsilon_r'^2 + \varepsilon_r''^2}}{2}}. \quad (3.35)$$

3.4.1 Condiciones de Frontera

Las condiciones que los campos eléctricos y magnéticos deben satisfacer en una zona interfacial entre dos medios se deducen de las ecuaciones de Maxwell.

- La componente normal de \vec{B} es continua a través de una zona interfacial.

$$B_{2n} = B_{1n}. \quad (3.36)$$

- La componente tangencial del \vec{E} es continua al atravesar una zona interfacial:

$$E_{2t} = E_{1t}. \quad (3.37)$$

- La componente normal de \vec{D} es continua si no hay carga en la zona interfacial entre dos medios :

$$D_{2n} = D_{1n}. \quad (3.38)$$

donde $D = \epsilon E$.

- La componente tangencial de \vec{H} es continua a menos que el medio tenga una conductividad infinita.

$$H_{1t} = H_{2t}, \quad (3.39)$$

donde $\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu}$.

De estas condiciones, las más importantes son las que indican que las componentes tangenciales de \vec{E} y \vec{H} son continuas.

3.4.2. Coeficientes de Fresnel

A continuación desarrollaremos los coeficientes de Fresnel que permiten describir la relación entre las amplitudes de los campos incidentes, transmitidos y reflejados de una onda electromagnética en una interfase.

Haremos uso de la Fig.2.1 donde se muestra la geometría utilizada y en la que se tienen dos medios separados por una interfase.

Para el modo TM, tenemos:

1. $E_{\perp} = E_x$ debe ser continua en la interfase. Por ejemplo: $E_x \Big|_{y=0^-}^{y=0^+} = 0$.

De la primera condición de frontera se tiene que:

$$H_o \exp(-ik_{xi}x) + rH_o \exp(-ik_{xt}x) = tH_o \exp(-ik_{xt}x). \quad (3.40)$$

Para que se cumpla esta condición es necesario que $k_{xi} = k_{xt} = k_{xt}$. Por lo que, se llega a la siguiente relación:

$$1 + r = t \quad (3.41)$$

$$\text{y} \quad r + t = 1 \Rightarrow t = 1 - r. \quad (3.42)$$

2. $H_{\perp} = H_z$ debe ser continua en la interfase, por ejemplo: $H_z \Big|_{y=0^-}^{y=0^+} = 0$.

De la Ec. (3.20) se factoriza E_x y aplicando la condición 1 tenemos:

$$E_x \Big|_{y=0^-}^{y=0^+} = \left(\frac{1}{\sigma + i\omega\epsilon} \right) \frac{\partial H_z}{\partial y} \Big|_{y=0^-}^{y=0^+}, \quad (3.43)$$

desarrollando y evaluando obtenemos :

$$k_{yi}(1-r) = \frac{\varepsilon_{r1}}{\varepsilon_r' - i\varepsilon_r'' - i\frac{\sigma}{\omega\varepsilon}} tk_{yt}, \quad (3.44)$$

si $\alpha = \frac{\varepsilon_{r1}}{\varepsilon_r' - i\varepsilon_r'' - i\frac{\sigma}{\omega\varepsilon}}$ entonces por lo tanto

$$k_{yi}(1-r) = \alpha tk_{yt}. \quad (3.45)$$

Utilizando la Ec. (3.41) y sustituyendo en la Ec. (3.45) y despejando r se obtiene:

$$r_{TM} = \frac{k_{yi} - \alpha k_{yt}}{k_{yi} + \alpha k_{yt}}. \quad (3.46)$$

De la Ec.(3.41) despejo r y se sustituye en la Ec.(3.45), despejando t se obtiene:

$$t_{TM} = \frac{2k_{yi}}{k_{yi} + \alpha k_{yt}}. \quad (3.47)$$

Para modo TE, resultan ecuaciones muy similares. Por lo que los Coeficientes de reflexión y transmisión para el caso de polarización TE son:

$$r_{TE} = \frac{k_{yi} - k_{yt}}{k_{yi} + k_{yt}} \quad (3.48)$$

$$y \quad t_{TE} = \frac{2k_{yi}}{k_{yi} + k_{yt}} \quad (3.49)$$

A su vez se define la reflectancia R como la razón del flujo (o potencia) reflejada al incidente, es decir

$$R = \frac{I_r \cos \theta_r}{I_i \cos \theta_i} = \frac{I_r}{I_i}. \quad (3.50)$$

De acuerdo a los coeficientes de reflexión de Fresnel, tenemos

$$R_{TM} = r_{TM}^2 \quad (3.51)$$

$$\text{y} \quad R_{TE} = r_{TE}^2 \quad (3.52)$$

La gráfica de R_{TM} vs. θ_i y R_{TE} vs. θ_i para el caso de ondas planas, se muestra a continuación.

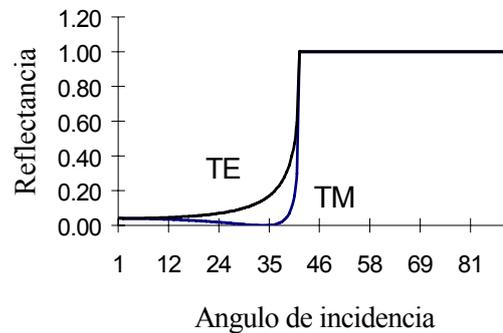


Fig. 3.2. Reflectancia en función del ángulo de incidencia de una onda plana. Interfase vidrio-agua correspondiente a reflexión interna $n_t < n_i$.

En la Fig. 3.2 se plantea el caso en que el índice de refracción del medio incidente sea mayor que en el medio transmitido, $n_i < n_t$. Este caso se conoce como reflexión interna. Como se ve en la Fig. 3.2, tanto R_{TE} como R_{TM} aumentan su valor inicial de $\theta_i=0$ hasta llegar a θ_c (ángulo crítico) donde el valor de la reflectancia es igual a 1. Para R_{TM} , existe un punto donde el valor de la reflectancia es cero. Al ángulo de incidencia donde la reflectancia vale 0 en modo R_{TM} se le llama ángulo de polarización.

Si se deriva la reflectancia con respecto ángulo de incidencia, se puede observar que existe una discontinuidad justo en el ángulo crítico. En la Fig. 3.3, se muestra la derivada de la reflectancia tanto para el modo TM y TE. Al aumentar el ángulo de incidencia θ_i la derivada de la reflectancia también está aumentando. Al acercarse al ángulo crítico θ_c , R crece rápidamente y se observa una discontinuidad justo en θ_c ($R \rightarrow$

∞ a medida que $\theta_i \rightarrow \theta_c$). La derivada para TE y TM son muy similares, como se observa en la Fig. 3.3.

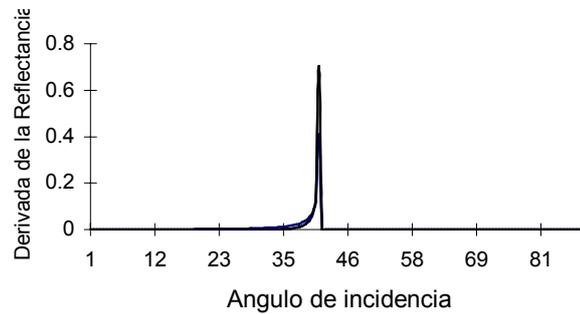


Fig. 3.3. Derivada angular de una onda plana para TE y TM.

Sin embargo, cuando trabajamos con haces Gaussianos, las curvas de la reflectancia para los modos TE y TM se ven modificadas. Es importante notar que en la práctica difícilmente se llega a tener ondas planas y es uso común utilizar haces de perfil gaussiano. El empleo de dichos haces resulta favorable ya que las curvas mostradas en la Fig 3.3 se suavizan y la discontinuidad mostrada en $\theta_i = \theta_c$ desaparece. En la Fig. 3.4 se muestran las curvas para R, utilizando haces gaussianos.

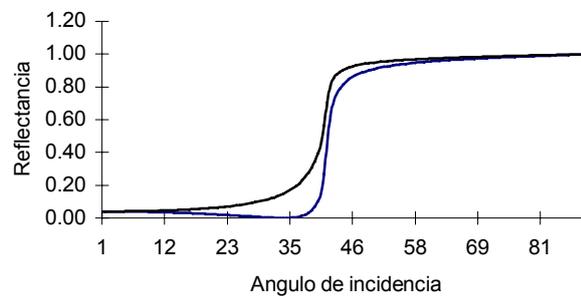


Fig. 3.4. Derivada angular de una onda gaussiana para TE y TM

Es importante notar que en general las curvas se mantienen idénticas a las mostradas en la Fig. 3.3, en casi todo el rango angular, excepto alrededor de $\theta_i = \theta_c$. Ahora, podemos observar que al cambiar θ_i la reflectancia va aumentando y al llegar cerca de θ_c la curva se suaviza y la discontinuidad desaparece.

Si bien es cierto que, al obtener la derivada de la Reflectancia para haces Gaussianos, justo en θ_c ya no existe la discontinuidad que tenemos en la Fig. 3.3, ahora existe un pico muy estrecho en las vecindades del θ_c , lo cual es aprovechado para diseñar un método que permita cuantificar variaciones del índice de refracción n .

3.5. Reflexión de luz por una película

Cuando se tiene más de una interfase, es decir, en presencia de una película, la luz que es transmitida a través de la primera interfase no puede ser ignorada para obtener la reflexión de la luz resultante. Utilizaremos la Fig. 3.5. para clarificar el concepto.

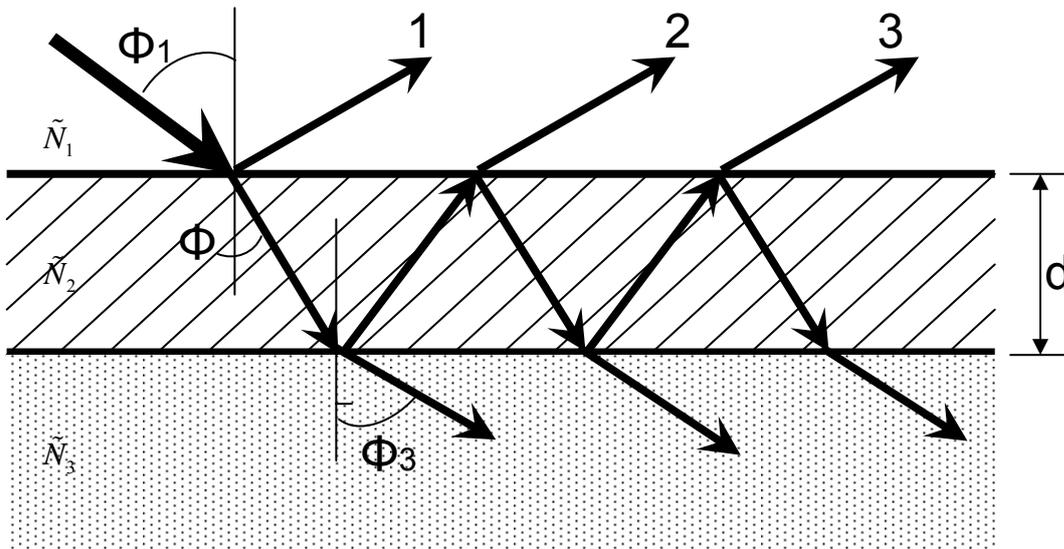


Fig. 3.5. Reflexión de la luz de una única película en un sustrato. Varias de las ondas parciales se muestran. La reflexión total de una onda es la suma de las ondas parciales volviendo al ambiente.

La onda reflejada resultante que regresa al ambiente (medio 1), es inicialmente reflejada y transmitida por la primera interfase, luego presenta una segunda reflexión en la segunda interfase y entonces es transmitida por la primera interfase yendo en dirección contraria, y así sucesivamente. Por conveniencia, tomemos la amplitud del haz incidente unitario. La amplitud de la primera reflexión (indicada como parcial de la onda 1) será r_{12} , y la amplitud de la luz transmitida en el medio 2 después de esta primera interacción será t_{12} .

Si solamente se tiene una interfase, el haz transmitido continuara y nunca tendrá que ser tratada de nuevo. Cuando se tiene una segunda interfase, una parte de esta luz es transmitida en el medio 3 y otra parte es reflejada (hacia atrás) en el medio 2, saliendo hacia la parte superior de la interfase. La amplitud de la primera onda parcial devuelta es $t_{12}r_{23}$. Cuando este haz interactúa con la parte superior de la interfase algo es transmitido en el medio 1 y algo es reflejado, regresando de nuevo hacia la parte inferior de la interfase. La amplitud de la parte transmitida en el medio 1 (onda parcial 2) será $t_{12}r_{23}t_{21}$. Esta segunda onda parcial estará desfasada con respecto de la primera

onda parcial y la amplitud compleja debe incluir el factor de fase $e^{-j2\beta}$ donde β es el cambio de fase que la onda experimenta cuando esta atraviesa una vez la película entre las interfases. La fase angular β , o la fase de la película delgada, esta dado por

$$\beta = 2\pi \left(\frac{d}{\lambda} \right) \tilde{N}_2 \cos \phi_2 \quad (3.53)$$

Las amplitudes complejas de las ondas parciales sucesivas son:

$$\begin{aligned} r_{12} \\ t_{12}r_{23}t_{21}e^{-j2\beta} \\ t_{12}r_{23}r_{21}r_{23}t_{21}e^{-j4\beta} \\ t_{12}r_{23}r_{21}r_{23}r_{21}r_{23}t_{21}e^{-j6\beta} \end{aligned}$$

Estas ondas parciales llevan a una serie geométrica infinita para la amplitud total reflejada. Después de reacomodar algunos de los términos, tenemos la serie

$$R = r_{12} + t_{12}r_{23}t_{21}e^{-j2\beta} + t_{12}r_{23}r_{21}r_{23}t_{21}e^{-j4\beta} + t_{12}r_{23}r_{21}r_{23}r_{21}r_{23}t_{21}e^{-j6\beta} + \dots$$

la cual puede ser expresada como:

$$R = t_{12}t_{21}r_{23}e^{-j2\beta} [1 + (r_{21}r_{23}e^{-j2\beta}) + (r_{21}r_{23}e^{-j2\beta})^2 + (r_{21}r_{23}e^{-j2\beta})^3 + \dots]$$

Usando la relación

$$\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + x^3 + x^4 + \dots \quad (x^2 < 1)$$

podemos escribir

$$r = r_{12} + \frac{t_{12}t_{21}r_{23}e^{-j2\beta}}{1 - r_{12}r_{23}e^{-j2\beta}} \quad (3.54)$$

Cuando la dirección de propagación de la luz esta en dirección contraria, es decir, si se aproxima a la interfase de un medio 1 y un medio 2 desde un medio 2, los coeficientes de reflexión de Fresnel se pueden expresar como:

$$r_{ba} = r_{ab}$$

y

$$t_{ba} = \frac{1-r^2}{t_{ab}},$$

Usando estas relaciones podemos reescribir el coeficiente de reflexión total como:

$$R = \frac{r_{12} + r_{23}e^{-j2\beta}}{1 + r_{12}r_{23}e^{-j2\beta}} \quad (3.55)$$

De manera similar podemos obtener el coeficiente de transmisión total, el cual esta dado como:

$$T = \frac{t_{12}t_{23}e^{-j\beta}}{1 + r_{12}r_{23}e^{-j2\beta}} \quad (3.56)$$

La derivación es la misma para TE como para las TM. Ahora restauraremos la información de polarización escribiéndolas como:

$$R_{\square} = \frac{r_{12} + r_{23}e^{-j2\beta}}{1 + r_{12}r_{23}e^{-j2\beta}} \quad (3.57)$$

$$R_{\perp} = \frac{r_{12} + r_{23}e^{-j2\beta}}{1 + r_{12}r_{23}e^{-j2\beta}} \quad (3.58)$$

$$T_{\square} = \frac{t_{12}t_{23}e^{-j\beta}}{1 + r_{12}r_{23}e^{-j2\beta}} \quad (3.59)$$

$$T_{\perp} = \frac{t_{12}t_{23}e^{-j\beta}}{1 + r_{12}r_{23}e^{-j2\beta}} \quad (3.60)$$

Estos son los coeficientes de reflexión total y los coeficientes de transmisión total para una superficie cubierta por una película.

Es interesante notar que las anteriores ecuaciones pueden ser usadas para calcular los coeficientes de reflexión total de una pila con cualquier número de capas.

3.6. Esparcimiento de Luz

Cuando la luz interactúa con un medio que tiene esparcidores o centros de esparcimiento, se presenta el fenómeno de esparcimiento de luz. Consiste en la separación de la luz en diferentes colores (dispersión) y en diferentes direcciones (esparcimiento o "scattering"). La propagación de la luz en estos medios se puede describir por teorías que toman en cuenta las características de estos medios dispersores y los índices de refracción de las partículas y el medio que las envuelven. Cuando las

partículas tienen una forma esférica, varios modelos ópticos permiten estudiar su comportamiento. Uno de ellos es la teoría de MIE que toma en cuenta tamaños de partículas comparables con la longitud de onda. Otra teoría más general es la teoría de *Rayleigh-Gans* que analiza la propagación de la luz para partículas pequeñas comparadas con la longitud de onda.

En esta tesis se trabajará solo con el fenómeno de Esparcimiento sin tomar en cuenta pérdidas por adsorción óptica.

3.7. Modelo de Esparcimiento de Luz Coherente

Un modelo teórico simple para la reflectancia de la luz de una monocapa de partículas grandes adsorbidas sobre una superficie de vidrio fue ya propuesto. Dicho modelo toma en cuenta el esparcimiento de Mie de las partículas esféricas y es conveniente para partículas grandes [18][19]. Básicamente, este modelo aproxima la onda reflejada coherente como la superposición de la onda reflejada coherente de una monocapa aislada y la onda reflejada desde la interfase de vidrio limpia. Sin embargo no se toman en cuenta las reflexiones múltiples entre la monocapa y el vidrio. Por consiguiente, el modelo es sólo válido para la polarización TM cerca del ángulo de Brewster. También, en este modelo, la amplitud de la reflexión coherente de la monocapa aislada es calculada mediante la aproximación de esparcimiento simple que es sólo es válida para ángulos de incidencia pequeños y fracciones de recubrimiento bajas. La validez del modelo para las partículas de látex con índice de refracción 1.591 y para ángulos de incidencia alrededor del ángulo de Brewster verificaron los cálculos numéricos exactos del problema electromagnético completo [18]. Aunque las diferencias entre los cálculos exactos y el modelo aproximado pueden ser grandes, se ha encontrado que ajustando el tamaño de la partícula en el modelo a los datos experimentales da los resultados exactos para valores bajos de la fracción de recubrimiento f . Para los experimentos en una configuración de reflexión interna y cerca del ángulo crítico, el coeficiente de la reflexión de la interfase de vidrio limpia no es pequeño y la aproximación de esparcimiento simple de la reflexión coherente de la monocapa no es válida. Para tener un modelo aproximado en estos experimentos, es necesario introducir, por lo menos de una parcial, efectos de esparcimiento múltiple con la monocapa y con la interfase de vidrio.

El modelo que a continuación se describe fue desarrollado por García-Valenzuela [20]; este modelo está desarrollado en una configuración de reflexión interna para una interfase vidrio-agua alrededor del ángulo crítico.

3.7.1 Descripción del modelo

Consideremos la reflexión coherente y la transmisión de luz desde una muestra de partículas esféricas idénticas diluidas y de radio \mathbf{a} , cuyos centros se localizan al azar dentro de una “película” de espesor \mathbf{d} . La geometría considerada se muestra en la Fig. 3.6.

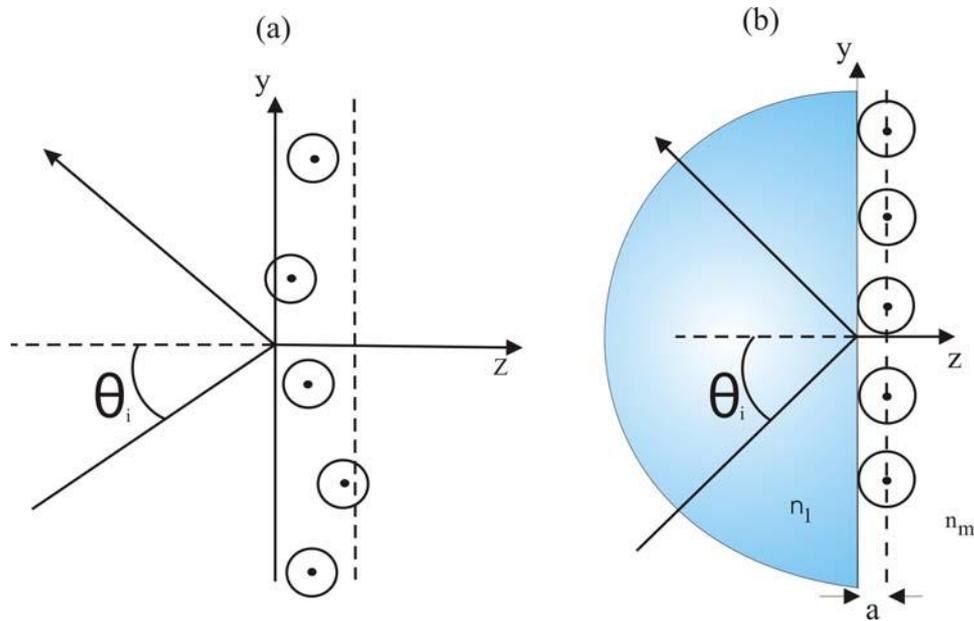


Fig. 3.6. (a) geometría considerada en la reflexión coherente y transmisión de una onda plana; (b) geometría para la configuración de reflexión interna para medir la reflectividad para una fracción de partículas adsorbidas.

Supongamos una onda plana incidente $E_0 \exp(i\mathbf{k}^i \cdot \mathbf{r})\hat{\mathbf{e}}_i$ sobre una película de partículas. Las ondas dispersadas coherentemente hacia la derecha y hacia la izquierda de la “película” son ondas planas, $E_s^+ \exp(i\mathbf{k}^i \cdot \mathbf{r})\hat{\mathbf{e}}_i$ y $E_s^- \exp(i\mathbf{k}^i \cdot \mathbf{r})\hat{\mathbf{e}}_r$ respectivamente. En la aproximación de esparcimiento simple, e ignorando cualquier correlación de la posición de partículas, las amplitudes E_s^+ y E_s^- están dadas por,

$$E_s^+ = -E_0 \frac{\alpha}{\cos \theta_i} S(0) \quad (3.61)$$

y

$$E_s^- = -E_0 \frac{\alpha}{\cos \theta_i} \frac{\sin(k_z^i d)}{dk_z^i} S_n(\pi - 2\theta_i) \quad (3.62)$$

donde, $\alpha = kd(3f/2x^3)$, n es 1 o 2 para la polarización TE o TM respectivamente, $S_1(\theta)$ y $S_2(\theta)$ son elementos diferentes de cero de la matriz de amplitudes de esparcimiento [21], $S_1(\theta=0) = S_2(\theta=0) = S(0)$, f es la fracción de volumen ocupado por las esferas, el θ_i es el ángulo de incidencia, $k_z^i = k \cos \theta_i$, \mathbf{k} es el número de onda en el medio alrededor de las esferas, al cual nosotros llamaremos “matriz” del medio, y $\mathbf{x} = \mathbf{k}\mathbf{a}$ donde \mathbf{a} es el radio de las partículas. La reflexión coherente y los coeficientes de transmisión de una película de partículas puestas al azar de espesor $\mathbf{d} \ll 1/k$ dadas las siguientes expresiones,

$$t_s = 1 - \frac{\alpha}{\cos \theta_i} S(0), \quad (3.63)$$

y

$$r_s = -\frac{\alpha}{\cos \theta_i} S_n(\pi - 2\theta), \quad (3.64)$$

La derivación que lleva a las ecuaciones (3.63) y (3.64) asume que el centro de las esferas esta contenido dentro de una película entre $z=0$ y $z=d$. Esto significa que la mitad de una esfera puede estar fuera de la película. Podremos obtener los coeficientes de reflexión y de transmisión de la onda coherente de una monocapa de partículas de las expresiones anteriores de la manera siguiente. Considere N partículas dentro de una “película” de volumen $\mathbf{A}\mathbf{d}$ donde \mathbf{A} es el área de la película en el plano xy y de \mathbf{d} es el espesor de la película a lo largo del eje z , recordando que $f = (N/V)(\frac{4}{3} \pi a^3)$ tenemos que,

$$\alpha \equiv \frac{3}{2} \frac{f}{x^3} kd = \frac{2\Theta}{x^2}$$

donde $\Theta = (N/A)\pi a^2$.

Dado que el lado derecho no depende de \mathbf{d} , podemos tomar los límites $d \rightarrow 0$ y $N, A \rightarrow \infty$ manteniendo la densidad superficial $N / A \equiv \rho$, constante. En este límite, Θ , es la fracción de recubrimiento de la superficie y el plano que pasa a través del centro de todas las partículas contenidas en la monocapa (parcialmente cubierta) es el plano $z=0$. Este puede llamarse plano de la monocapa.

Ahora, se propone una aproximación que incluye los efectos de esparcimiento múltiple entre las partículas, considerando que el campo que dirige el proceso de

esparcimiento es la onda transmitida en lugar de la incidente. Entonces nosotros podemos escribir,

$$t_s E^i = E^i - \frac{\alpha S(0)}{\cos \theta_i} t_s E^i \quad (3.65)$$

y

$$r_s E^i = -\frac{\alpha S_n(\pi - 2\theta)}{\cos \theta_i} t_s E^i \quad (3.66)$$

Resolviendo este par de ecuaciones obtenemos los coeficientes de transmisión y de reflexión para la onda coherente,

$$t_s = \frac{\cos \theta_i}{\cos \theta_i + \alpha S(0)} \quad (3.67)$$

y

$$r_s = -\frac{\alpha S_n(\pi - 2\theta)}{\cos \theta_i + \alpha S(0)} \quad (3.68)$$

Note que estos coeficientes se comportan correctamente para incidencia rasante. Por consiguiente, mientras la superficie de recubrimiento de las esferas es pequeña, esto es, $\Theta \ll 1$, uno puede esperar que las fórmulas anteriores proporcionen una aproximación buena a cualquier ángulo de incidencia, incluyendo incidencia rasante. Ahora, si asumimos que el plano de la monocapa está en $z=z_0$, entonces, el coeficiente de la reflexión se multiplica por el factor de fase $\exp(2ik_z^i z_0)$.

Consideremos ahora el caso de interés, dónde la base de un prisma de vidrio de índice de refracción n_1 coincide con el plano $z=0$ y se sumerge en una matriz de índices de refracción n_m . Entonces, supongamos que una monocapa de partículas esféricas de radio a esta adsorbida sobre la base del prisma, como se dibuja en la Fig.3.6.(b) El plano de la monocapa, como lo definimos anteriormente, está ahora en $z=a$. Si una onda plana está ahora incidiendo del lado del prisma a la interfase en un ángulo θ_i (desde la normal), una onda plana se transmite fuera del prisma formando un ángulo θ_m . Ambos ángulos están relacionados a través de la ley de Snell, $n_1 \sin \theta_i = n_m \sin \theta_m$. La onda transmitida se refleja de un lado a otro entre la monocapa y la base del prisma, así la onda coherente reflejada de la base del prisma contiene la superposición de todas las ondas coherentes reflejadas de la monocapa y transmitidas al interior del prisma. Esto es análogo a las reflexiones múltiples dentro de una película

homogénea entre dos medios homogéneos. El coeficiente de la reflexión resultante compuesta para la onda coherente esta dada por,

$$r_{CSM} = \frac{r_{12}(\theta_i) + r_s(\theta_m)}{1 + r_{12}(\theta_i)r_s(\theta_m)} \quad (3.69)$$

donde el r_{12} es el coeficiente de reflexión de Fresnel entre el prisma y el medio de la matriz sin las partícula. El coeficiente de reflexión r_s es entonces,

$$r_s(\theta_m) = -\frac{\alpha S_n(\pi - 2\theta_m)}{\cos \theta_m + \alpha S(0)} \exp(2ik_z^m a) \quad (3.70)$$

con $k_z^m = k_0 n_m \cos \theta_m = k_0 \sqrt{n_m^2 - n_1^2 \sin^2 \theta_m}$, $S(0)$ y $S_n(\pi - 2\theta)$ son evaluados para las partículas rodeadas por el líquido de índice de refracción n_m , y $\theta_m = \sin^{-1}[(n_1 / n_m) \sin \theta_i]$. Así, la ecuación (3.69) es el coeficiente de reflexión de onda plana para la interfase prisma-líquido cuando una fracción de una monocapa es adsorbida sobre esta, para la interfase líquida.

Sin embargo, en condiciones experimentales no se esta usando una onda plana, mas bien uno usa un haz bien colimado. Muchos laseres tienen un perfil Gaussiano de intensidad. Puede calcularse la reflectancia de un haz Gaussiano de le coeficiente de reflexión de una onda plana, r , como [22],

$$R(\theta_i) = \frac{\omega_0 k_1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{12} |r(\theta)|^2 \exp\left[-\frac{(\omega_0 k_1)^2}{2} (\theta - \theta_i)^2\right] d\theta \quad (3.71)$$

Donde ω_0 es el radio de cintura del haz, y k_1 es el número de onda de la luz en el medio incidente. Para un haz bien colimado, los límites de esta integral pueden extenderse a $\pm \infty$ con errores despreciables. El efecto de un ω_0 finito es más fuerte donde la derivada de $|r(\theta)|^2$ es grande. En general, esto está cercano al ángulo crítico entre el medio incidente y el medio externo. En nuestros experimentos se uso una lente semi-cilíndrica. El haz láser se enfoca para entrar en la lente debido a la curvatura de su superficie. Entonces la sección transversal del haz del láser es elíptica realmente. El valor de ω_0 que debe usarse con ecuación (3.71) es el semi-eje de la elipse a lo largo del plano de incidencia. De las consideraciones geométricas nosotros podemos aproximar ω_0 dentro de la lente como $\square \lambda n_1 Y / \pi \omega_0^{out}$ donde Y es el radio de la lente semi-cilíndrica y ω_0^{out} es el radio del haz fuera de la lente. En nuestros experimentos ω_0 es más pequeño

que, ω_0^{out} lo cual significa que el haz de el haz láser es menos colimado, así usando Ecuación. (3.71) para calcular la reflectancia con precisión se vuelve esencial.

3.8. Tipos de Reflexión en una interfase

Dependiendo de las características de la interfase, se pueden obtener diferentes tipos de reflexión de la luz que a continuación se detallan.

3.9. Reflexión Especular

Hasta ahora se ha hablado sobre la reflexión de la luz de una interfase o varias en general, pero existe una diferencia cuando la luz se refleja sobre una superficie completamente reflectora. A este reflexión se le conoce como Reflexión Especular y se le puede definir como la reflexión de la luz sobre una superficie donde el haz incidente se refleja (solamente) en un ángulo igual al ángulo de incidencia (ambos tomados con respecto a la perpendicular en ese punto). Este es el caso de los espejos y de la mayoría de las superficies duras y pulidas que reflejan la luz incidente, producto de las múltiples dispersiones por millones y millones de átomos que se combinan para formar un único haz bien definido. Esto se logra, debido a que la longitud de onda es mucho mayor que cualquier irregularidad que pudiera existir en la superficie, por lo que las ondas dispersadas por los átomos seguirán llegando más o menos en fase cuando $\theta_i = \theta_r$, como se muestra en la Fig.3.7.

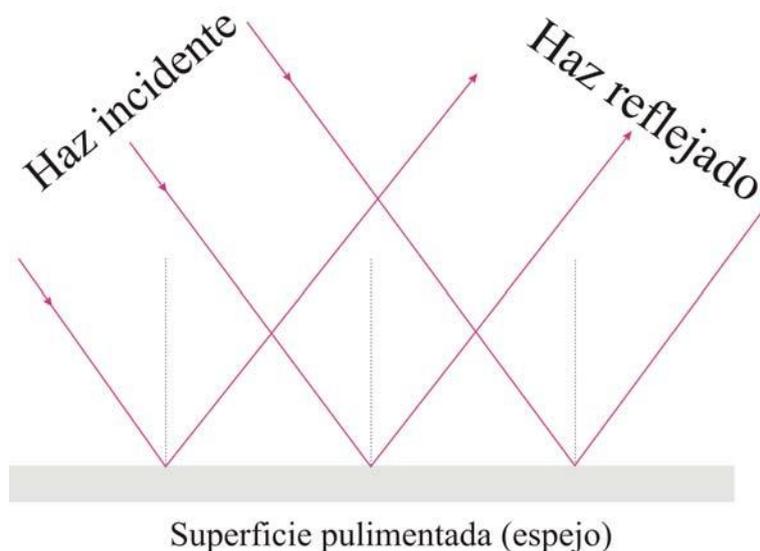


Fig 3.7. Reflexión especular.

Lo particular de este tipo de reflexión es que al conservarse los ángulos también se conserva la disposición original de los rayos, y esto hace que se impresionen

imágenes nítidas de los objetos que se encuentran alrededor de la superficie sobre la que incide la luz.

3.9.1. Reflexión Difusa

La Reflexión Difusa se origina en los cuerpos que tienen superficies rugosas (comparada con la longitud de onda), no pulidas; en este caso, cada ángulo de incidencia es igual al correspondiente ángulo de reflexión, es decir, para cada rayo incidente, su reflejado y la normal correspondiente, se encuentran en un mismo plano, como se muestra en la Fig. 3.8; esto es lo que nos permite ver los objetos que nos rodean sin deslumbrarnos aunque estén iluminados por una luz intensa.

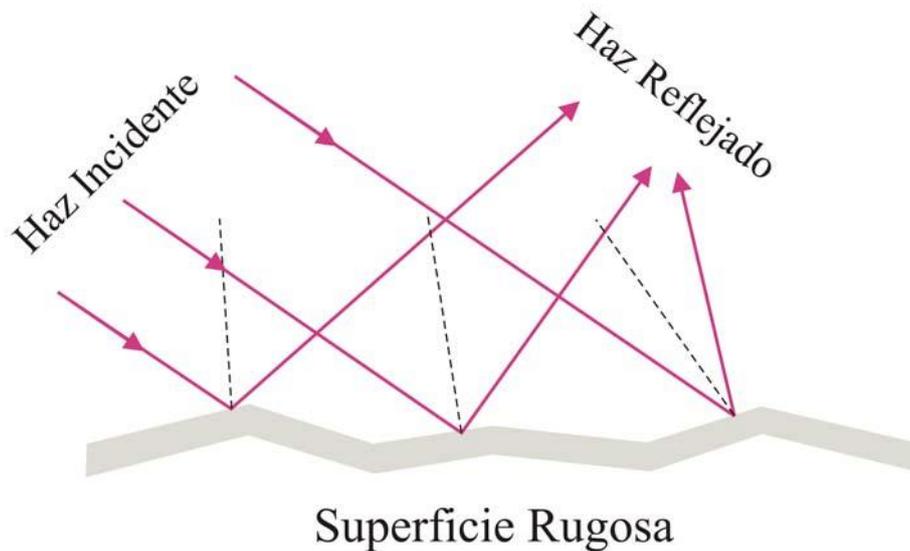


Fig.3.8. Reflexión difusa

Una interesante aplicación de la reflexión difusa, es la señal indicadora de máxima velocidad que se observa en las carreteras y ésta es igualmente visible durante el día como al ser iluminada de noche por los faros de un automóvil.

3.9.2. Reflexión total interna

Cuando un rayo pasa de un medio de menor índice de refracción a otro de mayor ($n_i < n_t$), el rayo se acerca a la normal, es decir, el ángulo de refracción será menor que el ángulo de incidencia. Para el caso contrario, en que el índice de refracción del segundo medio es menor al del primero ($n_i > n_t$), el rayo se alejará de la normal por lo que el ángulo refractado será mayor que el de incidencia. Sin embargo, si se va aumentando el ángulo de incidencia, llega un momento en que el ángulo de refracción

se hace igual a 90° por lo que una mayor cantidad de la energía aparecerá en el haz reflejado. La luz, en este caso, emergerá tangencialmente a la superficie refractora, lo que significa que desaparece el rayo refractado. El ángulo de incidencia para el cual el ángulo de refracción es de 90 grados, se le conoce como Ángulo Crítico (θ_c) Fig.3.9.

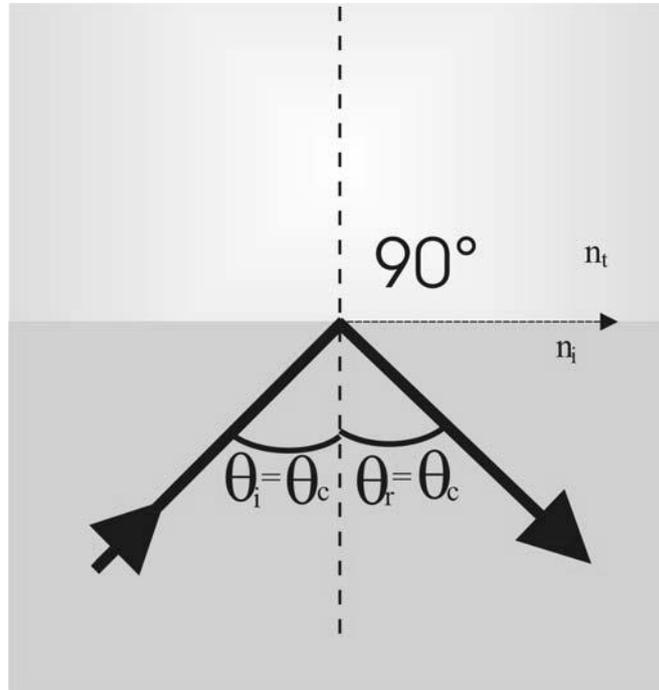


Fig.3.9. Aparición del ángulo crítico (θ_c).

A partir de este ángulo de incidencia se dice que ocurre una reflexión total interna porque el rayo refractado desaparece y el rayo reflejado se refleja íntegramente. Este fenómeno solo se produce para ángulos de incidencia superiores al ángulo crítico θ_c . Para ángulos mayores la luz deja de atravesar la superficie y es reflejada internamente de manera total. La reflexión total interna solamente ocurre en rayos viajando de un medio de alto índice refractivo hacia medios de menor índice de refracción.

La reflexión total interna se utiliza en fibra óptica para conducir la luz a través de la fibra sin pérdidas de energía. En una fibra óptica el material interno tiene un índice de refracción más grande que el material que lo rodea. El ángulo de la incidencia de la luz es crítico para la base y su revestimiento y se produce una reflexión interna total que preserva la energía transportada por la fibra.

El ángulo crítico se puede calcular partiendo de la ley de Snell.

$$\text{sen}\theta_i = \frac{n_t}{n_i} \text{sen}\theta_r. \quad (3.72)$$

Cuando el ángulo transmitido $\theta_t = 90^\circ$, el $\text{sen}\theta_t = 1$ por lo tanto (3.) se reescribe como:

$$\text{sen}\theta_c = \frac{n_t}{n_i}. \quad (3.73)$$

Por lo que el ángulo crítico (θ_c), esta dado como:

$$\theta_c = \text{arcsen}\left(\frac{n_t}{n_i}\right).$$

Capítulo 4

Técnicas de Reflectometría y Resultados

4.1. Introducción

Mediante las técnicas de reflectometría óptica, el estudio de la adsorción de partículas ha proporcionado información sobre la cinética del proceso, la dependencia con el tamaño, y la dependencia con la fracción de volumen de la solución. La cual ha sido posible cuantificar mediante la interpretación de la información contenida en la radiación electromagnética reflejada desde la interfase en la cual tiene lugar la adsorción.

Sin embargo las técnicas hasta ahora utilizadas requieren de un largo tiempo de aplicación para la adquisición de datos, por lo que cada vez se ha ido buscando y mejorando las técnicas ya existentes para reducir el tiempo de adquisición de datos, surgiendo de esta manera la técnica de reflectometría dinámica, la cual es implementada en este trabajo para ver la aplicabilidad de ésta técnica en seguir el proceso de adsorción de partículas de látex; pero también se presentan los resultados de la aplicación de las técnicas de reflectometría de barrido angular, reflectometría de ángulo crítico (RAC).

4.2. Preparación de las muestras y proceso de limpiado.

En la siguiente tabla se presentan algunas de las características importantes de las partículas, utilizadas en este trabajo; las cuales fueron descritas en la sección 2.1.

Nombre de muestra	Carga de la muestra	Diámetro	% de sólidos	Fracción de Volumen
NPP24	Positiva	378 nm	4.6%	0.10%
NPP20	Positiva	334 nm	4.4%	0.12%

A la celda se le deposita 15ml de agua desionizada y se mide la curva de la reflectancia de este medio; luego se le agrega una cierta cantidad de suspensión de partículas al recipiente y se sigue el proceso de adsorción.

Previamente se lava bien la celda y la lente semicilíndrica con jabón y abundante agua, luego se le da un baño con alcohol y acetona; y se deja secar. Después de este proceso la lente se enjuaga con agua desionizada durante unos 5 minutos y se seca; con

aire a presión se limpian las impurezas. Luego se le pasa varias veces un cotonete con acetona (cuidando de no rayarla) y se vuelve a limpiar con aire a presión.

Después de este proceso se coloca la lente en la celda; una vez segura se coloca sobre el goniómetro y se alinea con el haz láser.

Para alinear la lente, debemos considerar que la parte plana de la lente semicilíndrica debe quedar en el centro de rotación del goniómetro, y el haz que incide en el centro (en forma normal) de la lente debe intersecar perpendicularmente el eje de rotación; lo que significa que el haz reflejado debe estar en dirección del haz incidente; al igual que las múltiples reflexiones que se originan debido a la estructura y forma de la lente.

4.3. Técnicas de Reflectometría Óptica.

A continuación, se detallarán las técnicas utilizadas y el desarrollo experimental para el estudio de la formación de una película de partículas de látex.

4.4. Reflectometría de Barrido Angular (RBA)

La primera técnica utilizada es RBA, que consiste en medir la Reflectancia de una fuente de luz colimada proveniente de una superficie plana como función del ángulo de incidencia. Para fines prácticos se prefiere medir la Reflexión de luz de un haz láser que suele colimarse. La mayoría de los reflectómetros de barrido angular se basan en un esquema de θ - 2θ . En este caso, la muestra se rota en ángulos de paso de $\Delta\theta$ sobre un eje paralelo a la interfase e intersecando el centro del spot reflejado. Un detector rota sincronizadamente sobre el eje del haz reflejado; tal es, la automatización de este tipo de reflectómetros que requieren dos motores de paso controlados por una computadora y un sistema de adquisición de datos para registrar las señales del fotodetector en cada valor de θ . De esta manera, es posible barrer ángulos grandes de varios grados. Sin embargo, el tiempo de adquisición de datos es grande, y el tiempo necesario para medir una curva de reflectancia es del orden de varios segundos o minutos.

Cuando tratamos con superficies que esparcen la luz, RBA mide la llamada reflectancia coherente. En este caso, la luz reflejada tiene una componente coherente mas una difusa. La reflectancia coherente esta en la dirección especular, mientras que la difusa se distribuye en un amplio rango de ángulos de reflexión. Para medir la reflectancia coherente el fotodetector debe ser colocado en la dirección especular. Sin

embargo, puede haber algunas contribuciones de la luz difusa a la lectura del fotodetector. Esta contribución debe ser estimada y sustraída.

Aunque reflectometría de barrido en ángulo pueda ser una poderosa herramienta para investigar propiedades ópticas de materiales, está limitada para muestras que no cambian en el tiempo. La razón de esto es que con los reflectómetros usuales no es posible investigar sistemas dinámicos debido al largo tiempo de adquisición de datos.

4.4.1. Angulo de Brewster

Esta técnica utiliza la medida del ángulo de Brewster la cual consiste, en que cuando el ángulo de incidencia es igual al ángulo de polarización o ángulo de Brewster, el rayo reflejado y el refractado en la frontera de dos medios forman exactamente 90° , por lo que el rayo reflejado esta completamente polarizado; es decir, que si consideramos un rayo luminoso incidente sobre la superficie cuyo campo eléctrico tiene una componente que está oscilando E_\perp (perpendicular al plano de incidencia) ésta no sufrirá disminución en su intensidad, debido a que las cargas eléctricas cerca de la superficie lo reradiarán, mientras que su componente que esta oscilando E_\parallel (paralela al plano de incidencia) sufrirá una atenuación. Fig.4.1.

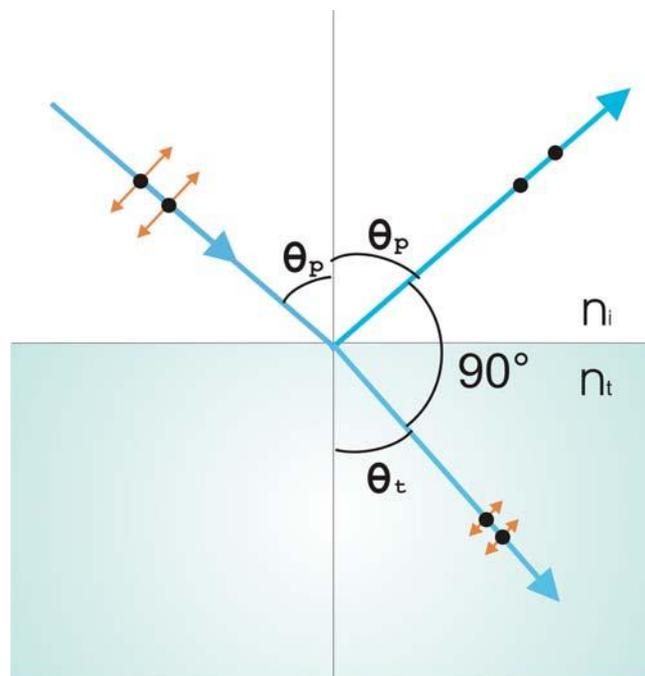


Fig.4.1. Polarización de la luz al reflejarse en un medio.

Bajo estas circunstancias, para una onda incidente no polarizada conformada por dos estados linealmente polarizados ortogonales incoherentes, se reflejara solamente la componente polarizada normalmente al plano de incidencia, y por consiguiente paralela

a la superficie. El ángulo de incidencia particular para el que ocurre esta situación se designa por θ_p y recibe el nombre de ángulo de polarización o ángulo de Brewster ya mencionados anteriormente, donde $\theta_p + \theta_t = 90^\circ$. Por consiguiente, la ley de Snell

$$n_i \text{sen} \theta_p = n_t \text{sen} \theta_t$$

Y el hecho de que $\theta_t = 90^\circ - \theta_p$, se obtiene que

$$n_i \text{sen} \theta_p = n_t \cos \theta_p$$

y

$$\tan \theta_p = \frac{n_t}{n_i} \tag{4.1}$$

De acuerdo a lo anterior polarizamos nuestro haz láser paralelamente al plano de incidencia y se refleja sobre la superficie plana de la lente semicilíndrica colocada lateralmente sobre el contenedor cilíndrico, que se encuentra sobre un goniómetro Fig. 4.2. Variando el ángulo de θ_i de incidencia se logran obtener las curvas de la reflectancia pasando por el ángulo de Brewster. El haz reflejado por la lente es capturado con un fotodetector, enviando la señal hacia un multímetro.

4.4.2. Angulo Crítico

Cuando el índice de refracción de el medio incidente es mas grande que el medio externo (reflexión interna), y cuando el medio externo es uniforme y transparente a la longitud de onda, se produce ángulo critico (θ_c).

Esta técnica se basa en la medida del ángulo crítico, la cual puede ser obtenida con los dos tipos de polarización TM o TE.

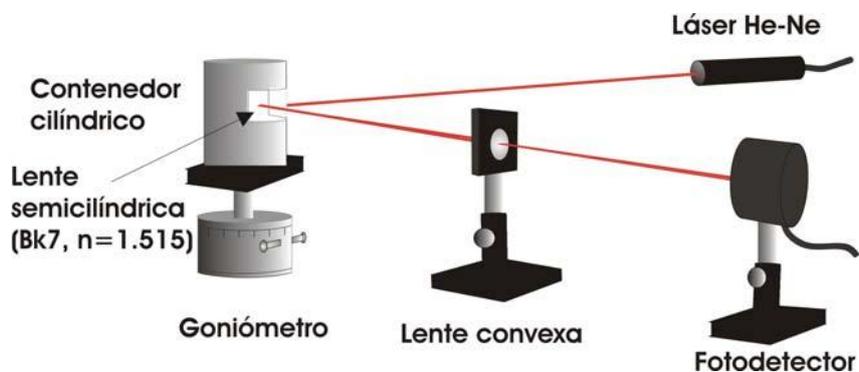


Fig.4.2. Esquema óptico del Reflectómetro de Barrido en Angulo

4.5. Arreglo Experimental para RBA.

El arreglo experimental utilizado se muestra en la Fig. 4.3, el cual consiste de una lente semicilíndrica (índice de refracción $n_1=1.51$) colocada lateralmente en un contenedor cilíndrico. El volumen interno del contenedor es aproximadamente de 20ml. El contenedor se coloca sobre un goniómetro que permite mover el contenedor angularmente (360° con una resolución de un 1min). Se usó un láser de He-Ne de color naranja ($\lambda=612\text{nm}$), cuyo haz pasa a través de un polarizador para obtener polarización TM (campo magnético perpendicular al plano de incidencia). Luego el haz incide sobre la lente y se refleja en la cara plana de la lente. El sistema es alineado de tal forma que el punto de la reflexión del láser en la cara plana de la lente esta a lo largo del eje de rotación del goniómetro.

El ángulo de incidencia es controlado haciendo girar el goniómetro, de manera que el láser permanece fijo. El haz del láser reflejado es capturado por un fotodetector y la señal enviada hacia un multímetro.

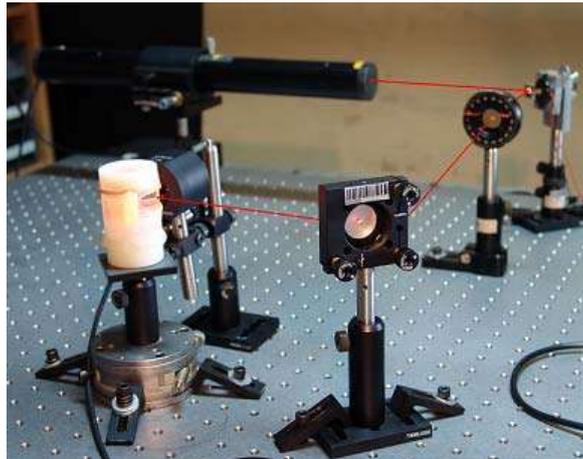


Fig. 4.3. Arreglo experimental de la técnica de reflectometría de barrido angular.

4.5.1. Caracterización de la técnica RBA.

Una vez montado el arreglo experimental, se toma una curva de la reflectancia de la interfase lente semicilíndrica –agua desionizada, Fig.4.4, ya que el agua es nuestro medio de referencia (índice de refracción $n_2=1.33$).

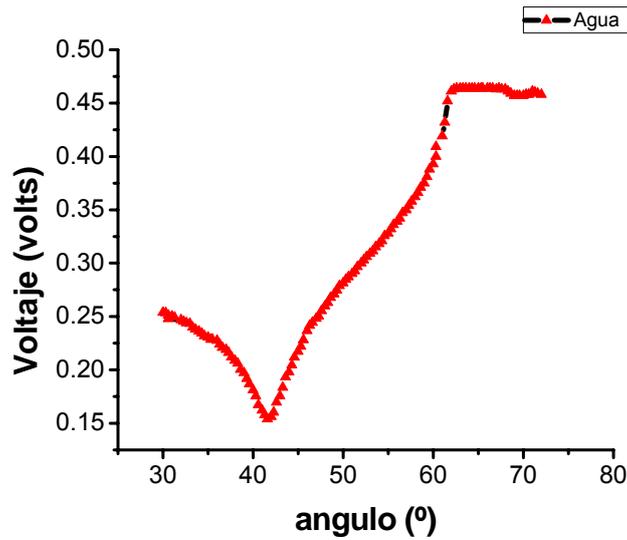


Fig 4.4. Reflectancia del agua.

Depositando las partículas de 378nm de diámetro en la celda y dejándolas reposar durante 1min para posteriormente proceder a limpiar la celda con agua desionizada.

En la Fig. 4.5 (a) y (b) se muestra la reflectancia de la película que se formo en la cara plana de la lente (interfase vidrio-partículas) en modo TE y TM.

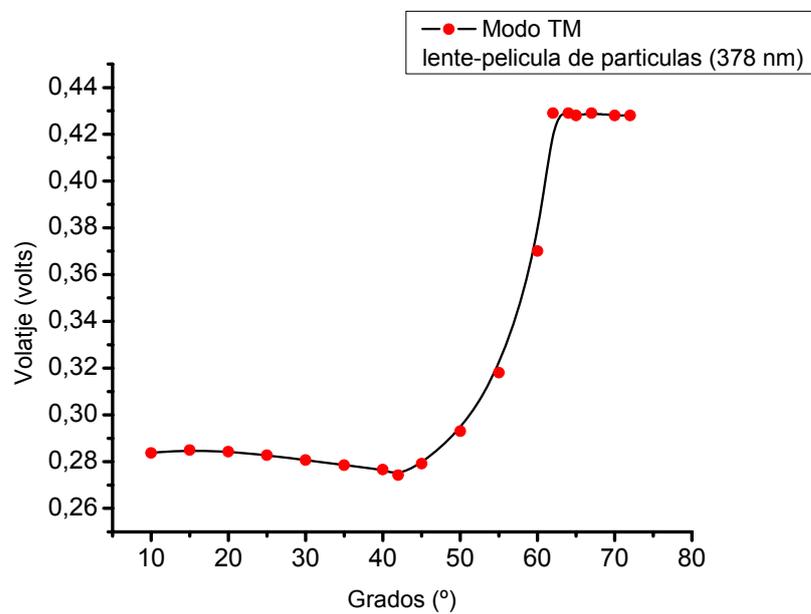


Fig. 4.5 (a) Curva de la reflectancia interfase vidrio-película modo TM.

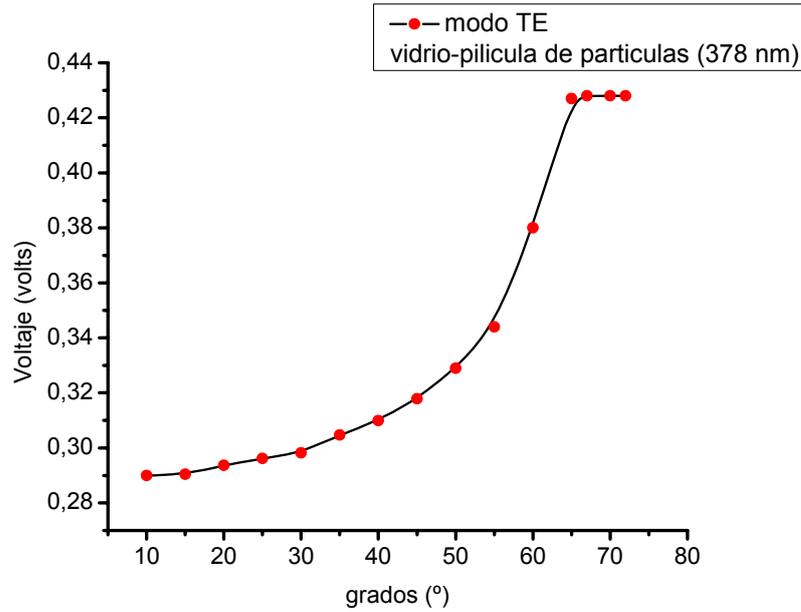


Fig. 4.5. (b). Curva de la Reflectancia interfase vidrio-película modo TE

4.6. Reflectometría Láser alrededor del Angulo Crítico (RLAC)

Esta técnica consiste en medir la reflectancia de un haz láser que incide en una superficie plana cerca del ángulo crítico.

Este reflectómetro consta de una lente semicilíndrica insertada lateralmente en un contenedor cilíndrico hecho de teflón. El contenedor se encuentra colocado sobre un goniómetro de alta precisión. Un láser He-Ne con polarización TM se alinea de tal manera que el haz reflejado en la base del prisma es a lo largo del eje de rotación del goniómetro. El haz es capturado con un fotodetector; este genera una señal de corriente, la cual es ampliada y convertida a una señal de voltaje. La señal de salida es medida con un multímetro.

En el experimento se fija el ángulo de incidencia en el ángulo crítico, θ_c , en la interfase de la lente cuando el medio externo es agua. El ángulo crítico es obtenido de la ley de Snell como $\text{sen}(\theta_c) = n_2 / n_1$, donde n_1 y n_2 son los índices de refracción de la lente y el agua respectivamente. Para localizar el ángulo crítico de una manera precisa y reproducible en el experimento se incorporo al sistema la posibilidad de modular en tiempo real el ángulo de incidencia. Esto se consigue haciendo incidir el haz láser en un espejo que usa un piezoeléctrico controlado con un generador de función de onda antes de que entre a la lente. Agregando una pequeña modulación senoidal al ángulo de incidencia, se puede medir la reflectividad y su diferencial angular de una manera

precisa. En este caso la señal del fotodetector consiste de una señal ac superpuesta a una dc. Dado un ángulo de incidencia, la señal dc es proporcional a la reflectividad, mientras que la amplitud o el valor de rms de la señal es proporcional a la derivada angular de la reflectividad. Fig. 4.6.

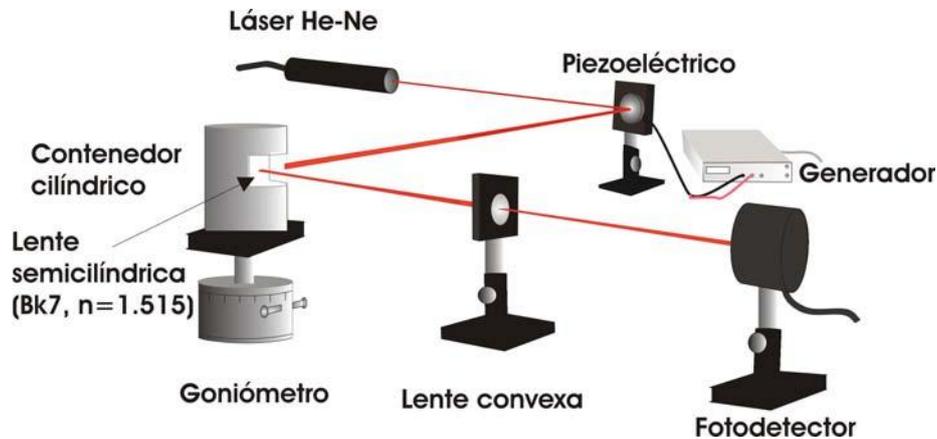


Fig. 4.6. Esquema del dispositivo de Reflectometría Láser de ángulo crítico

4.7. Arreglo experimental para (RLAC)

En la Fig. 4.7. se muestra el arreglo experimental, el cual consta de los mismos elementos que el anterior arreglo, con la diferencia de que el haz se va a reflejar primero en un espejo montado sobre un piezoeléctrico controlado por un generador de funciones, cuya función es provocar modulaciones sinusoidales pequeñas al ángulo de incidencia logrando de esta manera localizar el ángulo crítico en una forma precisa ya que el sistema experimental incorpora la posibilidad de modular en tiempo real el ángulo de incidencia; por lo que podemos medir la reflectividad y su ángulo diferencial en una forma más exacta.

Luego el haz pasa a través del polarizador e incide sobre la lente y se refleja en la base de la lente; el haz reflejado es enviado hacia un fotodetector el cual manda la señal hacia el osciloscopio. En este caso la señal del fotodetector consiste en una señal AC superpuesta a una señal CD proporcional a la potencia del láser. Para un cierto ángulo de incidencia, la señal CD es proporcional a la reflectividad, considerando que la amplitud de la señal CA es proporcional a la derivada angular de la reflectividad y se encuentra un máximo en la señal CA en el ángulo crítico, que se visualiza a través del osciloscopio.

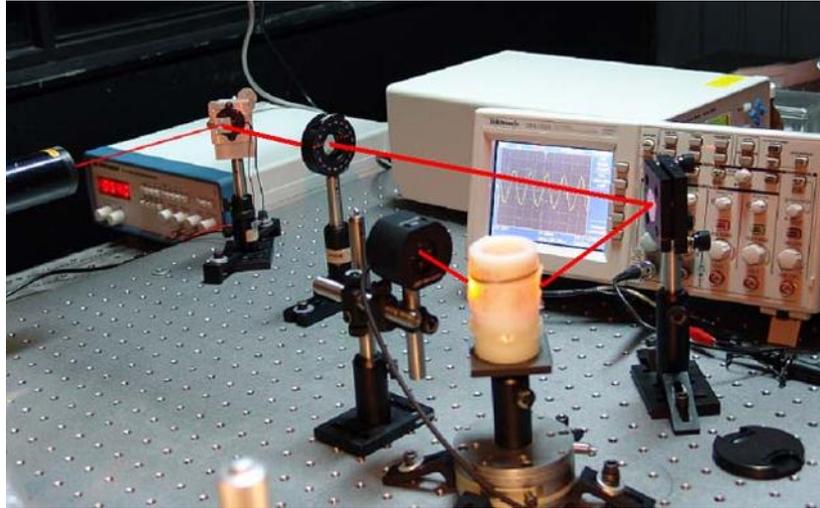


Fig. 4.7. Arreglo experimental para la técnica de reflectometría de ángulo crítico.

4.7.1. Caracterización de la técnica (RLAC).

En el arreglo experimental que se muestra en la Fig. 4.8, se fijó el ángulo de incidencia en el ángulo crítico (θ_c), para la interfase lente semicilíndrica- agua desionizada, el cual se ubica hasta obtener una señal máxima en el osciloscopio o mediante la ley de Snell ($\text{sen}\theta_c = n_2/n_1$).

Una vez localizada la señal máxima en el osciloscopio, se mide alrededor del ángulo crítico, obteniendo de este modo la grafica de la derivada de la reflectancia Fig.4.8.

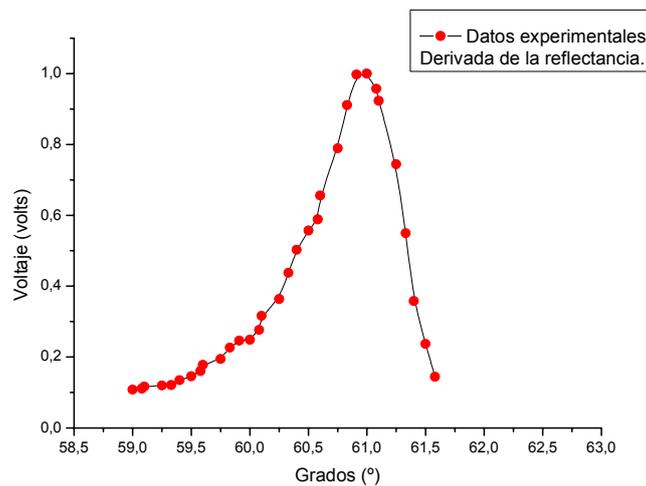


Fig.4.8. Derivada de la reflectancia.

4.8. Reflectometría Dinámica

Este reflectómetro es una extensión del reflectómetro de barrido en ángulo, ya que este puede estudiar procesos dinámicos en medios homogéneos como en medios difusivos de luz.

Esta técnica se basa en la reflexión de un haz láser sobre un espejo en rotación a una velocidad angular constante. Como el haz incide perpendicularmente al eje de rotación, el haz reflejado barre un semicírculo a un ritmo angular constante. El haz reflejado es capturado por una lente delgada que enfoca el haz saliente hacia un punto en la muestra de estudio. Este punto está en la intersección del eje de la lente y la superficie de la muestra. El haz reflejado es capturado por una segunda lente y dirigido a un fotodetector fijo. Este proceso se repite durante cada ciclo de rotación, resultando en el tiempo una señal periódica, la cuál es convenientemente adquirida y procesada por un osciloscopio Fig.4.9.

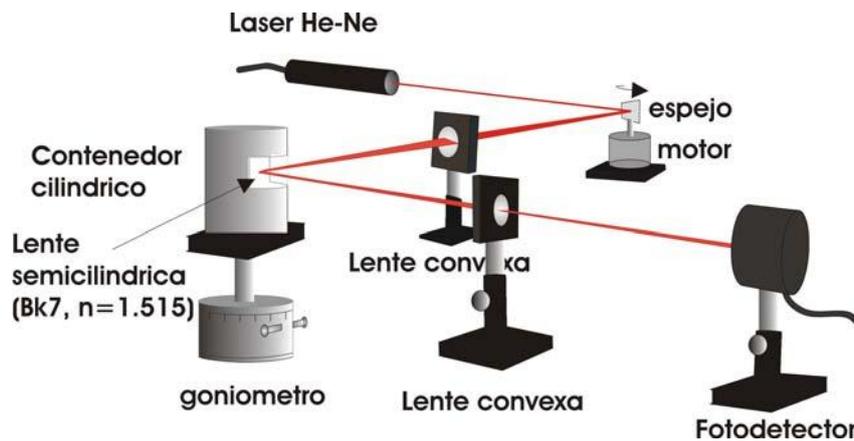


Fig. 4.9. Esquema del Reflectómetro Dinámico

Este reflectómetro se puede implementar en una configuración de reflexión interna como externa; sin embargo, la configuración de reflexión interna es de particular interés ya que esta puede ser usada para monitorear con gran sensibilidad la reflectancia de cambios del medio externo (procesos físicos y químicos en líquidos) para ángulos de incidencia alrededor del ángulo crítico.

4.9. Arreglo experimental para reflectometría dinámica.

Para monitorear el proceso de adsorción de las partículas de látex se utilizó la técnica de reflectometría mencionada en la sección 3.4 y mostrada en la Fig. 4.10. El haz incide sobre el eje de rotación del espejo y el reflejo es capturado por una lente y enviado a la celda donde está la muestra, el reflejo es capturado por una segunda lente y enviado a un fotodetector y manda la señal hacia un osciloscopio.

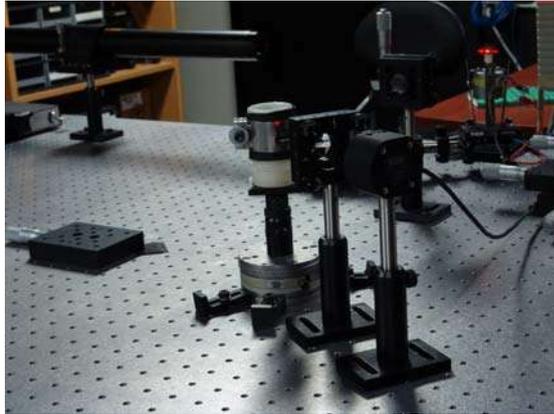


Fig. 4.10. Arreglo experimental de la técnica de reflectometría dinámica.

En la Fig. 4.10, se puede ver la fotografía del arreglo en el laboratorio. Este arreglo consta de un láser He-Ne con una longitud de onda de $\lambda=612\text{nm}$ de color naranja. El haz se polariza con la ayuda de un polarizador para obtener luz linealmente polarizada (modo TM), el haz propagado incide en un punto fijo de un espejo que está colocado sobre el eje de rotación de un motor eléctrico de CD, de tal forma que el espejo rota con la misma velocidad que el motor. El haz reflejado de este espejo giratorio es capturado por una lente convexa L1 de distancia focal de 25mm y redireccionado a la lente semicilíndrica de índice de refracción $n_1=1.51$. La lente semicilíndrica está insertada lateralmente en un contenedor cilíndrico de capacidad aproximada de 20ml, donde se depositará la muestra de estudio. Dicho cilindro es colocado sobre un goniómetro (360° con una resolución de 1min). Es indispensable que el centro de rotación del goniómetro coincida con el centro de la celda. La reflexión de la luz se lleva a cabo en la cara plana de la lente semicilíndrica. La muestra a analizar hace contacto con la cara plana de la lente. El haz reflejado de la cara plana de la lente semicilíndrica es capturado por una segunda lente L2 que enfoca el haz hacia un fotodetector, enviando así, la señal hacia un osciloscopio. Se utiliza una tarjeta de adquisición de datos para grabar la imagen de la curva de la reflectancia en una computadora.

El resultado de hacer girar el espejo montado en el motor, es que permite obtener un barrido continuo del haz incidente, generando curvas de la reflectancia periódicas monitoreadas en el osciloscopio.

4.9.1. Caracterización de la técnica.

Una vez que el montaje experimental mostrado en la Fig. 4.10. esta listo, el ángulo de incidencia se fija en el ángulo crítico. Este ángulo es determinado por medio de la variación del ángulo de incidencia y por la señal que el osciloscopio detecta Fig. 4.11. Estos pulsos detectados es la reflexión del haz al pasar barriendo la región del ángulo crítico (interfase vidrio-agua). De estos pulsos se selecciona uno solo y se trabaja con la pendiente positiva de la señal, la cual es proporcional a la reflectancia Fig. 4.12.

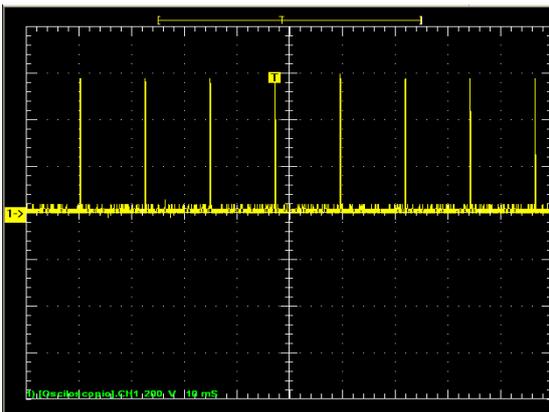


Fig. 4.11. Pulsos de la reflexión de la luz interfase vidrio-agua.

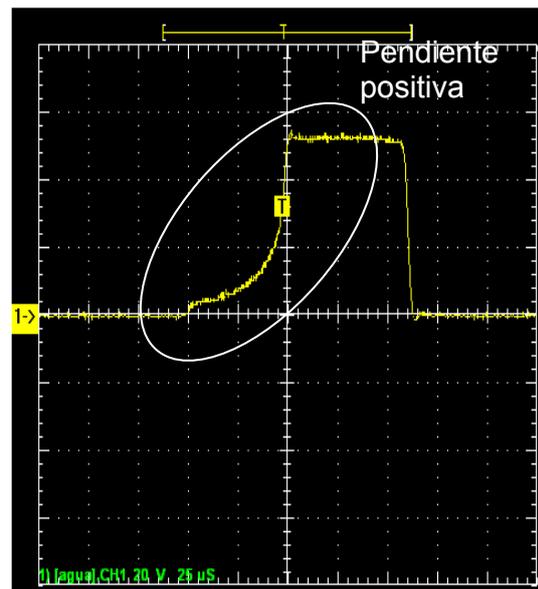


Fig. 4.12. Reflectancia en la interfase vidrio-agua.

Una vez detectada esta señal y grabada se depositan las partículas en la celda.

La adsorción de partículas ocurre en la base de la lente semicilíndrica por lo que la reflectancia en el ángulo crítico decrece como una función de la fracción de recubrimiento de la superficie debido al efecto de dispersión que causan las partículas. La luz incidente sobre las partículas, es dispersada en todas direcciones, por lo tanto la potencia óptica se aleja del haz reflejado.

El seguimiento de la adsorción aplicando la técnica de reflectometría dinámica se hizo durante un lapso de tiempo máximo de 1 hora, tomando imágenes del proceso

cada minuto, luego 5min, 15min, 30min, 45min, 1hora, con partículas de 334nm y 378nm. Después se procede a extraer la muestra utilizada limpiando la celda con agua desionizada cuidando de no destruir la película formada.

4.9.2. Aplicación a la formación de una película.

Esta técnica se ha utilizado para el estudio de la cinemática de la adsorción de partículas de látex sobre una superficie de vidrio. Como muestra se hace uso de una suspensión de partículas del mismo tamaño suspendidas en agua. Estas partículas tienen una carga positiva superficial y son de diferentes diámetros.

Las partículas positivas se van adhiriendo a la cara plana de la lente para formar una película de partículas de látex.

Para obtener las curvas de la reflectancia primero se coloca en la celda agua desionizada (como ya se ha mencionado es nuestro medio de referencia), ya que dicha curva nos va a indicar el inicio del proceso.

Una vez obtenida la curva de referencia, se hace girar el motor con un voltaje de alimentación de 5V. La luz que entra a la lente semicilíndrica esta limitada por la primera lente convexa, ya que solo deja pasar la luz que entra dentro de ella. La luz que incide en la lente recorre un rango amplio y suficiente para obtener una curva de la reflectancia, que permite observar los ángulos más importantes como el θ_B y el θ_c . La luz reflejada de la interfase plana de la lente, incide en una lente que concentra toda la luz la cual es enfocada a un fotodetector, el cual esta conectada a un osciloscopio que registra esta información y la envía hacia la computadora.

Dentro de la celda se coloco fracciones de volumen de 0.10% y 0.12% de partículas de diámetros de 378nm y 334nm respectivamente. Por lo que las curvas de la reflectancia en el tiempo para estas muestras coloidales se muestran en la Figs. 4.13. y 4.14.

La Fig. 4.13. muestra los trazos del osciloscopio a diferentes tiempos durante el proceso de adsorción con partículas de 334nm de radio. La primera curva es la de la reflectancia en la interfase vidrio-agua cuyo $\theta_B=41.31^\circ$; las otras curvas corresponden a la reflectancia en la interfase vidrio-película a diferentes tiempos de formación.

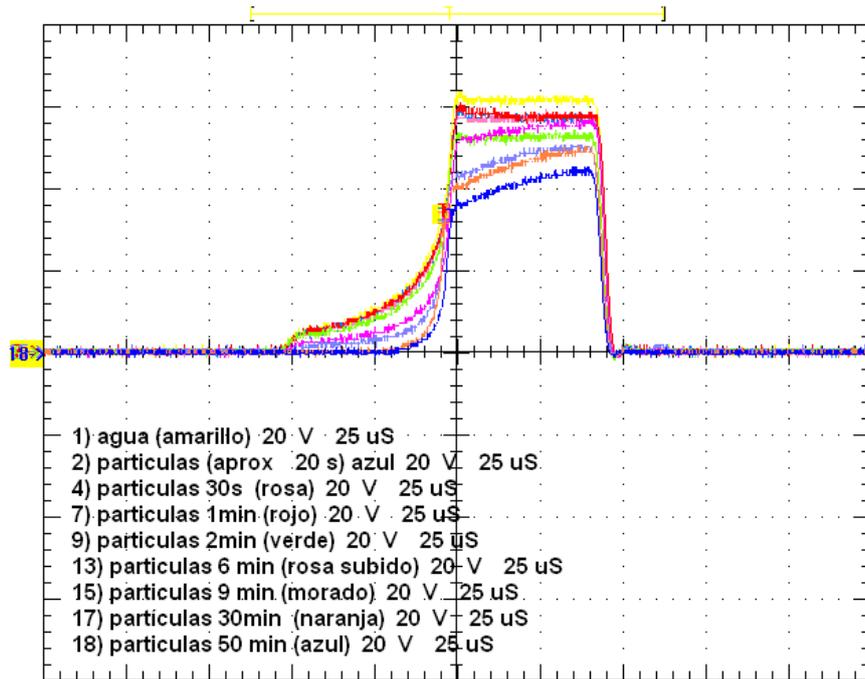


Fig. 4.13. Curvas de la reflectancia: agua y partículas.

Ahora utilizando partículas de 378nm se obtuvieron las siguientes curvas de la reflectancia donde la primera curva (verde) es la del agua y las otras de partículas a diferentes tiempos Fig.4.14.

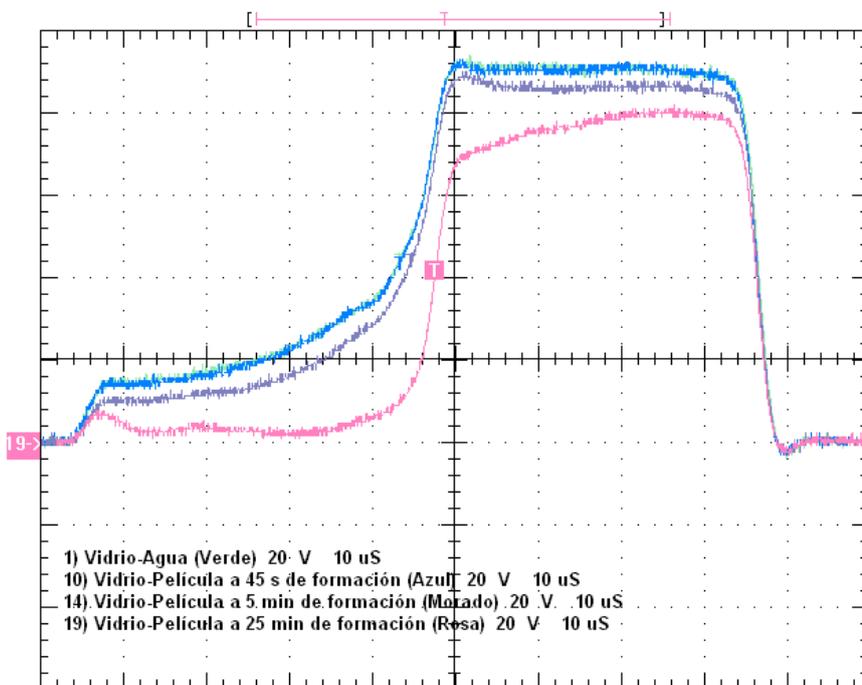


Fig.4.14. Reflectancia de partículas de 378nm de radio.

Otra aplicación interesante que se hizo de la técnica de reflectometría dinámica fue la de monitorear los cambios de temperatura que ocurren en agua común, mediante la toma de varias curvas de la reflectancia a diferentes tiempos, hasta alcanzar la temperatura inicial como a continuación se muestra en la Fig. 4.15.

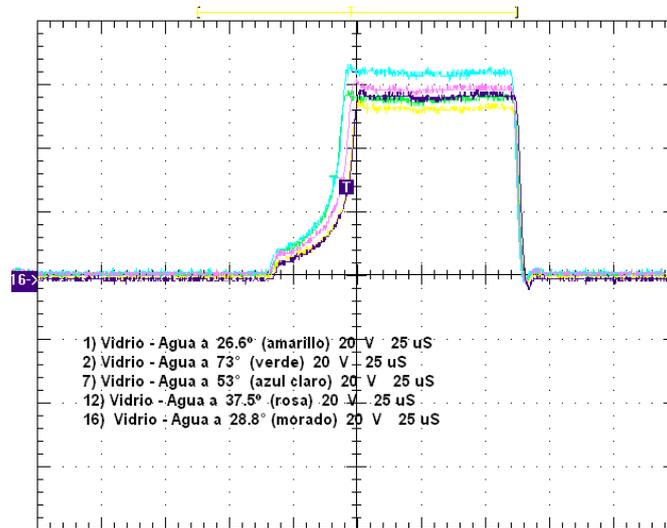


Fig. 4.15. Reflectancia interfase vidrio-agua a diferentes temperaturas.

Capítulo 5

Conclusiones

A través de la aplicación de las técnicas de reflectometría se pudo estudiar el proceso de formación de una película de partículas de látex, en especial se utilizó la técnica de reflectometría dinámica la cual resultó ser una herramienta mucho más eficaz para este estudio.

Referencias

1. M. Peña-Gomar, Ma. L. González-González, A. García Valenzuela, J. Antó-Roca, and E. Pérez, "Monitoring particle adsorption by use of laser reflectometry near the critical angle", *App. Opt.* 43, 5963-5970 (2004).
2. M. Peña-Gomar, and Augusto García-Valenzuela, "Reflectivity of a Gaussian Beam near the critical angle with external optically absorbing media", *App. Opt.* Vol. 39, No.39 (1 October 2000).
3. A. García-Valenzuela, G. E. Sandoval-Romero, C. Sánchez-Pérez, L. Castañeda, and A. Guadarrama-Santana, "Dynamic angle-scanning reflectometer device", (2006).
4. Tesis doctoral, Mary Carmen Peña Gomar.
5. Z. Adamczyk, "Adsorption of particles: Theory" in *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, A. T. Hubbard, ed (Academic, San Diego, Calif, 2002), pp. 499-516.
6. P. Wojtaszczyk, J. A. Avalos and J. M Rubi "Kinetics of Particles Adsorption Processes Driven by Diffusion".
7. Z. Adamczyk, P. Warszynski, L. Szyk-Warszynska, and P. Weronsky, "Role of convection in particle deposition at solidsurface", *Colloids Surf. A* 165, 157-187 (2000).
8. B. Widon, "Random sequential addition of hard spheres to a volume", *J. Chem. Phys.* 44, 3888-3894 (1996).
9. L. Hinrichsen, J. Feder, and T. Jossang, "Geometry of random sequential adsorption", *J. Stat. Phys.* 44, 793-827 (1986).
10. J. Feder and I. J. Giaver, "Adsorption of ferritin", *J. Colloid Interface Sci.* 78, 144-154 (1980).
11. Z. Adamczyk, B. Siwek, M. Zembala, and P. Belouschek, "kinetics of localized adsorption of colloid particles", *Adv. Colloid Interface Sci.* 48, 151-280 (1994).
12. B. Vincent, C.A. Young, and Th. Tadros, "Adsorption of small, positive particles onto large negative particles in the presence of polymer. Part 1-adsorption isotherms", *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 76, 665-673 (1996).
13. Z. Adamczyk and P. Weronsky, "Random sequential adsorption of spheroidal particles: kinetics and jamming limit", *J. Chem. Phys.* 105, 5562-5573 (1996).
14. P. Schaaf and J. Talbot, "Surface exclusion effects in adsorption processes", *J. Chem. Phys.* 91, 4401-4409 (1989).

15. R. H. Swendsen, "Dynamics of random sequential adsorption", *Phys. Rev. A* 24, 504-508 (1981).
16. P. Shaff and J. Talbot, "Kinetics of random sequential adsorption", *Phys. Rev. Lett.* 62, 175-177 (1989).
17. **www.wikipedia.org**
18. E. A. van der Zeeuw, L. M. Sagis, G. J. M. Koper, E. K. Mann, M. T. Haarmans, and D. Bedeaux, "The suitability of angles scanning reflectometry for colloidal particle sizing" *J. Chem. Phys.* 105, 1646-1653 (1996).
19. E. A. van der Zeeuw, L. M. Sagis, G. J. M. Koper, "Direct observation of swelling of non-cross-linked latex particles by scanning angle reflectometry," *Macromoleculas* 29, 801-803 (1996).
20. Mary Carmen Peña-Gomar, J.J. Francisco Castillo, Augusto Garcia-Valenzuela, Ruben G. Barrera, and Elias Pérez, "Coherent optical reflectance from a monolayer of large particles adsorbed on a glass surface" *Appl. Opt.* Vol. 45, No. 4 (1 february 2006).
21. M. R. Böhmer, E. A. van der Zeeuw, and G. J. M. Koper, "Kinetics of particle adsorption in stagnation point flow studied by optical reflectometry," *J. Colloid Interlace Sci.* 197, 242-250 (1998).
22. R. H. Swendsen, "Dynamics of random sequential adsorption," *Phys. Rev. A* 24, 504-508 (1981).