



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
(ELÉCTRICA)-(INSTRUMENTACIÓN)**

PELÍCULAS DE NANOFUIDOS COMO SENSORES OPTO-QUÍMICOS

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

**PRESENTA:
GESURI MORALES LUNA**

**TUTOR PRINCIPAL:
AUGUSTO GARCÍA VALENZUELA
ICAT, UNAM**

**COMITÉ TUTOR:
NEIL CHARLES BRUCE DAVIDSON
ICAT, UNAM**

**CELIA A. SÁNCHEZ PÉREZ
ICAT, UNAM**

MÉXICO, CDMX. ENERO 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente: Dr. Hernández Cordero Juan A.

Secretario: Dra. Sánchez Pérez Celia Angelina

1^{er}. Vocal: Dr. García Valenzuela Augusto

2^{do}. Vocal: Dr. Bruce Davidson Neil Charles

3^{er}. Vocal: Dr. Escobedo Canseco Carlos Roberto

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología,
UNAM

TUTOR DE TESIS:

Dr. Augusto García Valenzuela

Firma

RESUMEN

En esta tesis se estudia la reflectividad óptica de películas coloidales confinadas con el objetivo de generar conocimiento y nuevas herramientas para el desarrollo de sensores ópticos basados en las propiedades ópticas de nanofluidos y coloides en general. Se desarrolla un modelo teórico basado en el esparcimiento múltiple para simular la reflectancia coherente de una película coloidal confinada entre dos interfaces planas y paralelas. Nos referimos al modelo como el Modelo de Esparcimiento Coherente o CSM por sus siglas en inglés (*Coherent Scattering Model*). El modelo se comparó con mediciones experimentales de la reflectividad como función del ángulo de incidencia en una configuración de reflexión interna obtenidas con coloides de nanopartículas de oro, de Poly (metil-metacrilato) (PMMA) y dióxido de Titanio. Además, se comparó con las predicciones de otros modelos más simples basados en la teoría de medio efectivo. En particular consideramos el modelo de Maxwell Garnett (MG) y el de van de Hulst (vdH). Siendo el primero muy utilizado en la literatura, aún sin conocer en detalle sus limitaciones. El segundo no tan conocido en general, pero utilizado por algunos grupos de investigación en años recientes para estimar el índice de refracción de coloides turbios. Se encontró que el CSM reproduce muy bien todas las curvas experimentales obtenidas en este trabajo. Con base en los resultados teórico-experimentales, se concluye que MG es válido solo para partícula pequeña, es decir, mucho menor a la longitud de onda con la que se ilumina la muestra, y únicamente para partículas metálicas. Mientras que vdH sorpresivamente mantiene un comportamiento muy similar al del CSM para todos los coloides utilizados en esta tesis y para ángulos de incidencia en los que la contribución a la reflectividad de las partículas es mayor. Sin embargo, se alcanzaron a observar limitaciones del modelo de vdH para la reflectividad óptica de películas coloidales delgadas al incrementar de tamaño las partículas coloidales. Específicamente, para coloides de PMMA se encontró que vdH se separa apreciablemente de las curvas experimentales para partículas de diámetros mayores a 400 nm. No obstante, debido a la simplicidad del modelo de vdH, se concluye que éste es en general muy útil para efectos de interpretación de experimentos y diseño de sensores basados en las propiedades ópticas de películas coloidales confinadas, siempre que las partículas coloidales no sean demasiado grandes. Previo al análisis de casos específicos se puede usar el CSM para determinar la validez del modelo de vdH para el diseño o interpretación de experimentos. Cuando las diferencias de las predicciones del modelo de vdH y el CSM sean apreciables se deberá utilizar el CSM.

Además, se estudió la validez para obtener la parte real del índice de refracción efectivo a partir del punto de inflexión, al cual se le llamó, ángulo crítico entre la interfaz prisma-colloide, realizando mapas 2D de los errores en el espacio de radio y fracción de volumen, (a, f) . Además se encontraron los intervalos de validez de dicho método.

Se propuso un nuevo método para inferir algunas propiedades de partículas coloidales en nanofluidos a partir de la reflectividad como función del ángulo de incidencia en una configuración de reflexión interna y la obtención de propiedades ópticas efectivas. Se estudió la posibilidad de determinar el tamaño de nanopartículas o el índice de refracción de éstas. Se estimaron teóricamente los intervalos en los que es posible determinar el tamaño promedio de nanopartículas o su índice de refracción. Experimentalmente se comprobó la viabilidad de determinar el tamaño de nanopartículas y se estimó la precisión alcanzable en la práctica. Se mostró también que es posible determinar la formación de agregados de nanopartículas, al ser equivalente a un incremento del tamaño de las partículas. Se ilustraron posibles aplicaciones a sensores de la medición de cambios en las propiedades ópticas efectivas de las películas de nanofluidos debido a la formación de agregados. La técnica desarrollada en esta tesis ofrece una importante ventaja sobre otras posibles técnicas, que es el uso de cantidades muy pequeñas de nanofluidos o coloides en general. Dichos volúmenes son del orden de unos cuantos micro-litros lo que es suficiente para generar la película coloidal para medir sus propiedades ópticas efectivas.

ABSTRACT

In this thesis the optical reflectivity from confined colloidal films is studied with the objective to gain new knowledge and tools for novel optical sensors based on the optical properties of nanofluids or colloids. A theoretical model is developed based on multiple scattering to simulate the coherent reflectance of a confined colloidal film between two flat and parallel interfaces. We refer to this model as the Coherent Scattering Model (CSM). This model was compared with experimental measurements of reflectivity as a function of the incidence angle in an internal reflection configuration using colloids of gold, Poly-methyl Metacrilate (PMMA) and titanium dioxide nanoparticles. Also, we compare the CSM with predictions of simple models based on effective medium theories. Particularly, the models considered in this work were Maxwell Garnett (MG) and the model proposed by van de Hulst (vdH). The first one, is a well known model and is commonly used in the literature, even though its limitations are unknown. The second one is not well known in general, but it has been used by some research groups in recent years to estimate the effective refractive index of turbid colloids. It is found in this work that the CSM reproduces the experimental measurements very well. Based on the experimental and theoretical results, we conclude that MG is valid only for very small particles, compared with the incident wavelength and for metallic particles. The vdH model, surprisingly predicts angular reflectivity curves similar to those of the CSM, for all the colloids used in this thesis. Nevertheless, limitations could be observed for the vdH model as the size of the colloidal particles increased. In the specific case of colloids of PMMA we found that the vdH model differs appreciably from the experimental measurements for particles of diameters larger than 400 nm. Nevertheless, due to the simplicity of the vdH model, we can conclude that in general this is a good model to interpret experiments and develop sensors based on the optical properties of confined colloidal films, as long as the particles are not too large. For any specific case the CSM can be used to determine the validity of the vdH model before using it to interpret experiments. When the differences between the predictions of the vdH model and the CSM differ appreciably, the CSM should be used.

We also studied the viability to obtain the real part of the effective refractive index given the inflection point, referred to as the critical angle, at the interface prism-colloid, and giving 2D maps of errors in the space of radius and volumen filling fraction, (a, f) . We also obtain the intervals of validation for the method.

Also, a new method to infer some properties of the colloidal particles in nanofluids, was proposed, using the reflectivity as a function of the incidence angle in an internal reflection configuration to obtain the effective optical properties. We also studied the

possibility to determine the size of the nanoparticles or their refractive index. The intervals where it is possible to determine the size of the nanoparticles or the refractive index are estimated theoretically. Experimentally we show the viability of determining the size of the particles and estimate the precision. It is also shown that using our experimental device and an effective medium model, it is possible to detect the formation of aggregates of nanoparticles. This NP aggregates are seen as analogue to an increase of the size of the particles. Possible applications of sensing the changes in effective optical properties of the nanofluid films are illustrated due to the formation of aggregates. The technique and methodologies developed in this thesis offers an important advantage compared to alternative techniques. The quantity of sample needed to form a colloidal film to measure its optical properties is around a few micro-liters.

Agradecimientos

Agradezco al Dr. Augusto por todos los conocimientos que compartió conmigo a lo largo de trabajo doctoral por aceptarme en su laboratorio durante más de 5 años desde la maestría y continuando con el doctorado, y sobre todo le agradezco su amistad que me brindó. También quisiera agradecerle al Dr. Rubén Barrera quien me introdujo en el tema y por su continuo apoyo a lo largo de este camino de aprendizaje, no solo en el doctorado, sino en todas las colaboraciones en las cuales hemos participado. Muchas gracias a los dos doctores, por esas tardes de discusión para ponernos de acuerdo al escribir los artículos, en verdad son momentos que no se me olvidarán y que me motivaban a aprender más, y a dar siempre lo mejor de mi. De igual forma quisiera agradecerle al Dr. Alejandro Reyes Coronado con quien he colaborado en varios trabajos, y por enseñarme a redactar y hacerme comentarios acertados en la forma de escribir y presentar gráficas, aunque suele ser muy detallista, aprendí en fijarme en esos pequeños detalles. También debido a él y a su recomendación pude realizar una estancia de investigación en San Antonio, Texas, en la UTSA, con el Dr. Nicolas Large y que gracias a él pude aprender simulaciones en Lumerical FDTD. Una de las experiencias más agradables que me deja el doctorado y gracias a mis amigos Joel y Emil, que dejé en San Antonio. Gracias a mis sinodales por todos sus comentarios que me hicieron para mejorar este trabajo. Muchas gracias a mis compañeros de laboratorio Omar Vázquez y Roberto Márquez por hacer siempre la estancia en el laboratorio muy agradable y por la amistad que me ofrecieron. Gracias a David Flores García, el técnico del laboratorio, por apoyarme en la elaboración de unas piezas para el montaje experimental y que fueron claves para el experimento. También quisiera agradecerle a Viridiana Maturano, que me apoyó a realizar las mediciones en el Zetasizer. Quisiera agradecerle a mis padres, Luciana y Nicodemus que siempre han sido un motor en mi vida, que me han enseñado a trabajar, y a luchar por lo que uno quiere, gracias por todo el apoyo que me han ofrecido y sé que me seguirán ofreciendo. Además, quisiera agradecerle a mis hermanos Michael y Lucía por estar en todo momento, darme consejos y ser una fuente de apoyo constante en este proceso. También agradecerle a Yeraldin, una gran amiga, que siempre tuvo comentarios muy acertados para situaciones que le platicaba sobre mi proceso en el doctorado. Un agradecimiento especial a mi esposa Carolina que ha estado en todo este proceso del doctorado y que siempre estuvo ahí para escucharme y que a sido mi fuente de inspiración. Por último, agradezco el apoyo que me proporciono el proyecto PAPIIT IN-102218 y el financiamiento recibido por parte de CONACYT, a través del Posgrado en Ingeniería de la UNAM.

Contenido

Resumen	IV
Agradecimientos	VIII
Contenido	IX
Lista de Figuras	XI
1. Introducción	1
2. Refractometría de ángulo crítico para coloides turbios	6
2.1. Índice de refracción efectivo de coloides turbios	7
2.1.1. Reflectividad alrededor del ángulo crítico de coloides turbios	8
2.2. Viabilidad en la determinación del ángulo crítico para coloides turbios	10
2.3. Límites fundamentales de la refractometría de ángulo crítico	13
3. Reflectividad óptica de películas coloidales	19
3.1. Campo esparcido por una película desordenada de N partículas esféricas	19
3.2. Película coloidal	25
3.2.1. Cálculo para obtener la relación de dispersión	34
3.3. Coeficiente de reflexión de una película coloidal confinada entre dos interfaces planas	40
3.3.1. Coeficientes de Fresnel	43
3.4. Reflectancia de un haz Gaussiano	44
3.5. Modelos de medio efectivo	49
3.5.1. Maxwell Garnett	49
3.5.2. van de Hulst	50
3.5.3. Reflectividad óptica para un modelo de medio efectivo	51
3.6. Esparcimiento múltiple comparado con medio efectivo	51
3.6.1. Reflectancia como función del ángulo de incidencia a diferentes longitudes de onda	51
3.6.2. Reflectividad como función del ángulo de incidencia a diferentes tamaños de partícula	52
4. Comparación teórico-experimental	56
4.1. Diseño experimental	56

4.2. Consideraciones importantes para analizar el experimento y la teoría . . .	60
4.3. Validación teórico-experimental	60
4.4. Película coloidal de NPs de oro	61
4.5. Película coloidal de NPs de PMMA	63
4.6. Película coloidal de NPs de TiO_2	65
4.7. Límites de validez del medio efectivo	65
4.7.1. Nanopartículas de PMMA	66
4.7.2. Nanopartículas de Nitruro de Silicio	66
4.7.3. Nanopartículas de TiO_2	67
4.7.4. Nanopartículas de Oro	68
4.7.5. Nanopartículas de Plata	69
4.7.6. Nanopartículas de Aluminio	70
4.7.7. Nanopartículas de Silicio	71
4.8. Comentarios adicionales	72
5. Propiedades Ópticas de nanofluidos aplicado a sensores	75
5.1. Obtención del tamaño de partícula a partir de propiedades ópticas de coloides	75
5.2. Obtención del índice de refracción: Caso de bajo contraste	82
5.3. Detección de agregados en nanocoloides	84
5.4. Discusión	86
6. Películas ultradelgadas: Límite de monocapa	88
6.1. Modelo de Maxwell Garnett	89
6.2. Modelo Dipolar en 2 dimensiones	89
6.3. CSM para una monocapa	90
6.4. Modelo de película delgada comparado con los modelos de monocapa	91
7. Conclusiones	94
A. Función de Green	98
B. Artículos publicados	103

Lista de Figuras

2.1. Coeficiente de extinción usando la ecuación (2.4) para partículas de n_p : 1.49, 2.10 y 2.58. La fracción de volumen es del 1% y longitud de onda de 638 nm.	9
2.2. Reflectancia coherente de luz, experimental y teórica alrededor del ángulo crítico en una reflexión total interna. (a) La línea roja es la reflectancia de agua pura y se muestra como referencia, la curva verde es la reflectancia usando el CSM y la línea morada son los datos experimentales. Además se puede observar un esquema del arreglo experimental. (b) Es la derivada de la reflectancia del CSM y del experimento. Para (a) y (b) el medio incidente fue un vidrio BK7 y el medio externo es un coloide turbio de PMMA de 120 nm de diámetro suspendidas en agua y una fracción de volumen de 18.5%. La longitud de onda de la luz fue de 638 nm.	11
2.3. Gráfica de densidad de la diferencia D , ecuación (2.11), considerando una longitud de onda de 638 nm y partículas con un IR de 1.49. Los “círculos”son los casos presentados en la Tabla 1, al reescalar el radio de partículas de 120 nm a 189 nm correspondientes a una longitud de onda de 638 nm en lugar de 405 nm. Las “estrellas”son directamente a los casos presentados en la Tabla 2.	15
2.4. Gráfica de la densidad de la diferencia D , ecuación (2.11), considerando una longitud de onda de 638 nm para partículas de IR de 2.10.	15
2.5. Gráfica de densidad de la diferencia D , ecuación (2.11), considerando una longitud de onda de 638 nm para partículas de IR de 2.58. Las “estrellas”son los casos presentados en la Tabla 2.3, al reescalar el radio de partícula de 202 nm a 318 nm correspondientes a una longitud de onda de 638 nm en lugar de 405 nm.	16
2.6. Gráfica de densidad de la diferencia relativa D_{rel} , ecuación (2.12), considerando una longitud de onda de 638 nm para partículas de IR de 1.49.	17
2.7. Gráfica de densidad de la diferencia relativa D_{rel} , ecuación (2.12), considerando una longitud de onda de 638 nm para partículas de IR de 2.10.	17
2.8. Gráfica de densidad de la diferencia relativa D_{rel} , ecuación (2.12), considerando una longitud de onda de 638 nm para partículas de IR de 2.58.	18
3.1. El centro de las partículas están dentro de los planos $-d/2 < z < d/2$. Note que el origen está al centro de la película.	20
3.2. Plano de esparcimiento de una partícula esférica.	24
3.3. Modelo de una película coloidal de espesor h considerando una pila de hojas 2D. Los campos esparcidos son calculados en los planos punteados, situados en la mitad de los planos z	26

- 3.4. Diagrama del proceso de reflexión y transmisión de una onda coherente de una película coloidal confinada entre dos semi-espacios con índices de refracción n_1 y n_2 . Las interfaces de probabilidad definidas de la película coloidal se observan como líneas punteadas en la figura. H es el espesor de la película confinada. La separación entre la interfaz con el medio 1 y 2 es de un radio, a 41
- 3.5. Haz colimado, presentando dos sistemas de referencia, el sistema de coordenadas mayúscula representa el sistema de referencia en la interfaz. El sistema de coordenadas minúscula es el sistema de referencia del haz. . . . 45
- 3.6. Sistema de tres medios con múltiples reflexiones. (a) Coloide confinado siendo n_1 el índice de refracción del medio incidente, n_2 el medio matriz, n_p el índice de refracción de las partículas y n_3 el índice de refracción del último medio. (b) Medio efectivo donde n_{ef} , es el índice de refracción efectivo. 49
- 3.7. Reflectividad para una película coloidal confinada de oro de 20 nm de radio considerando una polarización TM de la luz usando diferentes longitudes de onda con un ancho de cintura de 25 μm y una fracción de volumen del 0.005 %. (a) El espesor de la película es de 4 μm . (b) El espesor de la película es de 12 μm . Las longitudes de onda son 500 nm, 600 nm, 700 nm, 800 nm y 900 nm. El recuadro que aparece en la derecha de es una ampliación de la zona entre los dos ángulos críticos. 52
- 3.8. Reflectividad para una película coloidal confinada de oro de 20 nm de radio considerando un promedio de polarización de la luz del 10 % en TE y 90 % en TM usando una longitud de onda de 543 nm con un ancho de cintura de 17 μm y una fracción de volumen del 0.0003 %. (a) El espesor de la película es de 18.5 μm . (b) El espesor de la película es de 21.06 μm . La línea punteada azul es el modelo de Maxwell Garnett. La línea roja punteada con puntos es el modelo de van de Hulst. La línea morada sólida es el CSM. El recuadro a la derecha es un aumento en la zona de la extinción para observar mejor los cambios en ambas mediciones. 53
- 3.9. Reflectividad para una película coloidal confinada de oro de 200 nm de radio considerando un promedio de polarización de la luz del 10 % en TE y 90 % en TM usando una longitud de onda de 517 nm, un ancho de cintura de 35 μm y una fracción de volumen del 0.0006 %. (a) El espesor de la película es de 9.3 μm . (b) El espesor de la película es de 25 μm . La línea punteada azul es el modelo de Maxwell Garnett. La línea roja punteada con puntos es el modelo de van de Hulst. La línea morada sólida es el CSM. El recuadro a la derecha es un aumento en la zona de la extinción para observar mejor los cambios en ambas mediciones. 53
- 3.10. Reflectividad para una película coloidal confinada de PMMA de 226 nm de radio con una polarización TM usando una longitud de onda de 517 nm y un ancho de cintura de 10 μm . (a) El espesor de la película es de 3.98 μm y una fracción de volumen del 1.6 %. (b) El espesor de la película es de 3.98 μm y una fracción de volumen del 4.5 %. La línea punteada azul es el modelo de Maxwell Garnett. La línea roja punteada con puntos es el modelo de van de Hulst. La línea morada sólida es el CSM. 54

- 3.11. Reflectividad para una película coloidal confinada de PMMA de 202 nm de radio con una polarización de la luz del 20 % en TE y 80 % en TM usando una longitud de onda de 638 nm y un ancho de cintura de 22 μm . (a) El espesor de la película es de 12 μm y una fracción de volumen del 0.025 %. (b) El espesor de la película es de 7.8 μm y una fracción de volumen del 0.1 %. La línea punteada azul es el modelo de Maxwell Garnett. La línea roja punteada con puntos es el modelo de van de Hulst. La línea morada sólida es el CSM. 55
- 4.1. Diseño experimental para mediciones de reflectancia en una configuración de reflexión interna. La película coloidal confinada está entre el cubreobjetos y la cara plana del prisma semicircular. Dos goniómetros motorizados controlados por una computadora que rotan independientemente el prisma y el brazo que sujeta el fotodetector. 57
- 4.2. Película coloidal confinada de NPs de PMMA en agua tridestilada mostrando la cara donde se coloca el cubreobjetos con la suspensión para formar la película coloidal. 58
- 4.3. Reflectividad óptica de una película coloidal confinada de oro de 20 nm de radio con un promedio de polarización del 10 % en TE y 90 % en TM del láser de 543 nm de longitud de onda con un ancho de cintura de 17 μm y una fracción de volumen del 0.0003 %. (a) El espesor de la película es de 18.5 μm . (b) El espesor de la película es de 21.06 μm . La línea punteada azul es el modelo de Maxwell Garnett. La línea roja punteada con puntos es el modelo de van de Hulst. La línea morada sólida es el CSM. Los puntos verdes son los datos experimentales. El recuadro a la derecha es un aumento en la zona de la extinción para observar mejor los cambios en ambas mediciones. 62
- 4.4. Reflectividad de una película coloidal confinada de oro de 200 nm de radio con un promedio de polarización del 10 % en TE y 90 % en TM del láser de 517 nm de longitud de onda, un ancho de cintura de 35 μm y una fracción de volumen del 0.0006 %. (a) El espesor de la película es de 9.3 μm . (b) El espesor de la película es de 25 μm . La línea punteada azul es el modelo de Maxwell Garnett. La línea roja punteada con puntos es el modelo de van de Hulst. La línea morada sólida es el CSM. Los puntos verdes son los datos experimentales. El recuadro a la derecha es un aumento en la zona de la extinción para observar mejor los cambios en ambas mediciones. 62
- 4.5. Reflectividad de una película coloidal confinada de PMMA de 73 nm de radio con un promedio de polarización del 10 % en TE y 90 % en TM del láser de 543 nm de longitud de onda y un ancho de cintura de 17 μm . (a) El espesor de la película es de 12.4 μm y una fracción de volumen del 2 %. (b) El espesor de la película es de 10.45 μm y una fracción de volumen del 4 %. La línea punteada azul es el modelo de Maxwell Garnett. La línea roja punteada con puntos es el modelo de van de Hulst. La línea morada sólida es el CSM. Los puntos verdes son los datos experimentales. 64

- 4.6. Reflectividad de una película coloidal confinada de PMMA de 226 nm de radio con una polarización TM del láser de 517 nm de longitud de onda y un ancho de cintura de 10 μm . (a) El espesor de la película es de 3.98 μm y una fracción de volumen del 1.6 %. (b) El espesor de la película es de 3.98 μm y una fracción de volumen del 4.5 %. La línea punteada azul es el modelo de Maxwell Garnett. La línea roja punteada con puntos es el modelo de van de Hulst. La línea morada sólida es el CSM. Los puntos verdes son los datos experimentales. 64
- 4.7. Reflectividad de una película coloidal confinada de PMMA de 202 nm de radio con una polarización del 20 % en TE y 80 % en TM del láser de 638 nm de longitud de onda y un ancho de cintura de 22 μm . (a) El espesor de la película es de 12 μm y una fracción de volumen del 0.025 %. (b) El espesor de la película es de 7.8 μm y una fracción de volumen del 0.1 %. La línea punteada azul es el modelo de Maxwell Garnett. La línea roja punteada con puntos es el modelo de van de Hulst. La línea morada sólida es el CSM. Los puntos verdes son los datos experimentales. 65
- 4.8. Reflectividad de una película coloidal confinada de PMMA con una polarización TM del láser de 515 nm de longitud de onda y un ancho de cintura de 17 μm . (a) El espesor de la película es de 17 μm y una fracción de volumen del 0.3 % y un radio de 100 nm. (b) El espesor de la película es de 4 μm y una fracción de volumen del 4 % y un radio de 200 nm. La línea punteada azul es el modelo de Maxwell Garnett. La línea roja punteada con puntos es el modelo de van de Hulst. La línea morada sólida es el CSM. 66
- 4.9. Reflectividad de una película coloidal confinada de partículas de un IR de 2.10 con una polarización TM del láser de 515 nm de longitud de onda y un ancho de cintura de 17 μm . (a) El espesor de la película es de 17 μm y una fracción de volumen del 0.03 % y un radio de 100 nm. (b) El espesor de la película es de 4 μm y una fracción de volumen del 1 % y un radio de 200 nm. La línea punteada azul es el modelo de Maxwell Garnett. La línea roja punteada con puntos es el modelo de van de Hulst. La línea morada sólida es el CSM. 67
- 4.10. Reflectividad de una película coloidal confinada de TiO_2 con una polarización TM del láser de 515 nm de longitud de onda y un ancho de cintura de 17 μm . (a) El espesor de la película es de 17 μm y una fracción de volumen del 0.03 % y un radio de 100 nm. (b) El espesor de la película es de 4 μm y una fracción de volumen del 1 % y un radio de 200 nm. La línea punteada azul es el modelo de Maxwell Garnett. La línea roja punteada con puntos es el modelo de van de Hulst. La línea morada sólida es el CSM. 68
- 4.11. Reflectividad de una película coloidal confinada de oro con una polarización TM del láser de 515 nm de longitud de onda y un ancho de cintura de 17 μm . (a) El espesor de la película es de 17 μm y una fracción de volumen del 0.003 % y un radio de 100 nm. (b) El espesor de la película es de 4 μm y una fracción de volumen del 1 % y un radio de 200 nm. La línea punteada azul es el modelo de Maxwell Garnett. La línea roja punteada con puntos es el modelo de van de Hulst. La línea morada sólida es el CSM. 69

- 4.12. Reflectividad de una película coloidal confinada de plata con una polarización TM del láser de 515 nm de longitud de onda y un ancho de cintura de 17 μm . (a) El espesor de la película es de 17 μm y una fracción de volumen del 0.003% y un radio de 100 nm. (b) El espesor de la película es de 4 μm y una fracción de volumen del 0.4% y un radio de 200 nm. La línea punteada azul es el modelo de Maxwell Garnett. La línea roja punteada con puntos es el modelo de van de Hulst. La línea morada sólida es el CSM. 70
- 4.13. Reflectividad de una película coloidal confinada de aluminio con una polarización TM del láser de 515 nm de longitud de onda y un ancho de cintura de 17 μm . (a) El espesor de la película es de 17 μm y una fracción de volumen del 0.3% y un radio de 100 nm. (b) El espesor de la película es de 4 μm y una fracción de volumen del 0.4% y un radio de 200 nm. La línea punteada azul es el modelo de Maxwell Garnett. La línea roja punteada con puntos es el modelo de van de Hulst. La línea morada sólida es el CSM. 70
- 4.14. Reflectividad de una película coloidal confinada de silicio con una polarización TM del láser de 515 nm de longitud de onda y un ancho de cintura de 17 μm . (a) El espesor de la película es de 17 μm y una fracción de volumen del 0.03% y un radio de 100 nm. (b) El espesor de la película es de 4 μm y una fracción de volumen del 1% y un radio de 200 nm. La línea punteada azul es el modelo de Maxwell Garnett. La línea roja punteada con puntos es el modelo de van de Hulst. La línea morada sólida es el CSM. 71
- 4.15. Reflectividad de una película coloidal confinada de PMMA con una polarización TM del láser de 515 nm de longitud de onda y un ancho de cintura de 25 μm . (a) El espesor de la película es de 4 μm y una fracción de volumen del 5% y un radio de 200 nm. (b) El espesor de la película es de 4 μm y una fracción de volumen del 10% y un radio de 200 nm. La línea punteada azul es el modelo de Maxwell Garnett. La línea roja punteada con puntos es el modelo de van de Hulst. La línea morada sólida es el CSM. 73
- 4.16. Reflectividad de una película coloidal confinada de TiO_2 con una polarización TM del láser de 515 nm de longitud de onda y un ancho de cintura de 25 μm . (a) El espesor de la película es de 4 μm y una fracción de volumen del 5% y un radio de 250 nm. (b) El espesor de la película es de 10 μm y una fracción de volumen del 1% y un radio de 250 nm. La línea punteada azul es el modelo de Maxwell Garnett. La línea roja punteada con puntos es el modelo de van de Hulst. La línea morada sólida es el CSM. 73
- 5.1. Ajuste de la medición de reflectancia como función del ángulo de incidencia usando el MME de vdH. La línea roja fue el ajuste mientras que los puntos negros corresponden a los datos experimentales. El espesor de la película es de 8900 nm, $n'=1.3392$, $n''=0.000029$. Se observa un recuadro de una foto del experimento en curso. (a) Corresponde a una gráfica con un ancho de cintura del haz de 20 μm . (b) Corresponde a una gráfica con un ancho de cintura del haz de 10 μm 77

- 5.2. Cálculo del parámetro X usando el MME de vdH como función del radio de la partícula. Las líneas sólidas representan el valor de X a diferentes índices de refracción de la partícula. El punto rojo representa el valor promedio de X , mientras que el punto azul y negro son los valores de X considerando la incertidumbre. 78
- 5.3. Ajuste de la medición de reflectancia como función del ángulo de incidencia usando el MME de vdH. La línea roja fue el ajuste mientras que los puntos negros corresponden a los datos experimentales. El espesor de la película es de 9400 nm, $n'=1.3408$, $n''=0.00027$. Se observa un recuadro de una foto del experimento en curso. (a) Corresponde a una gráfica con un ancho de cintura del haz de $20\mu\text{m}$. (b) Corresponde a una gráfica con un ancho de cintura del haz de $10\mu\text{m}$ 78
- 5.4. Cálculo del parámetro X , como función del radio de la partícula. Las líneas sólidas representan el valor de X a diferentes índices de refracción de la partícula. El punto rojo representa el valor promedio de X , mientras que el punto azul y negro son los valores de X considerando la incertidumbre. 79
- 5.5. Ajuste de la medición de reflectancia como función del ángulo de incidencia usando el MME de vdH. La línea roja fue el ajuste mientras que los puntos negros corresponden a los datos experimentales. El espesor de la película es de 5300 nm, $n'=1.3378$, $n''=0.00052$. Se observa un recuadro de una foto del experimento en curso.(a) Corresponde a una gráfica con un ancho de cintura del haz de $20\mu\text{m}$. (b) Corresponde a una gráfica con un ancho de cintura del haz de $10\mu\text{m}$ 79
- 5.6. Cálculo del parámetro X , como función del radio de la partícula. Las líneas sólidas representan el valor de X a diferentes índices de refracción de la partícula. El punto rojo representa el valor promedio de X , mientras que el punto azul y negro son los valores de X considerando la incertidumbre. 80
- 5.7. Ajuste de la medición de reflectancia como función del ángulo de incidencia usando el MME de vdH. La línea roja fue el ajuste mientras que los puntos negros corresponden a los datos experimentales. El espesor de la película es de 3100 nm, $n'=1.3409$, $n''=0.0015$. Se observa un recuadro de una foto del experimento en curso.(a) Corresponde a una gráfica con un ancho de cintura del haz de $20\mu\text{m}$. (b) Corresponde a una gráfica con un ancho de cintura del haz de $10\mu\text{m}$ 80
- 5.8. Cálculo del parámetro X , como función del radio de la partícula. Las líneas sólidas representan el valor de X a diferentes índices de refracción de la partícula. El punto rojo representa el valor promedio de X , mientras que el punto azul y negro son los valores de X considerando la incertidumbre. 81
- 5.9. Cálculo del parámetro X , como función del índice de refracción. Las líneas sólidas representan el valor de X a dos diferentes tamaños de la partícula. 83
- 5.10. Cálculo del parámetro X , como función del índice de refracción. Las líneas sólidas representan el valor de X a dos diferentes tamaños de la partícula. El círculo y la flecha, indican el IR más alto que se podría medir con este método considerando un error menor al 0.1 %. 84
- 5.11. Reflectancia óptica como función del ángulo de incidencia mostrando dos mediciones. Muestra de PMMA de 66 nm de diámetro junto con su ajuste teórico. Muestra de PMMA desestabilizado cambiando el PH para formar aglomeraciones. 85

5.12. (a) Suspensión de PMMA estable. (b) Suspensión de PMMA desestabilizado. Ambas gotas son la misma cantidad.	86
6.1. Reflectividad como función del ángulo de incidencia para una longitud de onda de 540 nm y una fracción de cubierta del 5 % para polarización TM y dos diferentes radios de partícula formando una monocapa. (a) Radio de 10 nm. (b) Radio de 30 nm.	91
6.2. Reflectividad como función de la longitud de onda fijando un ángulo de incidencia de 45 grados y una fracción de cubierta del 5 % para polarización TM y dos diferentes radios de partícula formando una monocapa. (a) Radio de 10 nm. (b) Radio de 30 nm.	92
6.3. Reflectividad como función del radio fijando la longitud de onda de 540 nm y una fracción de cubierta del 5 % para polarización TM y dos diferentes ángulos de incidencia. (a) Ángulo de incidencia de 0 grados. (b) Ángulo de incidencia de 45 grados.	92

*Se la dedico a la persona más hermosa y fuerte que a diario me impulsa a no rendirme a pesar de lo complicada que pueda estar la situación. Siempre estarás conmigo en mi mente y corazón.
Te amo Luhana.*

Capítulo 1

Introducción

Diversas técnicas y modelos teóricos que caracterizan las propiedades ópticas de sistemas coloidales han sido un tema de interés a lo largo de los años. La refractometría óptica ha sido utilizada continuamente en muchas aplicaciones físico-químicas desde la aparición del refractómetro de Abbe hace más de 100 años[1]. Otros tipos de refractómetros han sido desarrollados exitosamente a través de los años[2–4], dichos refractómetros tienen algunas ventajas en aplicaciones muy específicas[3]. En general, los refractómetros de ángulo crítico, como el tipo Abbe o usando la luz reflejada en una configuración de reflexión interna[5–7] proporcionan una mejor precisión y robustez en la medición. Hasta nuestros días la refractometría óptica ha sido limitada a medios homogéneos y el uso en medios turbios sigue siendo un tema no claro en la práctica. Recientemente se ha desarrollado la teoría necesaria para atender el problema de mediciones del índice de refracción efectivo de coloides turbios[8–10]. La validación y limitaciones de la refractometría de coloides turbios es relevante para el tema de desarrollo de sensores químicos.

En los refractómetros de Abbe convencionales se mide el ángulo crítico analizando la luz transmitida de la muestra a través de un prisma óptico de índice de refracción mayor que el de la muestra, pero en los dispositivos modernos también se mide analizando la luz reflejada desde dentro de un prisma a la interfaz de la muestra, alrededor del ángulo crítico. La dependencia angular de la luz transmitida o reflejada en el ángulo crítico tiene la pendiente mayor, idealmente infinita.

Las suspensiones de partículas son sistemas físicos interesantes, debido a las diferentes aplicaciones[11–13]. Sus propiedades ópticas han sido una amplia área de investigación en el pasado[5, 14–18] y sigue siendo de interés para nuevas aplicaciones que han venido surgiendo en años recientes[19–23]. En décadas pasadas las propiedades ópticas de coloides han sido de interés por muchos investigadores en el caso cuando las partículas no

son lo suficientemente pequeñas comparadas con las longitudes de onda que iluminan la muestra. La actividad en este campo a venido creciendo en años recientes debido al potencial que se tiene para producir coloides con propiedades ópticas “exóticas”, por ejemplo, partículas resonadoras ya sean metálicas o dieléctricas[24–33]. De igual forma, las propiedades ópticas de los coloides proporcionan información de las propiedades físicas de las partículas coloidales[34–41]. Definiremos a un coloide como un sistema de partículas aleatoriamente localizadas inmersas en un medio homogéneo, que llamaremos medio matriz.

En general, se puede ver la propagación de la luz y a un coloide como un sensor fisicoquímico, es decir, se puede usar luz como elemento transductor de información sobre el estado fisicoquímico de una suspensión coloidal en un momento dado. Se sabe que el estado físico de un coloide y la interacción entre partículas coloidales depende de varios factores fisicoquímicos, como puede ser el tamaño y composición de las partículas, el PH y la conductividad iónica del medio donde están inmersas las partículas. Por otro lado, la interacción de la luz en un coloide depende de la distribución espacial, de las propiedades de las partículas coloidales, y de las propiedades ópticas del medio matriz. Esto implica que al hacer incidir luz con un coloide, y analizar la luz radiada, en principio, se pueden inferir propiedades físicas y químicas de la suspensión.

Por lo tanto, si se hace interaccionar un coloide con algún medio externo o superficie de tal forma que haya una interacción fisicoquímica, el coloide podrá ver modificadas sus propiedades ópticas. Por ejemplo, si el coloide absorbe una sustancia que induzca un cambio de PH en la matriz, la estabilidad del coloide se verá afectada y cambiará la interacción entre partículas, facilitando la formación de agregados de partículas. Esto a su vez, cambiará las propiedades ópticas efectivas y podría ser detectado con mediciones ópticas. Otra posibilidad es que, después de interaccionar el coloide con algún agente externo, y a través de una reacción química cambie el tamaño de partícula, lo que también sería medible a partir de las propiedades ópticas efectivas del coloide. De esta manera podemos ver al coloide y a la luz como elementos de un sensor optoquímico; el coloide como un transductor de una variable química a propiedades ópticas, y a la luz junto con un fotodetector como elementos transductores de propiedades ópticas a una señal eléctrica.

Esta idea no ha sido explorada para desarrollar sensores optoquímicos. Esto se puede deber a que en la actualidad no se cuenta ni con teorías simples ni con metodologías experimentales que nos ayuden a inferir cambios en las propiedades ópticas de coloides.

El objetivo general de esta tesis es desarrollar los fundamentos teórico-experimentales para medir propiedades ópticas efectivas de coloides que puedan ser relacionadas al estado fisicoquímico de éste, y proponer un método para hacerlo con la menor cantidad

de muestra posible. De esta manera se pretende generar nuevo conocimiento y herramientas para el desarrollo de nuevos sensores optoquímicos basados en nanocoloides. La nueva configuración que se propone es una película delgada, donde se espera que la reflectividad óptica de la película coloidal proporcione más información si se compara con la reflectividad de un semi-espacio, estudiada con anterioridad[68]. Proporcionando herramientas relativamente simples para analizar la reflectividad óptica de una película coloidal confinada entre dos medios homogéneos. Nos referiremos en este trabajo a una película de un coloide como delgada cuando la reflectividad dependa del espesor de la película. Validando la teoría a partir de un sistema experimental, propondremos un nuevo sensor que llamaremos optoquímico, debido a las propiedades ópticas que dependen del coloide. Se propone inicialmente trabajar con nanocoloides, al considerar partículas de diámetros menores a 100 nm, debido a que la estabilidad de éstos es mucho mejor, y la aplicación de modelos de medio efectivo resulta apropiado haciendo nuestra propuesta teóricamente muy simple.

En el grupo en el que he trabajado se ha enfocado en la reflexión coherente de luz para suspensiones coloidales de partículas de tamaño comparados a la longitud de onda incidente[8–10, 42]. A dichos coloides se les llama coloides turbios ya que esparcen de manera eficiente la luz. Adicionalmente las partículas pueden o no absorber luz. Cuando el esparcimiento es notable debido a las partículas, las teorías de medio efectivo tradicionales fallan y se deben proponer teorías de esparcimiento múltiple. En estos casos, se acostumbra separar el campo electromagnético total en una componente difusa y una coherente[6, 43, 44]. La componente coherente corresponde al promedio del campo electromagnético resultante. En muchos casos, es posible asignar un índice de refracción efectivo a la suspensión coloidal y usar dicho índice de refracción para calcular cómo se propaga la componente coherente de la luz, es decir, la transmisión, reflexión y refracción en una interfaz.

La parte principal de este trabajo, en cuanto a la contribución teórica, es extender el modelo desarrollado anteriormente para reflectividad óptica de semi-espacios coloidales y que lleva por nombre modelo de esparcimiento coherente, “Coherent Scattering Model”[9], a la reflectividad de una película coloidal confinada. La derivación de este modelo se presentará junto con sus predicciones y comparación con mediciones experimentales. También se compara con las predicciones de modelos de medio efectivo (MME) como son Maxwell Garnett (MG)[45] y van de Hulst (vdH)[46]. El MME de vdH puede utilizarse en algunos casos para predecir la reflectividad óptica de coloides turbios para tamaños de partículas comparables a la longitud de onda. Sin embargo, cuando el tamaño de la partícula coloidal es del orden o mayor que la longitud de onda incidente, el esparcimiento de luz puede ser muy eficiente y hace que la componente difusa pueda dominar sobre la componente coherente; además, las partículas pueden no absorber

luz, y uno puede referirse a estos coloides como coloides turbios. En este caso, aunque todavía es posible asignar un índice de refracción efectivo a la propagación de la componente coherente en el “bulto”, no es apropiado usarlo en las ecuaciones de Fresnel[8–10] tradicionales para el cálculo de las amplitudes de reflexión y transmisión, debido a la naturaleza no local de la respuesta electromagnética[10], sin embargo en algunos casos puede ser una buena aproximación. Una alternativa que resulta ser atractiva para quitarnos esta dificultad es el uso de teorías de esparcimiento múltiple. De igual manera, el uso del modelo de MG se justifica únicamente cuando el tamaño de la partícula es muy pequeño con respecto a la longitud de onda incidente, y como veremos en este trabajo, no es el caso en todos los resultados obtenidos, además incluiremos la comparación del modelo de vdH, debido a su uso generalizado e ingenuo en todas las posibles situaciones.

Un último objetivo que se planteó al final de la tesis, al analizar los resultados finales, y debido a la importancia de las colaboraciones que se tuvieron a lo largo del doctorado, fue comparar el modelo teórico de una película confinada, para el caso de películas ultradelgadas, con un sistema de una monocapa de esferas aleatoriamente localizadas. Este tipo de sistemas de dos dimensiones de partículas pequeñas desordenadas depositadas sobre un sustrato es un tema interesante debido a sus propiedades ópticas que han atraído la atención a causa de los efectos un poco inesperados dada la simplicidad de la geometría[47–52], y también se debe a las posibles aplicaciones como sensores[53–62]. A este sistema se le conoce como una monocapa coloidal o simplemente monocapa, y lo que se presenta será un estudio de las amplitudes de reflexión de una onda plana, cuyos resultados se compararán con el caso de una película coloidal confinada ultradelgada. Hay que hacer notar que la película confinada ultradelgada, considera un espesor tan delgado que se aproxime a una monocapa y en lugar de estar confinada por un sustrato lo sustituiremos por un medio homogéneo, en este caso será aire. Los modelos que se van a comparar son el de Maxwell Garnett, el modelo Dipolar en dos dimensiones, el de van de Hulst y el CSM considerando una monocapa[63].

Esta tesis se organiza de la siguiente manera, en el capítulo 2 se presenta la viabilidad de la refractometría de ángulo crítico como método para obtener la parte real del índice de refracción de un coloide turbio, utilizando mediciones de reflectancia como función del ángulo de incidencia alrededor del ángulo crítico prisma-coloide. En el capítulo 3 se presenta el desarrollo teórico del modelo de esparcimiento coherente de una película coloidal confinada, presentando la deducción de dicho modelo, las consideraciones teóricas que se deben de tener en cuenta para realizar comparaciones con el experimento y además de la presentación de dos modelos de medio efectivo. Los tres modelos se comparan teóricamente y se observan las diferencias teóricas entre dichos modelos. En el capítulo 4 se discute el diseño experimental, y se presentan las comparaciones teóricas-experimentales para suspensiones coloidales de oro, PMMA y dióxido de titanio. Por

otro lado, se presentan estudios teóricos para los límites de validez del medio efectivo para diferentes suspensiones coloidales. En el capítulo 5 se presenta una aplicación del conocimiento teórico-experimental desarrollado en esta tesis. Se propone la medición de un parámetro efectivo para la obtención de tamaño de partícula con base a las propiedades ópticas de coloides, siendo la detección de agregados inducidos en el coloide la aplicación con la que se ilustra el potencial de la técnica propuesta en este capítulo, además de una discusión en general de lo presentado en este capítulo. En el capítulo 6 se presenta un análisis numérico para utilizar el modelo de esparcimiento coherente de una película confinada para el caso de películas ultradelgadas, siendo este sistema una monocapa, presentando las similitudes que se tienen con modelos teóricos desarrollados para este tipo de sistemas. En el capítulo 7 son las conclusiones de la tesis. Finalmente en el apéndice A se presenta la deducción de la función diádica de Green y en el apéndice B los artículos derivados de esta tesis.

Capítulo 2

Refractometría de ángulo crítico para coloides turbios

En la refractometría de ángulo crítico, se mide el índice de refracción (IR) de una muestra, n_s , a partir de la medición del ángulo crítico denotado por θ_c , entre la interfaz de la muestra y un medio transparente con un IR mayor comparado con el de la muestra, denotado por n_i , y utilizando la ley de Snell se obtiene que el IR de la muestra es

$$n_s = n_i \sin \theta_c. \quad (2.1)$$

La ecuación (2.1) es la base de la refractometría de ángulo crítico. Dicha ecuación considera que la muestra es transparente, pero puede ser usada con un error pequeño, si la muestra tiene una absorción óptica siempre y cuando la parte imaginaria del IR de la muestra sea suficientemente pequeña[15, 16, 64]. Por otra parte, muchas suspensiones coloidales son ópticamente turbias, lo que significa que la luz es esparcida además de absorbida por las partículas coloidales. Sin embargo, considerando algunos límites, se puede utilizar un refractómetro de ángulo crítico con una muestra turbia y determinar con suficiente precisión un ángulo crítico. El problema es conocer en qué medida la ecuación (2.1), puede ser usada para determinar el índice de refracción efectivo de un coloide turbio en donde su esparcimiento óptico es importante. La pregunta central será ¿Cuáles son las limitaciones de usar la ecuación (2.1) con medios turbios? Esta pregunta fue estudiada por G. H. Meeten y colaboradores en las décadas de 1980's y 1990's[15, 64] pero a la fecha no ha sido contestada en su totalidad. En este capítulo se estudiará esta pregunta para el caso de coloides no absorbentes y considerando mediciones de ángulo crítico por reflexión coherente de luz en una configuración de reflexión interna[9, 10].

2.1. Índice de refracción efectivo de coloides turbios

Cuando el tamaño de las partículas del coloide son muy pequeñas comparadas con la longitud de onda en el medio matriz, el esparcimiento se vuelve despreciable y uno puede utilizar teorías de medio efectivo estándar, TMEE, como Maxwell Garnett[45, 46] para calcular el índice de refracción efectivo. Sin embargo, cuando las partículas no son pequeñas, el esparcimiento es importante y se deben de considerar teorías de esparcimiento múltiple para calcular el IR efectivo del coloide. Se ha mostrado que cuando las partículas en un coloide no son pequeñas comparadas con la longitud de onda de la luz, el índice de refracción efectivo se vuelve no local[8, 10], y este hecho restringirá el uso de muchas fórmulas de la electrodinámica continua.

Para coloides diluidos donde el volumen ocupado por las partículas coloidales es pequeño comparado con el volumen total, el IR efectivo se puede aproximar por el IR propuesto por van de Hulst [ver ecuación (2.2)]. Las partículas coloidales contribuyen al IR efectivo proporcionalmente a la fracción de volumen que ellas ocupan. Pero su contribución depende del tamaño de partículas, de su IR y su forma. Inclusive si el IR de las partículas y el medio homogéneo que rodea a las partículas, llamado matriz, es no absorbente, la contribución de las partículas al IR efectivo, además de agregar una parte real al IR efectivo, también agrega una parte imaginaria. La parte imaginaria del IR efectivo contribuye con la extinción (esparcimiento y/o absorción) de la luz que se propaga a través del medio. El coeficiente de extinción es en realidad, proporcional a la parte imaginaria del IR efectivo. Incluso, si no hay absorción debido a las partículas, y si no son muy pequeñas comparadas con la longitud de onda, éstas contribuirán a la parte imaginaria del IR efectivo debido al esparcimiento. El IR propuesto por van de Hulst[8, 42, 65], está dado por

$$n_{vH} = n_m \left[1 + \frac{3if}{2x^3} S(0) \right], \quad (2.2)$$

donde $x = k_o n_m a$ se conoce como parámetro de tamaño en el medio matriz, $k_o = 2\pi/\lambda$ es el número de onda incidente, donde λ es la longitud de onda en el vacío, f es la fracción de volumen, n_m es el IR de la matriz, a es el radio de las partículas y $S(0)$ es la amplitud de esparcimiento en la dirección de incidencia para una partícula con simetría esférica (o cuyo promedio sobre orientaciones tiene simetría esférica). El coeficiente $S(0)$ relaciona la amplitud de la onda esparcida con el campo esparcido por la partícula cuando incide sobre ésta una onda plana. Suponemos que la onda incidente esta dada por $\vec{E}^i = E_o e^{i\vec{k}^i \cdot \vec{r} - i\omega t} \hat{e}_i$. Entonces la amplitud del campo esparcido hacia adelante, es decir,

en la dirección $\theta=0$ medido a partir de la dirección de \vec{k}^i , está dado por

$$E^s(\theta = 0) = \frac{S(0)}{-ikr} e^{ikr} E_o, \quad (2.3)$$

En general $S(0)$ está dado por los elementos de matriz de esparcimiento de la partícula en $\theta=0$. Esto se detalla en el capítulo 3. Por último, se denota a la parte real e imaginaria del n_{vH} como n'_{vH} y n''_{vH} respectivamente. En este trabajo se hará referencia a la parte real del IR efectivo simplemente como índice de refracción usado en la literatura de fisicoquímica. Sin embargo, cuando nos referimos a la parte imaginaria, se dirá explícitamente: la parte imaginaria del IR efectivo.

Para tener una idea de la turbidez de los coloides es necesario definir coeficiente de extinción como,

$$\alpha_{\text{ext}} = 2\pi k_o \text{Im}(n_{vH}). \quad (2.4)$$

En general, se realiza una gráfica de la ecuación (2.4) como función del radio de las partículas. En el caso de coloides monodispersos diluidos, el coeficiente de extinción puede ser escrito como $\alpha_{\text{ext}}=2\pi k_o n''_{vH}$ y es función del radio de las partículas a . En la Fig. 2.1 se utilizó una fracción de volumen de partículas de $f=1\%$ cuya parte imaginaria del IR efectivo predicha por la aproximación de van de Hulst sigue siendo una aproximación válida para cualquier tamaño de partícula[37]. Se muestran tres curvas para diferentes partículas con índice de refracción de: 1.49, 2.10 y 2.58 y el medio matriz es agua tridestilada, con un IR de 1.33. Para las tres curvas se consideró una longitud de onda de incidente $\lambda=638$ nm. Se pueden observar resonancias en las curvas con IR de las partículas (n_p) de 2.58 y 2.10. Éstas son las llamadas resonancias de Mie y aparecen aquí debido a que se considera que todas las partículas tienen el mismo radio. Se debe considerar que, contrario a la aproximación de Maxwell Garnett, con la aproximación de van de Hulst el índice de refracción efectivo es en realidad una función del parámetro de tamaño de las partículas. Sin embargo, en el límite de partícula pequeña y fracción de volumen baja, las aproximaciones coinciden en el valor de la parte real del IR que predicen[9]. Por lo tanto, considerando que el IR no cambia notablemente dentro del rango de longitudes de onda, los valores presentados en la Fig. 2.1 pueden ser transformados a otras longitudes de onda al reescalar el radio de las partículas de tal forma que la razón de a/λ es la misma como en la Fig. 2.1.

2.1.1. Reflectividad alrededor del ángulo crítico de coloides turbios

Para el análisis que se presentará en este capítulo, se utilizará el modelo de Esparcimiento Coherente, o en inglés “Coherent Scattering Model”(CSM) desarrollado algunos

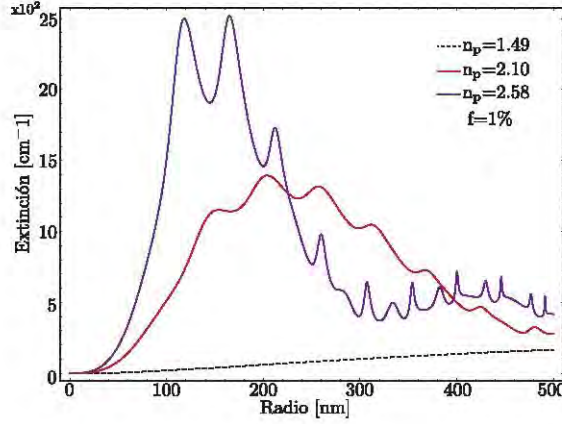


FIGURA 2.1: Coeficiente de extinción usando la ecuación (2.4) para partículas de n_p : 1.49, 2.10 y 2.58. La fracción de volumen es del 1% y longitud de onda de 638 nm.

años atrás[9]. Este modelo ha sido validado utilizando datos experimentales de reflectividad óptica como función del ángulo de incidencia alrededor del ángulo crítico para coloides altamente turbios[35, 67–69]. Se han utilizado otros modelos probando su validez contra mediciones experimentales[68], cuando la turbidez no es muy alta, pero el CSM tiene un mejor comportamiento para turbidez alta. Por lo tanto, para estimar los límites de la refractometría de ángulo crítico cuando la turbidez aumenta es más apropiado usar el CSM en lugar de los otros modelos.

El coeficiente de reflexión dado por el CSM en la interfaz con un coloide turbio es,

$$r_{\text{CSM}} = \frac{r_{12} + r_{\text{hs}} e^{2iak_z^i}}{1 + r_{12} r_{\text{hs}} e^{2iak_z^i}}, \quad (2.5)$$

donde r_{12} es el coeficiente de reflexión de Fresnel[70] entre el medio de incidencia (subíndice 1) y la matriz (subíndice 2). El coeficiente de reflexión r_{hs} está dado por[9],

$$r_{\text{hs}} = \frac{-\beta e^{2iak_z^i}}{i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i) + \alpha}, \quad (2.6)$$

donde

$$k_z^{\text{ef}} = \sqrt{(k_z^i)^2 - 2ik_z^i \alpha + \beta^2 - \alpha^2}, \quad (2.7)$$

es la componente z del vector de onda efectivo, $k_z^i = k_o n_i \cos \theta_i$, donde k_o es el número de onda en el vacío, n_i es el IR del medio de incidencia y θ_i es el ángulo de incidencia. α y β hacen referencia a los coeficientes de esparcimiento coherente de una película delgada[9], definidos por

$$\alpha = -\gamma \frac{k_o n_m}{\cos \theta_i} S(0), \quad (2.8)$$

y

$$\beta = -\gamma \frac{k_o n_m}{\cos \theta_i} S_j(\pi - 2\theta_i), \quad (2.9)$$

donde $\gamma=3f/x^3$, f es la fracción de volumen, x es el parámetro de tamaño de las partículas, S_j son los elementos de matriz de amplitud de esparcimiento[66] con $j=1$ y $j=2$ para polarización s (TE) y polarización p (TM) de la luz, respectivamente (ver figura 3.2). Para partículas esféricas, los coeficientes S_j pueden ser calculados con la solución de Mie[66].

La pregunta que se quiere contestar en este trabajo puede replantearse, como, ¿Qué tan preciso se puede determinar la parte real del IR efectivo de un coloide turbio midiendo el ángulo en el cual la reflectancia cambia rápidamente con respecto al ángulo de incidencia? Esto es, el punto de inflexión de la curva de reflectancia, θ_x , y usar la ecuación (2.1) en la siguiente forma:

$$\eta'_{\text{ef}} = n_i \sin \theta_x. \quad (2.10)$$

Usar la ecuación (2.10) será una opción natural cuando se mida el IR de una suspensión coloidal turbia para todos los experimentalistas. Se hará referencia a este procedimiento de medición de θ_x y determinar el IR de un coloide turbio como el método de ángulo crítico.

2.2. Viabilidad en la determinación del ángulo crítico para coloides turbios

Hace muchos años, A. N. North y G. H. Meeten contribuyeron con evidencia sobre la posibilidad de medir la parte real del IR para suspensiones de latex turbias determinando el ángulo crítico. Pero en ese momento, no había teoría disponible con la cual comparar estos resultados.

Recientemente, en la Ref.[68] una serie de experimentos de reflectancia como función del ángulo de incidencia en una configuración de reflexión interna para diferentes muestras coloidales turbias fueron reportadas y comparadas con diferentes modelos. En esta sección se utilizarán los experimentos reportados en la Ref.[68], y sus curvas teóricas correspondientes obtenidas por el CSM, para determinar el punto de inflexión y así estimar el índice de refracción de la muestra usando la ecuación (2.10). Se le asignarán los símbolos de η^{exp} al IR determinado por las curvas experimentales y η^{CSM} , al IR obtenido a partir del punto de inflexión de una curva teórica generada con el CSM. Se compararán estos resultados con la parte real del IR efectivo calculada con la expresión de van de Hulst que denotaremos como n'_{vH} . Se considerará que la parte real del índice de refracción de van de Hulst es una buena aproximación para todos los casos. Esta consideración

no puede usarse para la parte imaginaria del IR de van de Hulst, se sabe que está limitada para fracciones de volumen pequeñas cuando las partículas son muy pequeñas comparadas con la longitud de onda de la luz, debido al efecto llamado esparcimiento dependiente[37]. Las muestras coloidales usadas en la Ref.[68] fueron partículas de Poly (metil-metacrilato) (PMMA) de dos tamaños diferentes, 120 nm y 520 nm de diámetro y partículas de dióxido de titanio (TiO_2) con una distribución de tamaños log-normal, con un diámetro más probable de 404 nm y un parámetro de ancho de distribución alrededor de $\sigma=1.3$. Las longitudes de onda usadas en los experimentos fueron de 405 nm y 638 nm. Los detalles experimentales de las mediciones y la preparación de las muestras se proporcionan en la Ref.[68].

En la Fig. 2.2 se muestra un ejemplo de la reflectancia experimental con la curva teórica que predice el CSM. Como referencia se incluye la curva predicha por el coeficiente de reflexión de Fresnel para el agua como muestra. En la Fig. 2.2 se presenta la derivada de los resultados experimentales y del CSM presentadas en la Fig. 2.2, que fueron necesarias para la obtención del punto de inflexión de cada curva.

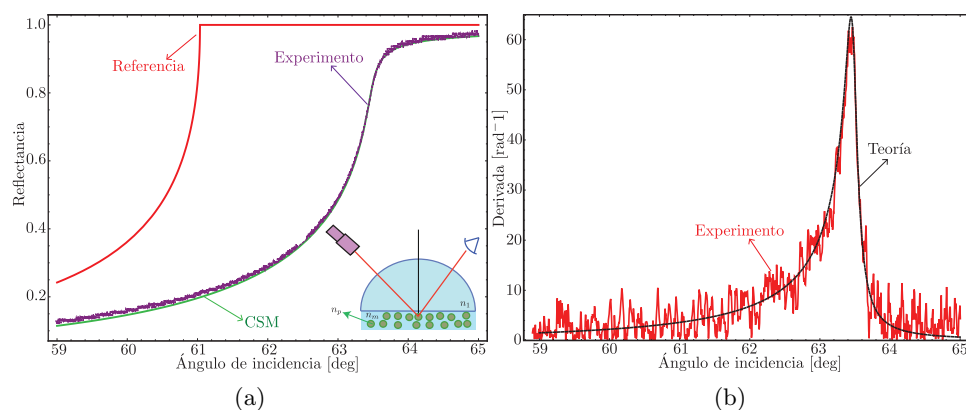


FIGURA 2.2: Reflectancia coherente de luz, experimental y teórica alrededor del ángulo crítico en una reflexión total interna. (a) La línea roja es la reflectancia de agua pura y se muestra como referencia, la curva verde es la reflectancia usando el CSM y la línea morada son los datos experimentales. Además se puede observar un esquema del arreglo experimental. (b) Es la derivada de la reflectancia del CSM y del experimento. Para (a) y (b) el medio incidente fue un vidrio BK7 y el medio externo es un coloide turbio de PMMA de 120 nm de diámetro suspendidas en agua y una fracción de volumen de 18.5 %. La longitud de onda de la luz fue de 638 nm.

En la Ref.[68] se muestran curvas de reflectancia similares a la mostrada en la Fig. 2.2, se estimó una incertidumbre para la obtención del punto de inflexión directamente al obtener el máximo de los datos experimentales alrededor de 0.1° (Fig. 2.2). Además, se consideró una incertidumbre adicional de 0.1° debido a la escala angular en el dispositivo al ser calibrado determinando el ángulo crítico del agua tridestilada[68]. Esto se traduce a

una incertidumbre en la determinación del IR para un medio externo usando la ecuación (2.10) de 2.5×10^{-3} unidades de índice de refracción (UIR).

A continuación se presentarán los resultados del análisis de cada uno de los experimentos de reflectancia como función del ángulo de incidencia para las diferentes muestras coloidales. En la tabla 2.1 se presentan los resultados para los coloides de PMMA con un tamaño de 120 nm de diámetro usando una longitud de onda de 405 nm a diferentes fracciones de volumen.

$f \pm 0.1(\%)$	n'_{vH}	η^{CSM}	$\eta^{exp} \pm 0.0025$
3.5	1.344	1.344	1.345
15.4	1.365	1.365	1.364
18.5	1.371	1.370	1.369
24.1	1.381	1.380	1.378

TABLA 2.1: Resultados teóricos y experimentales de nanocoloides de PMMA de 120 nm de diámetro y una longitud de onda de 405 nm.

Note que los valores de η^{exp} tiene una incertidumbre que proviene del ruido en las curvas de reflectancia experimentales discutidas anteriormente, mientras que los valores de las incertidumbres de η^{CSM} y n'_{vH} son debidas a la incertidumbre de las fracciones de volumen de las muestras. Sin embargo, estas incertidumbres están en el cuarto dígito decimal y por esa razón no se indican.

En la tabla 2.2 se presentan los resultados de los coloides de PMMA para las partículas de 520 nm de diámetro usando una longitud de onda de 638 nm.

$f \pm 0.1(\%)$	n'_{vH}	η^{CSM}	$\eta^{exp} \pm 0.0025$
3.5	1.337	1.337	1.337
5.9	1.341	1.340	1.342
9.1	1.346	1.345	1.346

TABLA 2.2: Resultados teóricos y experimentales de nanocoloides de PMMA de 520 nm de diámetro y una longitud de onda de 638 nm.

En la tabla 2.3 se presentan los resultados para los coloides de TiO_2 con un diámetro de 404 nm a una longitud de onda de 405 nm.

$f \pm 0.01$ (%)	n'_{vH}	η^{CSM}	$\eta^{\text{exp}} \pm 0.0025$
0.50	1.343	1.342	1.343
0.70	1.343	1.342	1.344
0.95	1.343	1.342	1.344

TABLA 2.3: Resultados teóricos y experimentales de nanocoloides de TiO_2 de 404 nm de diámetro y una longitud de onda de 405 nm.

En el caso de la tabla 2.3, la fracción de volumen de las partículas usadas en los experimentos es mucho menor comparada con los coloides de PMMA, y esto se debe a que la turbidez es mucho mayor para las partículas de TiO_2 comparadas con las partículas de PMMA a fracciones de volumen similares (ver Fig. 2.1). En las tablas 2.1 a 2.3, se puede observar que para la concentración mas baja, el CSM, el IR de van de Hulst y el ángulo de inflexión experimental predicen el mismo IR con diferencias de hasta una unidad en la tercera cifra decimal. Para concentraciones mayores se observa una diferencia pequeña en las tres estimaciones. Esto indica que el método de ángulo crítico tendrá errores en la obtención del IR de coloides turbios independientemente de las incertidumbres experimentales. Sin embargo, en las tablas 2.1 a 2.3 muestran que es factible en la práctica la medición con precisión del punto de inflexión a partir de la reflectancia alrededor del ángulo crítico para medios altamente turbios.

Para tener una estimación de cuándo y con qué precisión se puede utilizar el método de ángulo crítico para determinar el IR de coloides turbios, se considerará tomar la diferencia entre el IR predicho por el IR de van de Hulst y el IR obtenido del punto de inflexión predicho por el CSM como el error del método del ángulo crítico.

2.3. Límites fundamentales de la refractometría de ángulo crítico

En esta sección se presentan mapas “2D” (llamados “mapas de densidad”) de las diferencias y diferencias relativas entre los valores obtenidos para el índice de refracción a partir del punto de inflexión predicho por el CSM y el valor predicho de la parte real de la fórmula de van de Hulst. Por lo tanto, los mapas en las siguientes figuras proveen y estiman un error fundamental en la medición del IR de un coloide turbio de la refractometría estándar del ángulo crítico. Por error fundamental nos referimos a los errores debido a la falla de la teoría básica usada en la refractometría de ángulo crítico [esto es la ecuación (2.10)], y esto es independientemente de los errores experimentales.

Definimos la diferencia D como,

$$D = |n'_{\text{vH}} - \eta^{\text{CSM}}|, \quad (2.11)$$

y la diferencia relativa,

$$D_{\text{rel}} = \frac{D}{|n'_{\text{vH}} - n_{\text{m}}|}. \quad (2.12)$$

La diferencia relativa provee una medición del error fundamental en la determinación de la contribución del índice de refracción por las partículas cuando el esparcimiento por las partículas es importante. Esto es de interés cuando uno quiere medir específicamente el incremento del IR debido a las partículas para caracterizar las partículas coloidales.

Se graficarán los valores de D y D_{rel} definidos en las ecuaciones (2.11) y (2.12) como función de los radios de las partículas coloidales, a , y la fracción de volumen f . Se consideran que todas las partículas son esféricas y de un mismo radio, es decir, monodispersas. Además, se usan tres valores diferentes del IR de la partícula, n_{p} : 1.49, 2.10 y 2.58 considerando que las partículas están suspendidas en agua. En todas los mapas utilizamos la longitud de onda de la luz como 638 nm. El IR del agua a esta longitud de onda es de 1.33.

En las Figs. 2.3, 2.4 y 2.5 graficamos las diferencias D para n_{p} de 1.49, 2.10 y 2.58, respectivamente. Se debe tener en mente que cuando el tamaño de las partículas tiende a cero, el esparcimiento por las partículas se vuelve despreciable y el método del ángulo crítico es muy preciso para cualquier valor de fracción de volumen, a pesar de que ni la fórmula de van de Hulst ni el CSM pueden ser precisos a tales valores de la densidad de las partículas. Ya que el IR efectivo de van de Hulst y el CSM son aproximaciones válidas cuando el incremento del índice de refracción debido a las partículas es pequeño. Las gráficas 2D se limitaron a fracciones de volumen moderadas, dependiendo del IR de las partículas. Como ya se mencionó, las Figs. 2.3 a 2.5 fueron calculadas para una longitud de onda de 638 nm. Sin embargo, estos mapas pueden usarse para otra longitud de onda (considerando el mismo IR) al reescalar el radio de las partículas de tal forma que la razón a/λ es la misma como en estas figuras.

Se midieron los valores absolutos del IR efectivo para una muestra coloidal y una precisión útil sería alrededor de 0.001 y menor, pero en algunas aplicaciones inclusive cuando la resolución está en la segunda cifra decimal, esto es, una precisión menor a 0.01 podría ser útil. Las líneas donde se tienen los valores en la diferencia de 0.001 y 0.01 son indicadas en las Figs. 2.3 a 2.5.

Se puede apreciar en la Fig. 2.3 que el método del ángulo crítico puede usarse con confianza para obtener la tercera cifra decimal teniendo errores menores al 0.001 en el

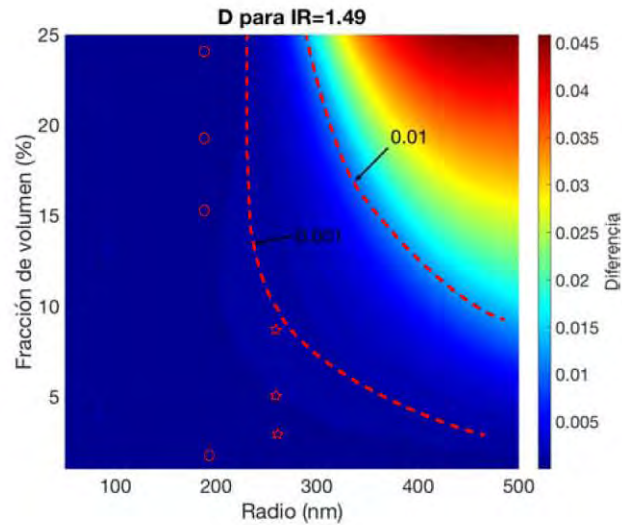


FIGURA 2.3: Gráfica de densidad de la diferencia D , ecuación (2.11), considerando una longitud de onda de 638 nm y partículas con un IR de 1.49. Los “círculos” son los casos presentados en la Tabla 1, al reescalar el radio de partículas de 120 nm a 189 nm correspondientes a una longitud de onda de 638 nm en lugar de 405 nm. Las “estrellas” son directamente a los casos presentados en la Tabla 2.

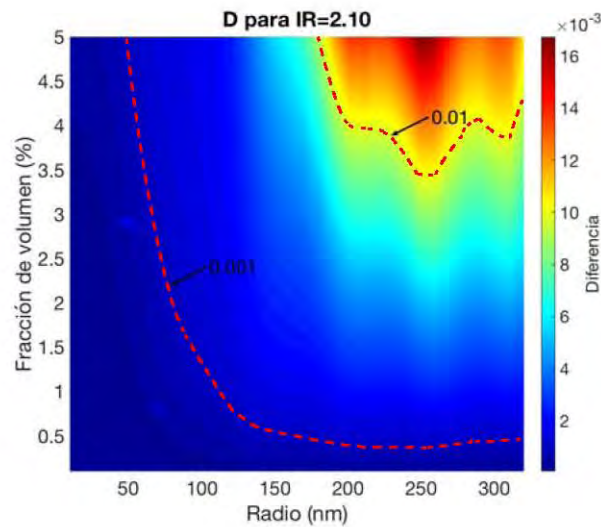


FIGURA 2.4: Gráfica de la densidad de la diferencia D , ecuación (2.11), considerando una longitud de onda de 638 nm para partículas de IR de 2.10.

IR para coloides de partículas con IR de 1.49 con un radio mayor a 500 nm o más, únicamente para fracciones de volumen menores al 5%. Para partículas de IR de 1.49 con radios menores a 300 nm el IR efectivo de sistemas más densos puede ser medido teniendo errores menores al 0.001. Para partículas de 50 nm de radio las fracciones de volumen pueden ser mayores al 20%. De hecho, la parte real del IR de van de Hulst se obtuvo experimentalmente para partículas de PMMA de 60 nm de radio en agua para f mayor a 20% [6].

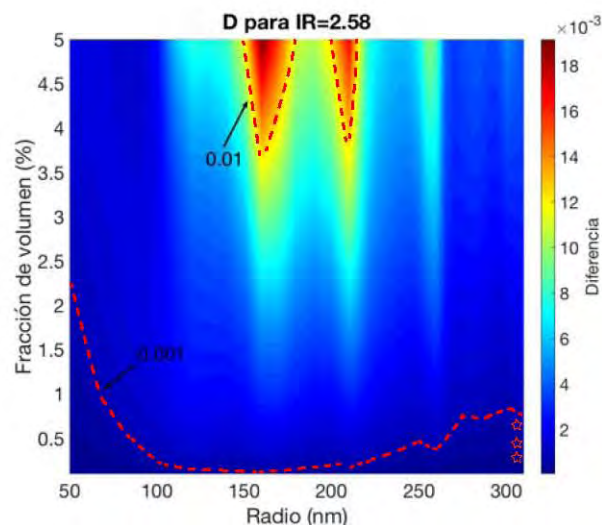


FIGURA 2.5: Gráfica de densidad de la diferencia D , ecuación (2.11), considerando una longitud de onda de 638 nm para partículas de IR de 2.58. Las “estrellas” son los casos presentados en la Tabla 2.3, al reescalar el radio de partícula de 202 nm a 318 nm correspondientes a una longitud de onda de 638 nm en lugar de 405 nm.

En las Figs. 2.4 y 2.5, se observa que para partículas con IR mayor, las regiones en el espacio donde los errores fundamentales para determinar el IR son menores que el 0.001 son reducidas considerablemente comparadas con la Fig. 2.3. Mientras que para un n_p de 2.58, la fracción de volumen, f , tiene que ser menor al 2.5 % para partículas de 50 nm de radio y estos valores decrecen rápidamente al 1 % para partículas alrededor de 70 nm de radio.

En las Figs. 2.6, 2.7 y 2.8 se muestran las diferencias relativas D_{rel} para valores de IR de 1.49, 2.10 y 2.58. Cuando se mide el incremento en el índice de refracción debido a las partículas, para caracterizar las propiedades de las partículas, una mejor aproximación es el valor relativo. Un error del 10 % en el incremento del IR puede ser satisfactorio. Se muestran líneas punteadas en las Figs. 2.6 a 2.8 que señalan un error del 10 % en el índice de refracción estimado.

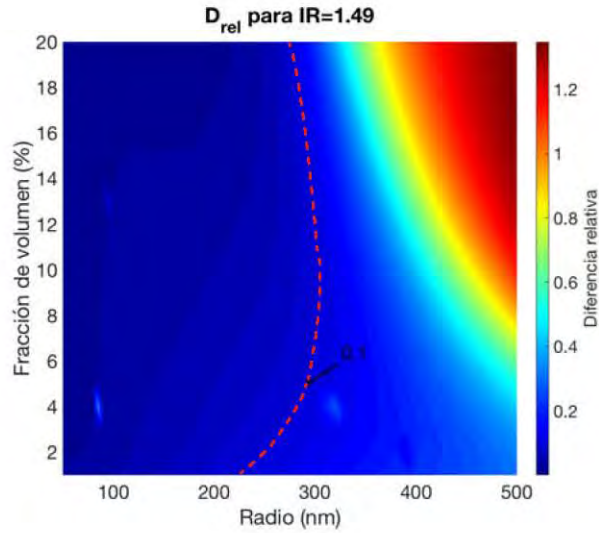


FIGURA 2.6: Gráfica de densidad de la diferencia relativa D_{rel} , ecuación (2.12), considerando una longitud de onda de 638 nm para partículas de IR de 1.49.

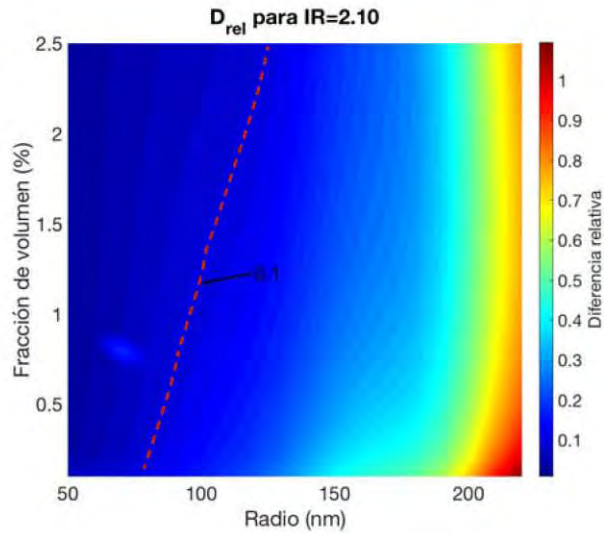


FIGURA 2.7: Gráfica de densidad de la diferencia relativa D_{rel} , ecuación (2.12), considerando una longitud de onda de 638 nm para partículas de IR de 2.10.

Se observa en las Figs. 2.6 a 2.8 que en las regiones en el espacio (a, f) donde el incremento del IR puede ser medido con precisión con un error menor al 10% son algo más grandes donde el error fundamental en el valor absoluto del IR es menor al 0.001. Pero los valores de f permitidos para una diferencia relativa del 10% decaen muy rápido como función del radio de partícula comparados con el 0.001 en el valor absoluto del IR. Dado un valor de f el error relativo incrementa rápidamente con el radio de partícula una vez que pasa la línea del error del 10%.

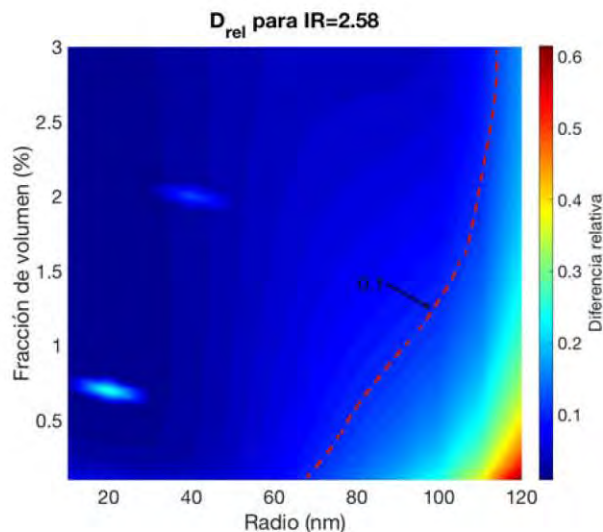


FIGURA 2.8: Gráfica de densidad de la diferencia relativa D_{rel} , ecuación (2.12), considerando una longitud de onda de 638 nm para partículas de IR de 2.58.

Observando la Fig. 2.1 y las Figs. 2.3 a 2.8, se puede estimar que los errores fundamentales de D y D_{rel} son mayores cuando el esparcimiento por partículas es mayor, sin embargo, hay regiones en el espacio (a, f) donde hay una turbidez muy fuerte y el método del ángulo crítico puede usarse con confianza.

Por lo tanto, se mostró la viabilidad para determinar el punto de inflexión con suficiente precisión en una curva de reflectancia como función del ángulo de incidencia en una configuración de reflexión interna para coloides turbios, siendo el punto de inflexión el ángulo crítico y utilizando la ley de Snell proporcionan con precisión la parte real del índice de refracción para coloides altamente turbios teniendo ciertas limitaciones.

Capítulo 3

Reflectividad óptica de películas coloidales

En este capítulo se presentará la aproximación de esparcimiento múltiple para las amplitudes de reflexión y transmisión coherente de una película diluida de partículas aleatoriamente distribuidas en una matriz sin límites. Recordando que el campo coherente o campo promedio es el promedio del campo electromagnético sobre todas las configuraciones posibles del sistema. A esta película se le llamará “película coloidal libre”. El resultado que se obtenga de este desarrollo se extenderá y se obtendrá una expresión aproximada para la reflexión de luz coherente para una película coloidal confinada, que tomará en cuenta múltiples reflexiones entre la película coloidal de partículas y las interfaces con el medio de incidencia y el medio de transmisión. Una consideración que se realiza a lo largo de la tesis es respecto al campo esparcido que se puede entender también, como el campo radiado por las corrientes inducidas dentro de las partículas por el campo que excita a las partículas (el campo incidente). Usaremos la expresión de campo radiado como sinónimo de campo esparcido.

3.1. Campo esparcido por una película desordenada de N partículas esféricas

En esta sección vamos a presentar el cálculo del campo esparcido debido a partículas esféricas cuyos centros están dentro de una película sin límites paralela a los planos xy con $-d/2 < z < d/2$, con una distribución aleatoria en el vacío, como se muestra en la Fig. 3.1

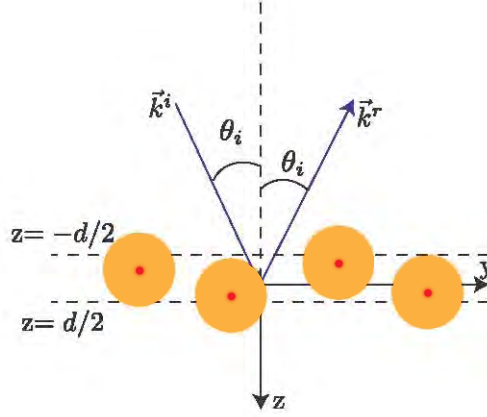


FIGURA 3.1: El centro de las partículas están dentro de los planos $-d/2 < z < d/2$. Note que el origen está al centro de la película.

En el sistema incide una onda plana con un campo eléctrico definido por,

$$\vec{E}^i(\vec{r}, t) = E_o \exp[i(\vec{k}^i \cdot \vec{r} - \omega t)] \hat{e}_i, \quad (3.1)$$

donde \hat{e}_i es el vector unitario en dirección de la polarización, $\vec{k}^i = k_y^i \hat{a}_y + k_z^i \hat{a}_z$. El campo incidente es esparcido por las partículas, y considerando que la densidad de número de partículas es lo suficientemente baja, para que la aproximación de esparcimiento simple (en inglés, “single-scattering”) sea válida[71], lo que significa que el campo que excita cada partícula es el campo incidente.

Usando el formalismo del operador de transición[71], el campo esparcido por una partícula se escribe como,

$$\vec{E}^s(\vec{r}) = \int d^3 r' \int d^3 r'' \bar{\bar{G}}_o(\vec{r} - \vec{r}') \cdot \bar{\bar{T}}(\vec{r}' - \vec{r}, \vec{r}'' - \vec{r}') \cdot \vec{E}^i(\vec{r}''). \quad (3.2)$$

donde $\bar{\bar{G}}_o$ es la función diádica de Green en el medio que rodea a la partícula y $\bar{\bar{T}}$ es el llamado operador de transición. $\bar{\bar{G}}_o(\vec{r} - \vec{r}')$ nos da el campo radiado en \vec{r} . $\bar{\bar{T}}$ relaciona el campo incidente sobre la partícula con las corrientes inducidas \vec{J}_{ind} , en su interior de la siguiente manera,

$$i\omega\mu_o \vec{J}_{\text{ind}}(\vec{r}') = \int \bar{\bar{T}}(\vec{r}' - \vec{r}'') \cdot \vec{E}^i(\vec{r}'') d^3 r'', \quad (3.3)$$

Cabe señalar de la ecuación (3.3) que \vec{J}_{ind} incluye todos los tipos de corrientes posible, es decir, de conducción, de polarización y magnéticas. En la tesis solo se tiene de conducción y polarización.

En general, para una colección de N partículas esféricas con centros localizados en $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$, el campo esparcido se puede escribir como,

$$\vec{E}^s(\vec{r}) = \sum_{p=1}^N \int d^3 r' \int d^3 r'' \bar{G}_o(\vec{r} - \vec{r}') \cdot \bar{T}(\vec{r}' - \vec{r}_p, \vec{r}'' - \vec{r}_p) \cdot \vec{E}^i(\vec{r}''). \quad (3.4)$$

La función diádica de Green para puntos de observación en \vec{r} fuera de la partícula ($|\vec{r}| > a$) puede ser expresada en una representación de ondas planas referida a un plano de expansión específico. Tomando el plano de expansión como el plano $z=0$, tenemos que

$$\bar{G}_o(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{i}{8\pi^2} \int \int dk_x^s dk_y^s \frac{1}{k_z^s} \left[\bar{I} - \hat{k}_\pm^s \hat{k}_\pm^s \right] e^{i\vec{k}_\pm^s \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}, \quad (3.5)$$

donde $\vec{k}_\pm^s = k_x^s \hat{a}_x + k_y^s \hat{a}_y \pm k_z^s \hat{a}_z$ y $\hat{k}_\pm^s = \vec{k}_\pm^s / |\vec{k}_\pm^s|$ y el \pm indica la dirección de propagación de la onda plana, hacia abajo o hacia arriba, respectivamente. La deducción de la ecuación (3.5) para el caso dentro y fuera de la esfera, se presenta en el apéndice A de esta tesis.

En la representación de momentos el operador de transición está definido por

$$\bar{T}(\vec{r}' - \vec{r}_p, \vec{r}'' - \vec{r}_p) = \frac{i}{(2\pi)^6} \int d^3 p' \int d^3 p'' e^{i\vec{p}' \cdot (\vec{r}' - \vec{r}_p)} \bar{T}(\vec{p}', \vec{p}'') e^{-i\vec{p}'' \cdot (\vec{r}'' - \vec{r}_p)}. \quad (3.6)$$

Sustituyendo las ecuaciones (3.1), (3.5) y (3.6) en la ecuación (3.4), se tiene que el campo esparcido es

$$\begin{aligned} \vec{E}^s(\vec{r}) &= \sum_{p=1}^N \int d^3 r' \int d^3 r'' \frac{1}{8\pi^2} \int \int dk_x^s dk_y^s \frac{\left[\bar{I} - \hat{k}_\pm^s \hat{k}_\pm^s \right]}{k_z^s} e^{i\vec{k}_\pm^s \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} \times \\ &\times \frac{1}{(2\pi)^6} \int d^3 p' \int d^3 p'' \bar{T}(\vec{p}', \vec{p}'') e^{i\vec{p}' \cdot (\vec{r}' - \vec{r}_p)} E_o e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}''} \hat{e}_i, \end{aligned} \quad (3.7)$$

reagrupando términos, el campos esparcido se reescribe como,

$$\begin{aligned} \vec{E}^s(\vec{r}) &= \frac{1}{8\pi^2} \frac{1}{(2\pi)^6} \sum_{p=1}^N \int \int dk_x^s dk_y^s \int \int d^3 p' d^3 p'' \frac{\left[\bar{I} - \hat{k}_\pm^s \hat{k}_\pm^s \right]}{k_z^s} \int \int d^3 r' d^3 r'' \times \\ &\times e^{i\vec{k}_\pm^s \cdot \vec{r}} e^{i(\vec{p}' - \vec{k}_\pm^s) \cdot \vec{r}'} e^{i\vec{p}' \cdot \vec{r}_p} \bar{T}(\vec{p}', \vec{p}'') \cdot e^{-i\vec{p}'' \cdot \vec{r}''} e^{i\vec{p}'' \cdot \vec{r}_p} E_o e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}''} \hat{e}_i. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Se puede integrar en todo el espacio $d^3 r'$ considerando que la integral,

$$\int e^{i(\vec{p}' - \vec{k}_\pm^s) \cdot \vec{r}'} d^3 r' = (2\pi)^3 \delta(\vec{p}' - \vec{k}_\pm^s), \quad (3.9)$$

se tiene que,

$$\begin{aligned} \vec{E}^s(\vec{r}) &= \frac{1}{8\pi^2} \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{p=1}^N \int \int dk_x^s dk_y^s \int \int d^3p' d^3p'' \frac{\left[\bar{I} - \hat{k}_\pm^s \hat{k}_\pm^s \right]}{k_z^s} \int \delta(\vec{p}' - \vec{k}_\pm^s) e^{i\vec{k}_\pm^s \cdot \vec{r}} \times \\ &\times e^{i(\vec{p}'' - \vec{p}') \cdot \vec{r}_p} \bar{T}(\vec{p}', \vec{p}'') \cdot E_o e^{i(\vec{k}_i - \vec{p}'') \cdot \vec{r}''} \hat{e}_i d^3r''. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Considerando que se obtendrá el mismo resultado de la ecuación (3.9) pero integrando sobre d^3r'' , se obtiene que el campo esparcido es

$$\begin{aligned} \vec{E}^s(\vec{r}) &= \frac{1}{8\pi^2} \sum_{p=1}^N \int \int dk_x^s dk_y^s \int \int d^3p' d^3p'' \frac{\left[\bar{I} - \hat{k}_\pm^s \hat{k}_\pm^s \right]}{k_z^s} \delta(\vec{p}' - \vec{k}_\pm^s) \delta(\vec{k}_i - \vec{p}'') e^{i\vec{k}_\pm^s \cdot \vec{r}} \times \\ &\times e^{i(\vec{p}'' - \vec{p}') \cdot \vec{r}_p} \bar{T}(\vec{p}', \vec{p}'') \cdot E_o \hat{e}_i, \end{aligned} \quad (3.11)$$

y realizando las integrales sobre $d^3p' d^3p''$, se tiene que

$$\vec{E}^s(\vec{r}) = \frac{i}{8\pi^2} E_o \sum_{p=1}^N \int \int dk_x^s dk_y^s \frac{\left[\bar{I} - \hat{k}_\pm^s \hat{k}_\pm^s \right]}{k_z^s} \cdot \bar{T}(\vec{k}_\pm^s, \vec{k}_i) \cdot \hat{e}_i (e^{i\vec{k}_\pm^s \cdot \vec{r}} e^{-i(\vec{k}_\pm^s - \vec{k}_i) \cdot \vec{r}_p}), \quad (3.12)$$

donde $\vec{k}_\pm^s = k_x^s \hat{a}_x + k_y^s \hat{a}_y \pm k_z^s \hat{a}_z$ y $\bar{T}(\vec{p}', \vec{p}'')$ es el operador de transición en la representación de momentos de una esfera aislada. Siendo así ésta la representación de una expansión en ondas planas del campo esparcido. En términos de la ecuación (3.12) el campo esparcido se expresa como la suma de ondas planas propagándose en las direcciones \vec{k}_\pm^s , donde (+) se refiere a la dirección de propagación hacia abajo y (-) se refiere al campo propagándose hacia arriba para cada partícula. Nótese que el factor $e^{-i(\vec{k}_\pm^s - \vec{k}_i) \cdot \vec{r}_p}$ sigue la diferencia de fase de campo esparcido por diferentes partículas.

En este análisis, nos interesa la componente coherente del campo radiado, por lo que se necesita calcular el promedio configuracional del campo esparcido de la película de ancho d . Para ello, se debe de calcular la integral de posición de cada partícula d^3r_p sobre el volumen de la película, manteniendo la densidad de número de partículas (ρ) constante, obteniendo el promedio configuracional, $\langle \dots \rangle$, del campo esparcido,

$$\langle \vec{E}^s(\vec{r}) \rangle_+^{\text{slab}} = i \frac{E_o}{2} \rho \frac{\left(\bar{I} - \hat{k}^i \hat{k}^i \right)}{k_z^i} \cdot \bar{T}(\vec{k}^i, \vec{k}^i) \cdot \hat{e}_i e^{i\vec{k}^i \cdot \vec{r}} d; \quad z > d/2, \quad (3.13)$$

y

$$\langle \vec{E}^s(\vec{r}) \rangle_-^{\text{slab}} = i \frac{E_o}{2} \rho \frac{(\overline{\overline{1}} - \hat{k}^r \hat{k}^r)}{k_z^i} \cdot \overline{\overline{T}}(\vec{k}^r, \vec{k}^i) \cdot \hat{e}_i \frac{\sin k_z^i d}{k_z^i} e^{i\vec{k}^r \cdot \vec{r}}; \quad z < -d/2. \quad (3.14)$$

El vector de onda en dirección especular está definido por $\vec{k}^r = k_x^i \hat{x} + k_y^i \hat{y} - k_z^i \hat{z}$. La componente coherente del campo esparcido se propaga como una onda plana, hacia abajo [ecuación (3.13)] y hacia arriba en la dirección especular [ecuación (3.14)]. Teniendo así el campo esparcido interfiriendo constructivamente a lo largo de dos direcciones \vec{k}^i y \vec{k}^r independientemente de la posición de los esparcidos. Las amplitudes dependen únicamente de las propiedades de esparcimiento de una partícula aislada (definido por $\overline{\overline{T}}$) denotando la presencia de la aproximación de esparcimiento simple (“single-scattering”).

Para obtener el valor de $\overline{\overline{T}}$, se utiliza la relación del campo esparcido en términos de la diádica de campo lejano $\overline{\overline{F}}$ [71], definida como

$$\vec{E}_{\text{far}}^s(\vec{r}) = E_o \frac{e^{ikr}}{r} \overline{\overline{F}}(\hat{k}^s, \hat{k}^i) \cdot \hat{e}_i. \quad (3.15)$$

\vec{E}_{far}^s es el campo esparcido en una región muy lejana desde el centro de la partícula al origen. Los vectores \hat{k}^s, \hat{k}^i son las direcciones de esparcimiento e incidente de la onda plana, respectivamente, y \hat{e}_i es la polarización de la onda plana. Escribiendo la diádica de campo lejano, $\overline{\overline{F}}$, en términos del operador de transición $\overline{\overline{T}}$, como

$$(\overline{\overline{1}} - \hat{k}^i \hat{k}^i) \cdot \overline{\overline{T}}(\vec{k}^i, \vec{k}^i) = 4\pi \overline{\overline{F}}(\hat{k}^i, \hat{k}^i), \quad (3.16)$$

y

$$(\overline{\overline{1}} - \hat{k}^r \hat{k}^r) \cdot \overline{\overline{T}}(\vec{k}^r, \vec{k}^i) = 4\pi \overline{\overline{F}}(\hat{k}^r, \hat{k}^i). \quad (3.17)$$

Las componentes del campo incidente y del campo lejano esparcido, son transversales, y esto nos da que \vec{E}^s y \vec{E}^i son perpendiculares a \vec{k}^s y \vec{k}^i , respectivamente, y $\overline{\overline{F}}(\vec{k}^s, \vec{k}^i)$ se debe relacionar con las dos componentes transversales del campo incidente con dos componentes transversales del campo lejano esparcido. En una referencia apropiada (ver figura 3.2), tenemos que estas cuatro componentes son las componentes de la llamada matriz de esparcimiento[66], que se escribe como,

$$\begin{pmatrix} E_{\text{far}\parallel}^s \\ E_{\text{far}\perp}^s \end{pmatrix} = \frac{e^{ikr}}{-ikr} \begin{bmatrix} S_2(\theta) & S_3(\theta) \\ S_4(\theta) & S_1(\theta) \end{bmatrix} \begin{pmatrix} E_i^{\parallel} \\ E_i^{\perp} \end{pmatrix}. \quad (3.18)$$

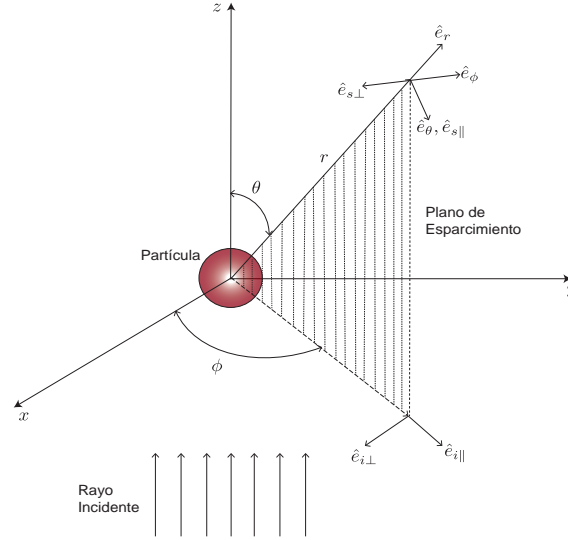


FIGURA 3.2: Plano de espacamiento de una partícula esférica.

Si las partículas son esféricas, $S_3(\theta) = S_4(\theta) = 0$, y finalmente se puede relacionar las ecuaciones (3.16) y (3.17) con estas aproximaciones de campo lejano en términos de la matriz de espacamiento. Por lo tanto, el campo espaciado hacia abajo y hacia arriba, se pueden escribir de la siguiente manera,

$$\begin{aligned}\vec{E}_+^s &= i \frac{E_o}{2} \rho \frac{(\bar{1} - \hat{k}^r \hat{k}^i)}{k_z^i} \cdot \bar{T}(\vec{k}^i, \vec{k}^i) \cdot \hat{e}_i d \\ &= -E_o \gamma \frac{kd}{\cos \theta_i} S(0) \hat{e}_i,\end{aligned}\quad (3.19)$$

y

$$\begin{aligned}\vec{E}_-^s &= i \frac{E_o}{2} \rho \frac{(\bar{1} - \hat{k}^r \hat{k}^i)}{k_z^i} \cdot \bar{T}(\vec{k}^r, \vec{k}^i) \cdot \hat{e}_i \frac{\sin k_z^i d}{k_z^i} = -E_o \gamma \frac{k}{\cos \theta_i} \frac{\sin k_z^i d}{k_z^i} \times \\ &\times [-(\cos \theta_i \hat{y} + \sin \theta_i \hat{z})(\cos \theta_i \hat{y} - \sin \theta_i \hat{z}) S_2(\pi - 2\theta_i) + \hat{x} \hat{x} S_1(\pi - 2\theta_i)] \cdot \hat{e}_i.\end{aligned}\quad (3.20)$$

El argumento de los términos S_1 y S_2 están en la dirección especular ($\theta = \pi - 2\theta_i$) y cuando estamos en el caso $\theta=0$, se tiene que $S_1(0)=S_2(0)=S(0)$, que es el elemento de amplitud de la matriz de espacamiento en dirección de incidencia. $\gamma = 3f/2x^3$, $x = ka$ es el parámetro de tamaño y f es la fracción de volumen. Aquí d es el espesor de la región promedio donde el centro de las esferas se localizan aleatoriamente. Se pueden considerar dos polarizaciones por separado del haz que sale. La polarización s (TE), donde $\hat{e}_i = \hat{a}_x$ y la p (TM) donde $\hat{e}_i = \cos \theta_i \hat{a}_y - \sin \theta_i \hat{a}_z$. Por lo tanto, al considerar las ecuaciones (3.13) y (3.14) con las ecuaciones (3.19) y (3.20), se obtiene que

$$\langle \vec{E}^s(\vec{r}) \rangle_+^{\text{slab}} = \vec{E}_+^s e^{i\vec{k}^i \cdot \vec{r}}; \quad z > d/2, \quad (3.21)$$

y

$$\langle \vec{E}^s(\vec{r}) \rangle_-^{\text{slab}} = \vec{E}_-^s e^{i\vec{k}^r \cdot \vec{r}}; \quad z < -d/2. \quad (3.22)$$

Considerando las amplitudes de las ecuaciones (3.19) y (3.20), y dividiendo los campos esparcidos por las amplitudes del campo incidente veces el ancho de la película d , se tiene que para la ecuación (3.19), el campo esparcido es

$$E_+^s = -E_o d \gamma \frac{k}{\cos \theta_i} S(0), \quad (3.23)$$

$$\frac{E_+^s}{E_o d} = -\gamma \frac{k}{\cos \theta_i} S(0), \quad (3.24)$$

y nombrando a $\alpha = E_+^s/E_o d$, se obtiene el coeficiente *single-scattering* de una película delgada que se propaga hacia abajo como

$$\alpha = -\gamma \frac{k}{\cos \theta_i} S(0). \quad (3.25)$$

Para la ecuación (3.20), se tiene el mismo procedimiento, pero ahora considerando la polarización s o p , recordando que la polarización está dada por \hat{e}_i , y realizando la aproximación $\sin k_z^i d \approx k_z^i d$ si d es lo suficientemente pequeño, se obtiene que

$$\frac{E_-^s}{E_o d} = -\gamma \frac{k}{\cos \theta_i} S_m(\pi - 2\theta_i), \quad (3.26)$$

y nombrando a $\beta = E_-^s/E_o d$, se obtiene el coeficiente *single-scattering* de una película delgada que se propaga hacia arriba como

$$\beta = -\gamma \frac{k}{\cos \theta_i} S_m(\pi - 2\theta_i), \quad (3.27)$$

donde $m=1, 2$ para la polarización s y para la polarización p respectivamente. Utilizando estos resultados, lo que se mostrará en la siguiente sección será el coeficiente de reflexión de una película coloidal.

3.2. Película coloidal

A continuación se presenta el desarrollo teórico que se realizó para obtener el coeficiente de reflexión y transmisión coherente de una película coloidal. La deducción de este modelo teórico, consiste en obtener el coeficiente de reflexión a partir de un conjunto semi-infinito de láminas delgadas de espesor d . Si cada lámina es muy delgada, es decir $k_z^i \ll 1$, por lo tanto cada lámina puede modelarse como una hoja 2D. De tal manera, que la película coloidal consiste en un conjunto de hojas 2D confinadas en un espesor h

separadas una distancia d y se extienden desde $z=0$ hacia abajo, como se muestra en la Fig. 3.3.

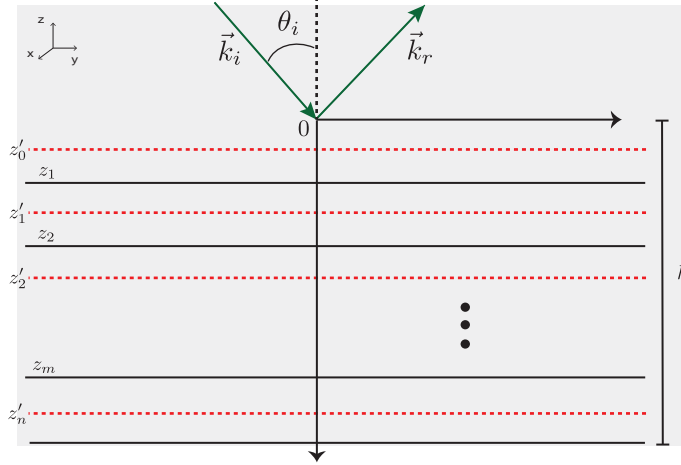


FIGURA 3.3: Modelo de una película coloidal de espesor h considerando una pila de hojas 2D. Los campos esparcidos son calculados en los planos punteados, situados en la mitad de los planos z .

En el sistema de la Fig. 3.3, los valores de los planos z y z' , son $z = nd$ y $z'_n = (n+1/2)d$, $n=1, 2, 3, \dots$, d es la distancia entre las hojas 2D y como se mencionó anteriormente se extienden hacia abajo de $z = 0$. Se obtendrá el campo eléctrico entre las hojas 2D, esto es, en la posición $z=z'_n = (n+1/2)d$. El campo microscópico en estos planos se define como $\vec{E}_n = \vec{E}(z = z'_n)$, de tal forma que el campo está definido por

$$\vec{E}_{\text{exc}}(z'_n) = [E_{\text{exc}}^+(z'_n)\hat{e}_i + E_{\text{exc}}^-(z'_n)\hat{e}_r] e^{i(\vec{k}_{\perp}^i \cdot \vec{r}_{\perp})}, \quad (3.28)$$

donde $\vec{r}_{\perp} = x\hat{a}_x + y\hat{a}_y$ y $\vec{k}_{\perp} = k_x\hat{a}_x + k_y\hat{a}_y$, se obtiene que el campo excitado es

$$\vec{E}_{\text{exc}}(z'_n) = [E_{\text{exc}}^+(z'_n)\hat{e}_i + E_{\text{exc}}^-(z'_n)\hat{e}_r] e^{i(k_x x + k_y y)}, \quad (3.29)$$

siendo E_{exc}^+ y E_{exc}^- funciones escalares que dan las amplitudes y la dependencia en z de la fase propagándose hacia abajo y hacia arriba. Primero se presentará el campo que se propaga hacia arriba, y se obtendrá a partir de analizar la primera película, teniendo que

$$E_{\text{exc}}^+(z'_1) = E_0 e^{ik_z^i z'_1} + [\alpha d E_{\text{exc}}^+(z'_0) + \beta d E_{\text{exc}}^-(z'_1)] e^{ik_z^i (z'_1 - z_1)}, \quad (3.30)$$

donde d es el ancho de las películas, k_z^i es la componente z del vector de onda incidente, por lo que la fase $e^{ik_z^i (z'_1 - z_1)}$ es debida a la transmisión del campo en dicha película. Luego, el campo en la segunda película es,

$$E_{\text{exc}}^+(z'_2) = E_0 e^{ik_z^i z'_2} + [\alpha d E_{\text{exc}}^+(z'_1) + \beta d E_{\text{exc}}^-(z'_2)] e^{ik_z^i (z'_2 - z_2)}, \quad (3.31)$$

por lo tanto, la amplitud de la componente z del campo propagándose hacia arriba es,

$$E_{\text{exc}}^+(z'_n) = E_o e^{ik_z^i z'_n} + \sum_{m=1}^n [\alpha d E_{\text{exc}}^+(z'_{m-1}) + \beta d E_{\text{exc}}^-(z'_m)] e^{ik_z^i (z'_n - z_m)}, \quad (3.32)$$

donde α y β están definidas en las ecuaciones (3.25) y (3.27) respectivamente. Recordemos que $z'_n = (n + 1/2)d$ y $z_m = md$. El plano z' es donde el campo es calculado y el subíndice m indica los planos de esparcimiento. La amplitud del campo eléctrico que se propaga hacia abajo es la suma de las amplitudes del campo eléctrico incidente, más los campos excitados que se propagan hacia adelante y hacia atrás.

Para obtener la amplitud de campo propagándose hacia arriba, se debe considerar la primer película, obteniendo

$$E_{\text{exc}}^-(z'_1) = [\alpha d E_{\text{exc}}^-(z'_3) + \beta d E_{\text{exc}}^+(z'_2)] e^{-ik_z^i (z'_1 - z_3)}. \quad (3.33)$$

Para la siguiente película,

$$E_{\text{exc}}^-(z'_2) = [\alpha d E_{\text{exc}}^-(z'_4) + \beta d E_{\text{exc}}^+(z'_3)] e^{-ik_z^i (z'_2 - z_4)}, \quad (3.34)$$

por lo tanto la amplitud del campo que se propaga hacia la arriba es

$$E_{\text{exc}}^-(z'_n) = \sum_{m=n+1}^h [\alpha d E_{\text{exc}}^-(z'_{m+1}) + \beta d E_{\text{exc}}^+(z'_m)] e^{-ik_z^i (z'_n - z_{m+1})}. \quad (3.35)$$

Las fases, $e^{ik_z^i (z'_n - z_m)}$ en la ecuación (3.32) y $e^{-ik_z^i (z'_n - z_{m+1})}$ en la ecuación (3.35) toman en cuenta el retardo en fase de las ondas coherentes esparcidas ya que viajan del m -ésimo [en la ecuación (3.32)] y m -ésimo+1 [en la ecuación (3.35)] planos coloidales del n -ésimo plano de observación, respectivamente. Considerando que los campos coherentemente-esparcidos que son sumadas en la ecuación (3.32) viajan hacia abajo ($m \leq n$) y en la ecuación (3.35) todos están viajando hacia arriba ($m > n$). Debido a que el campo incidente solo viaja hacia abajo, solo aparece en la ecuación (3.32). Se puede resolver para las amplitudes E_{exc}^+ y E_{exc}^- en los planos $z = z'_m$ de las ecuaciones (3.32) y (3.35). Sin embargo, la separación entre los planos de esparcimiento d es una construcción matemática que se usa para escribir las ecuaciones. Esto introduce una periodicidad en el sistema que en principio físicamente no está presente en el sistema real, pero que nos ayuda a desarrollar nuestro modelo matemático. Utilizando esta aproximación y asumiendo partículas puntuales de Mie, se puede tomar el límite $d \rightarrow 0$ (el límite continuo), haciendo que las expresiones sean independientes de d .

El límite $d \rightarrow 0$, nos lleva a las siguientes ecuaciones integrales

$$E_{\text{exc}}^+(z) = E_o e^{ik_z^i z} + \int_0^z [\alpha E_{\text{exc}}^+(z') + \beta E_{\text{exc}}^-(z')] e^{ik_z^i(z-z')} dz', \quad (3.36)$$

$$E_{\text{exc}}^-(z) = \int_z^h [\beta E_{\text{exc}}^+(z') + \alpha E_{\text{exc}}^-(z')] e^{-ik_z^i(z-z')} dz'. \quad (3.37)$$

Nótese que al tomar el límite $d \rightarrow 0$, d pasa a ser la diferencial de z (dz') y las variables discretas z'_m y z'_n pasan a ser variables continuas de z' y z .

Para dar solución a este sistema de ecuaciones integrales acopladas descritas por las ecuaciones (3.36) y (3.37), los campos excitados se consideran con amplitudes $E_{\text{exc}}^+(z)$ y $E_{\text{exc}}^-(z)$, ambas compuestas por ondas que viajan hacia abajo (aumenta z) y hacia arriba (disminuye z) con una propagación efectiva constante con componente z descrita por k_z^{ef} . Para dar solución al problema, se propone el siguiente *ansatz*

$$E_{\text{exc}}^+(z) = E_o a e^{-ik_z^{\text{ef}} z} + E_o b e^{ik_z^{\text{ef}} z}. \quad (3.38)$$

$$E_{\text{exc}}^-(z) = E_o c e^{-ik_z^{\text{ef}} z} + E_o d e^{ik_z^{\text{ef}} z}. \quad (3.39)$$

Además las expresiones necesitan satisfacer condiciones de contorno, siendo la primera condición,

$$E_{\text{exc}}^+(z=0) = E_o a + E_o b = E_o, \quad (3.40)$$

obteniendo que

$$a + b = 1, \quad (3.41)$$

y la segunda condición de contorno dada por

$$E_{\text{exc}}^-(z=h) = E_o c e^{-ik_z^{\text{ef}} h} + E_o d e^{ik_z^{\text{ef}} h} = 0, \quad (3.42)$$

de tal manera que

$$d = -c e^{-2ik_z^{\text{ef}} h}. \quad (3.43)$$

Sustituyendo las ecuaciones (3.41) y (3.43) en el *ansatz*, se calculan las integrales de las ecuaciones (3.36) y (3.37). Para dar solución a la ecuación (3.36), se tiene que

$$\begin{aligned} E_{\text{exc}}^+(z) &= E^i(z) + \int_0^z \left[\alpha \left(E_o a e^{-ik_z^{\text{ef}} z'} + E_o (1-a) e^{ik_z^{\text{ef}} z'} \right) \right] e^{ik_z^i(z-z')} dz' + \\ &+ \int_0^z \left[\beta \left(E_o c e^{-ik_z^{\text{ef}} z'} - E_o c e^{-2ik_z^{\text{ef}} h} e^{ik_z^{\text{ef}} z'} \right) \right] e^{ik_z^i(z-z')} dz', \end{aligned} \quad (3.44)$$

y resolviendo las integrales, se obtiene que el campo excitado propagándose hacia abajo es

$$E_{\text{exc}}^+(z) = E^i(z) - a\alpha E_o \frac{e^{ik_z^i z}}{i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i)} \left[e^{-i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i)z} - 1 \right] + \alpha E_o \frac{e^{ik_z^i z}}{i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)} \left[e^{i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)z} - 1 \right] - a\alpha E_o \frac{e^{ik_z^i z}}{i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)} \left[e^{i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)z} - 1 \right] - \frac{E_o \beta c}{i} \left[\frac{e^{-ik_z^{\text{ef}} z} - e^{ik_z^i z}}{(k_z^{\text{ef}} + k_z^i)} + \frac{e^{-2ik_z^{\text{ef}} h} [e^{ik_z^{\text{ef}} z} - e^{ik_z^i z}]}{(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)} \right], \quad (3.45)$$

reagrupando términos

$$E_{\text{exc}}^+(z) = E^i(z) - \frac{a\alpha E_o}{i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i)} \left[e^{-ik_z^{\text{ef}} z} - e^{ik_z^i z} \right] + \frac{\alpha E_o}{i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)} \left[e^{ik_z^{\text{ef}} z} - e^{ik_z^i z} \right] - \frac{a\alpha E_o}{i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)} \left[e^{ik_z^{\text{ef}} z} - e^{ik_z^i z} \right] - \frac{E_o \beta c}{i} \left[\frac{e^{-ik_z^{\text{ef}} z} - e^{ik_z^i z}}{(k_z^{\text{ef}} + k_z^i)} + \frac{e^{-2ik_z^{\text{ef}} h} [e^{ik_z^{\text{ef}} z} - e^{ik_z^i z}]}{(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)} \right], \quad (3.46)$$

y

$$E_{\text{exc}}^+(z) = E^i(z) - \frac{E_o e^{-ik_z^{\text{ef}} z}}{i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i)} [a\alpha + c\beta] + E_o e^{ik_z^i z} \left[\frac{a\alpha}{i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i)} - \frac{\alpha}{i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)} + \frac{a\alpha}{i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)} + \frac{c\beta}{i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i)} + \frac{c\beta e^{-2ik_z^{\text{ef}} h}}{i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)} \right] + \frac{E_o e^{ik_z^{\text{ef}} z}}{i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)} \left[\alpha - a\alpha - c\beta e^{-2ik_z^{\text{ef}} h} \right]. \quad (3.47)$$

Haciendo uso del teorema de Ewald-Oseen[75, 76] en esta última ecuación, se obtienen dos ecuaciones

$$E_i^+(z) = -a\alpha E_o e^{ik_z^i z} \left[\frac{1}{i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i)} + \frac{1}{i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)} \right] - c\beta E_o e^{ik_z^i z} \left[\frac{1}{i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i)} + \frac{e^{-2ik_z^{\text{ef}} h}}{i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)} \right] + \alpha E_o \frac{e^{ik_z^i z}}{i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)}, \quad (3.48)$$

y

$$E_{\text{exc}}^+(z) = -\frac{E_o e^{-ik_z^{\text{ef}} z}}{i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i)} (a\alpha + c\beta) + \frac{E_o e^{ik_z^{\text{ef}} z}}{i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)} \left[\alpha(1 - a) - c\beta e^{-2ik_z^{\text{ef}} h} \right]. \quad (3.49)$$

Usando el mismo procedimiento para la otra amplitud del campo que viaja hacia arriba,

$$E_{\text{exc}}^-(z) = \int_z^h \left[\beta a E_o e^{-ik_z^{\text{ef}} z'} + \beta b E_o e^{ik_z^{\text{ef}} z'} \right] e^{-ik_z^i(z-z')} dz' + \int_z^h \left[\alpha c E_o e^{-ik_z^{\text{ef}} z'} + \alpha d E_o e^{ik_z^{\text{ef}} z'} \right] e^{-ik_z^i(z-z')} dz', \quad (3.50)$$

separando los términos, tenemos las siguientes integrales

$$E_{\text{exc}}^-(z) = \beta a E_o e^{-ik_z^i z} \int_z^h \left[e^{-i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i) z'} \right] dz' - \beta a E_o e^{-ik_z^i z} \int_z^h \left[e^{i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i) z'} \right] dz' + \beta E_o e^{-ik_z^i z} \int_z^h \left[e^{i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i) z'} \right] dz' + \alpha c E_o e^{-ik_z^i z} \int_z^h \left[e^{-i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i) z'} \right] dz' - \alpha c E_o e^{-2ik_z^{\text{ef}} h} e^{-ik_z^i z} \int_z^h \left[e^{i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i) z'} \right] dz', \quad (3.51)$$

y realizando estas integrales,

$$E_{\text{exc}}^-(z) = \frac{\beta a E_o e^{-ik_z^i z}}{-i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)} \left[e^{-i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)h} - e^{-i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)z} \right] - \frac{\beta a E_o e^{-ik_z^i z}}{i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i)} \left[e^{i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i)h} - e^{i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i)z} \right] + \frac{\beta E_o e^{-ik_z^i z}}{i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i)} \left[e^{i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i)h} - e^{i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i)z} \right] - \frac{c\alpha E_o e^{-ik_z^i z}}{i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)} \left[e^{-i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)h} - e^{-i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)z} \right] - \frac{c\alpha E_o e^{-2ik_z^{\text{ef}} h} e^{-ik_z^i z}}{i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i)} \left[e^{i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i)h} - e^{i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i)z} \right], \quad (3.52)$$

se obtiene que el campo excitado hacia arriba es

$$E_{\text{exc}}^-(z) = -\frac{E_o}{i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)} \left[e^{-i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)h} e^{-ik_z^i z} - e^{-ik_z^{\text{ef}} z} \right] (a\beta + c\alpha) + \frac{E_o \beta (1-a)}{i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i)} \left[e^{i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i)h} e^{-ik_z^i z} - e^{ik_z^{\text{ef}} z} \right] - \frac{E_o c\alpha}{i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i)} \left[e^{-i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)h} e^{-ik_z^i z} - e^{-2ik_z^{\text{ef}} h} e^{ik_z^{\text{ef}} z} \right]. \quad (3.53)$$

De nuevo se ocupa el teorema de Ewald-Oseen [$E_i^-(z) = 0$]:

$$E_i^-(z) = \frac{E_o}{i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)} \left[e^{-i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)h} e^{-ik_z^i z} \right] (a\beta + c\alpha) - \frac{E_o (1-a)\beta}{i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i)} \left[e^{i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i)h} e^{-ik_z^i z} \right] + \frac{E_o c\alpha}{i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i)} \left[e^{-i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)h} e^{-ik_z^i z} \right], \quad (3.54)$$

y

$$E_i^-(z) = \frac{E_o a \beta e^{-ik_z^i z}}{i} \left[\frac{e^{-i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)h}}{(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)} + \frac{e^{i(k_z^i + k_z^{\text{ef}})h}}{(k_z^{\text{ef}} + k_z^i)} \right] + \frac{E_o c \alpha e^{-i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)h} e^{-ik_z^i z}}{i} \left[\frac{1}{(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)} + \frac{1}{(k_z^{\text{ef}} + k_z^i)} \right] - \frac{E_o \beta e^{i(k_z^i + k_z^{\text{ef}})h} e^{-ik_z^i z}}{i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i)}. \quad (3.55)$$

El campo que se propaga hacia arriba es

$$E^-(z) = \frac{E_o e^{-ik_z^{\text{ef}} z}}{i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)} (a\beta + c\alpha) - \frac{E_o e^{ik_z^{\text{ef}} z}}{i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i)} \left[\beta(1+a) - c\alpha e^{-2ik_z^{\text{ef}} h} \right]. \quad (3.56)$$

Para obtener el valor de a , se considera la ecuación (3.38), asumiendo que $b = 1 - a$, tenemos que

$$E_{\text{exc}}^+(z) = E_o a (e^{-ik_z^{\text{ef}} z} - e^{ik_z^{\text{ef}} z}) + E_o e^{ik_z^{\text{ef}} z}, \quad (3.57)$$

y sustituyendo la ecuación (3.57) en la ecuación (3.49) se escribe que,

$$a e^{-ik_z^{\text{ef}} z} + (1-a) e^{ik_z^{\text{ef}} z} = -\frac{e^{-ik_z^{\text{ef}} z}}{i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i)} (a\alpha + c\beta) + \frac{e^{ik_z^{\text{ef}} z}}{i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)} \left[\alpha(1-a) - c\beta e^{-2ik_z^{\text{ef}} h} \right]. \quad (3.58)$$

Esta última expresión debe satisfacer dos ecuaciones, una para la onda propagándose hacia abajo y la otra propagándose hacia arriba, y de esta manera se obtienen dos ecuaciones a partir de la ecuación (3.58),

$$a e^{-ik_z^{\text{ef}} z} = -\frac{(a\alpha + c\beta) e^{-ik_z^{\text{ef}} z}}{i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i)}, \quad (3.59)$$

y

$$(1-a) e^{ik_z^{\text{ef}} z} = \frac{e^{ik_z^{\text{ef}} z}}{i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)} \left[\alpha(1-a) - c\beta e^{-2ik_z^{\text{ef}} h} \right]. \quad (3.60)$$

Usando la ecuación (3.59)

$$a = -\frac{(a\alpha + c\beta)}{i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i)}, \quad (3.61)$$

luego

$$a i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i) = -(a\alpha + c\beta), \quad (3.62)$$

y factorizando a ,

$$a [i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i) + \alpha] = -c\beta, \quad (3.63)$$

obtenemos,

$$a = \frac{-c\beta}{[i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i) + \alpha]}. \quad (3.64)$$

En la ecuación (3.64) aparece un resultado del análisis realizado a partir de la Fig. 3.3 que corresponde a una película no confinada de espesor h , obteniendo de este análisis el

coeficiente de reflexión de un semi-espacio[9] descrito por,

$$r_{\text{hs}} = \frac{-\beta}{[i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i) + \alpha]}. \quad (3.65)$$

Sustituyendo la ecuación (3.65) en la ecuación (3.64), se obtiene que

$$a = r_{\text{hs}}c. \quad (3.66)$$

Considerando la ecuación (3.60), escribimos que

$$(1 - a) = \frac{1}{i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)} [\alpha(1 - a) - c\beta e^{-2ik_z^{\text{ef}}h}], \quad (3.67)$$

despejando términos, tenemos

$$(1 - a)i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i) = [\alpha(1 - a) - c\beta e^{-2ik_z^{\text{ef}}h}], \quad (3.68)$$

siguiendo con el álgebra

$$(1 - a)[i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i) - \alpha] = -c\beta e^{-2ik_z^{\text{ef}}h}, \quad (3.69)$$

despejando $(1 - a)$, escribimos que

$$(1 - a) = -ce^{-2ik_z^{\text{ef}}h} \frac{\beta}{i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i) - \alpha}, \quad (3.70)$$

utilizando la ecuación (3.65), obtenemos

$$(1 - a) = -ce^{-2ik_z^{\text{ef}}h} \frac{1}{r_{\text{hs}}}, \quad (3.71)$$

finalmente para obtener el valor de c se tiene que,

$$c = r_{\text{hs}}(a - 1)e^{2ik_z^{\text{ef}}h}, \quad (3.72)$$

y sustituyendo la ecuación (3.64) en la ecuación (3.72), se encuentra que

$$c = r_{\text{hs}}(r_{\text{hs}}c - 1)e^{2ik_z^{\text{ef}}h}, \quad (3.73)$$

haciendo álgebra

$$c[1 - r_{\text{hs}}^2 e^{2ik_z^{\text{ef}}h}] = -r_{\text{hs}}e^{2ik_z^{\text{ef}}h}, \quad (3.74)$$

por último, el valor de c es

$$c = \frac{-r_{\text{hs}}e^{2ik_z^{\text{ef}}h}}{1 - r_{\text{hs}}^2 e^{2ik_z^{\text{ef}}h}}, \quad (3.75)$$

de esta forma se escribe el valor de a utilizando este último resultado como

$$a = \frac{-r_{\text{hs}}^2 e^{2ik_z^{\text{ef}}h}}{1 - r_{\text{hs}}^2 e^{2ik_z^{\text{ef}}h}}. \quad (3.76)$$

Con estos valores se puede escribir el coeficiente de reflexión y transmisión de una película delgada no confinada, r_{ff} y t_{ff} , respectivamente. Usando los valores de a y c , teniendo en cuenta que $E^-(z=0) = E_o r_{\text{ff}}$, y $E^-(z=0) = E_o c - c E_o e^{-2ik_z^{\text{ef}}h}$, obtenemos que,

$$c(1 - e^{-2ik_z^{\text{ef}}h}) = r_{\text{ff}}, \quad (3.77)$$

sustituyendo valores, escribimos que

$$r_{\text{ff}} = \left(\frac{-r_{\text{hs}} e^{2ik_z^{\text{ef}}h}}{1 - r_{\text{hs}}^2 e^{2ik_z^{\text{ef}}h}} \right) (1 - e^{-2ik_z^{\text{ef}}h}). \quad (3.78)$$

Por último, el coeficiente de reflexión para una película coloidal no confinada es

$$r_{\text{ff}} = \frac{r_{\text{hs}}(1 - e^{2ik_z^{\text{ef}}h})}{1 - r_{\text{hs}}^2 e^{2ik_z^{\text{ef}}h}}. \quad (3.79)$$

Para obtener el coeficiente de transmisión debemos considerar que $E^+(z=h) = E_o t_{\text{ff}}$, y usando que $E^+(z=h) = a E_o e^{-ik_z^{\text{ef}}h} + (1-a)e^{ik_z^{\text{ef}}h}$, siendo que

$$E_o t_{\text{ff}} = a E_o e^{-ik_z^{\text{ef}}h} + (1-a)E_o e^{ik_z^{\text{ef}}h}, \quad (3.80)$$

luego escribimos que el coeficiente de transmisión es,

$$t_{\text{ff}} = a \left[e^{-ik_z^{\text{ef}}h} - e^{ik_z^{\text{ef}}h} \right] + e^{ik_z^{\text{ef}}h}, \quad (3.81)$$

y sustituyendo el valor de a en la ecuación anterior, tenemos que

$$t_{\text{ff}} = \left[\frac{-r_{\text{hs}}^2 e^{2ik_z^{\text{ef}}h}}{1 - r_{\text{hs}}^2 e^{2ik_z^{\text{ef}}h}} \right] \left[e^{-ik_z^{\text{ef}}h} - e^{ik_z^{\text{ef}}h} \right] + e^{ik_z^{\text{ef}}h}. \quad (3.82)$$

Reescribiendo el coeficiente de transmisión como

$$t_{\text{ff}} = \left[\frac{-r_{\text{hs}}^2 e^{2ik_z^{\text{ef}}h} (1 - e^{2ik_z^{\text{ef}}h}) + e^{ik_z^{\text{ef}}h} (1 - r_{\text{hs}}^2 e^{2ik_z^{\text{ef}}h})}{(1 - r_{\text{hs}}^2 e^{2ik_z^{\text{ef}}h})} \right]. \quad (3.83)$$

Por lo tanto, el coeficiente de transmisión de una película coloidal no confinada es

$$t_{\text{ff}} = \frac{(1 - r_{\text{hs}}^2) e^{ik_z^{\text{ef}}h}}{1 - r_{\text{hs}}^2 e^{2ik_z^{\text{ef}}h}}. \quad (3.84)$$

Siendo las ecuaciones (3.79) y (3.84) las expresiones para una película coloidal en una configuración llamada *free-standing* o *free-film*. En la siguiente sección se presentará el sistema físico completo, que corresponde a una película coloidal confinada. Pero antes, se analizará el cálculo de la relación de dispersión, ya que es un valor que aún no se ha especificado y que se obtiene de las ecuaciones anteriormente presentadas.

3.2.1. Cálculo para obtener la relación de dispersión

Para obtener el valor de la relación de dispersión se necesita considerar el campo que se propaga hacia arriba $[E^-(z)]$ y de igual manera se puede obtener ese mismo resultado usando el campo propagándose hacia abajo $[E^+(z)]$ obteniendo así un sistema auto-consistente. Considerando la ecuación (3.39), y usando el resultado $d = -ce^{-2ik_z^{\text{ef}}h}$, el campo

$$E^-(z) = E_0 c \left[e^{-ik_z^{\text{ef}}z} - e^{ik_z^{\text{ef}}z} e^{-2ik_z^{\text{ef}}h} \right], \quad (3.85)$$

y calculando la ecuación (3.85) con la ecuación (3.56)

$$E_0 c \left[e^{-ik_z^{\text{ef}}z} - e^{ik_z^{\text{ef}}z} e^{-2ik_z^{\text{ef}}h} \right] = \frac{E_0 e^{-ik_z^{\text{ef}}z}}{i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)} (a\beta + c\alpha) - \frac{E_0 e^{ik_z^{\text{ef}}z}}{i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i)} \left[\beta(1 - a) - c\alpha e^{-2ik_z^{\text{ef}}h} \right]. \quad (3.86)$$

Una vez más se necesita separar esta ecuación en dos, y el resultado es

$$E_0 c e^{-ik_z^{\text{ef}}z} = \frac{E_0 e^{-ik_z^{\text{ef}}z}}{i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)} (a\beta + c\alpha), \quad (3.87)$$

y

$$E_0 c e^{ik_z^{\text{ef}}z} e^{-2ik_z^{\text{ef}}h} = \frac{E_0 e^{ik_z^{\text{ef}}z}}{i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i)} \left[\beta(1 - a) - c\alpha e^{-2ik_z^{\text{ef}}h} \right]. \quad (3.88)$$

Usando la ecuación (3.87), se tiene que el valor de c es

$$c = \frac{a\beta + c\alpha}{i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)}, \quad (3.89)$$

agrupando términos

$$c[i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i) - \alpha] = a\beta, \quad (3.90)$$

y despejando c , tenemos

$$c = \frac{a\beta}{i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i) - \alpha}, \quad (3.91)$$

y aquí aparece el otro resultado del semi-espacio escrito por

$$r_{\text{hs}} = \frac{i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i) - \alpha}{\beta}, \quad (3.92)$$

y usando la ecuación (3.92), se obtiene el valor de a en términos de c , como

$$a = r_{\text{hs}}c. \quad (3.93)$$

Este resultado se obtiene de igual forma considerando la $E^+(z)$. Ahora usando la ecuación (3.88),

$$ce^{-2ik_z^{\text{ef}}h} = \frac{\beta(1-a) - c\alpha e^{-2ik_z^{\text{ef}}h}}{i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i)}, \quad (3.94)$$

agrupando todos los términos

$$ce^{-2ik_z^{\text{ef}}h} [i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i) + \alpha] = (1-a)\beta, \quad (3.95)$$

luego

$$ce^{-2ik_z^{\text{ef}}h} = \frac{(1-a)\beta}{[i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i) + \alpha]}, \quad (3.96)$$

y considerando la ecuación (3.65)

$$ce^{-2ik_z^{\text{ef}}h} = -(1-a)r_{\text{hs}}, \quad (3.97)$$

y sustituyendo la ecuación (3.93),

$$c [e^{-2ik_z^{\text{ef}}h} - r_{\text{hs}}^2] = -r_{\text{hs}}, \quad (3.98)$$

por último, el valor de c es

$$c = \frac{-r_{\text{hs}}e^{2ik_z^{\text{ef}}h}}{[1 - r_{\text{hs}}^2 e^{-2ik_z^{\text{ef}}h}]}. \quad (3.99)$$

Siendo el mismo resultado obtenido anteriormente. Por lo tanto, concluimos que el sistema es auto-consistente, y se obtendrán los mismos resultados para la reflexión y transmisión de una película coloidal.

Ahora usando la ecuación (3.55), para obtener la relación de dispersión, considerando que $E_i^-(z) = 0$, tenemos

$$\begin{aligned} 0 = & \frac{E_o a \beta e^{-ik_z^i z}}{i} \left[\frac{e^{-i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)h}}{(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)} + \frac{e^{i(k_z^i + k_z^{\text{ef}})h}}{(k_z^{\text{ef}} + k_z^i)} \right] + \\ & + \frac{E_o c \alpha e^{-i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)h} e^{-ik_z^i z}}{i} \left[\frac{1}{(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)} + \frac{1}{(k_z^{\text{ef}} + k_z^i)} \right] - \frac{E_o \beta e^{i(k_z^i + k_z^{\text{ef}})h} e^{-ik_z^i z}}{i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i)}, \end{aligned} \quad (3.100)$$

podemos eliminar todas las expresiones $e^{-ik_z^i z}$ y $e^{ik_z^i h}$,

$$0 = a\beta \left[\frac{e^{-ik_z^{\text{ef}}h}}{(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)} + \frac{e^{ik_z^{\text{ef}}h}}{(k_z^{\text{ef}} + k_z^i)} \right] + c\alpha e^{-ik_z^{\text{ef}}h} \left[\frac{1}{(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)} + \frac{1}{(k_z^{\text{ef}} + k_z^i)} \right] - \frac{\beta e^{ik_z^{\text{ef}}h}}{(k_z^{\text{ef}} + k_z^i)}, \quad (3.101)$$

luego, sustituyendo el valor de a [ecuación (3.93)] y c [ecuación (3.99)], se puede escribir que

$$0 = \frac{-\beta r_{\text{hs}}^2 e^{2ik_z^{\text{ef}}h}}{(1 - r_{\text{hs}}^2 e^{2ik_z^{\text{ef}}h})} \left[(k_z^{\text{ef}} + k_z^i) + (k_z^{\text{ef}} - k_z^i) e^{2ik_z^{\text{ef}}h} \right] - \frac{\alpha r_{\text{hs}} e^{2ik_z^{\text{ef}}h}}{(1 - r_{\text{hs}}^2 e^{2ik_z^{\text{ef}}h})} \left[(k_z^{\text{ef}} + k_z^i) + (k_z^{\text{ef}} - k_z^i) \right] - \beta e^{2ik_z^{\text{ef}}h} (k_z^{\text{ef}} - k_z^i), \quad (3.102)$$

de tal manera que se cancelan todos los términos de $e^{2ik_z^{\text{ef}}h}$ que están fuera de los paréntesis, y dividiendo todas las expresiones por r_{hs} ,

$$0 = -\beta r_{\text{hs}} \left[(k_z^{\text{ef}} + k_z^i) + (k_z^{\text{ef}} - k_z^i) e^{2ik_z^{\text{ef}}h} \right] - 2\alpha k_z^{\text{ef}} - \frac{\beta}{r_{\text{hs}}} (k_z^{\text{ef}} - k_z^i) (1 - r_{\text{hs}}^2 e^{2ik_z^{\text{ef}}h}), \quad (3.103)$$

por último los términos que tienen $e^{2ik_z^{\text{ef}}h}$ se cancelan

$$0 = -\beta r_{\text{hs}} (k_z^{\text{ef}} + k_z^i) - 2\alpha r_{\text{hs}} k_z^{\text{ef}} - \frac{\beta}{r_{\text{hs}}} (k_z^{\text{ef}} - k_z^i). \quad (3.104)$$

Ahora sustituyendo el valor de r_{hs} , definido por la ecuación (3.65), se obtiene la siguiente expresión

$$0 = \frac{\beta^2}{[i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i) + \alpha]} (k_z^{\text{ef}} + k_z^i) - 2\alpha k_z^{\text{ef}} + (k_z^{\text{ef}} - k_z^i) [i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i) + \alpha], \quad (3.105)$$

ahora

$$0 = \beta^2 (k_z^{\text{ef}} + k_z^i) - 2\alpha k_z^{\text{ef}} [i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i) + \alpha] + (k_z^{\text{ef}} - k_z^i) [i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i) + \alpha]^2, \quad (3.106)$$

separando todos los términos de k_z^{ef} , se tiene que

$$\beta^2 k_z^{\text{ef}} + \beta^2 k_z^i - 2i\alpha k_z^{\text{ef}2} - 2i\alpha k_z^{\text{ef}} k_z^i - 2\alpha^2 k_z^{\text{ef}} + (k_z^{\text{ef}} - k_z^i) [i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i) + \alpha]^2 = 0, \quad (3.107)$$

desarrollando el cuadrado,

$$0 = \beta^2 k_z^{\text{ef}} + \beta^2 k_z^i - 2i\alpha k_z^{\text{ef}2} - 2i\alpha k_z^{\text{ef}} k_z^i - 2\alpha^2 k_z^{\text{ef}} + (k_z^{\text{ef}} - k_z^i) \left[-(k_z^{\text{ef}2} + 2k_z^{\text{ef}} k_z^i + k_z^{i2}) + \alpha^2 + 2i\alpha (k_z^{\text{ef}} + k_z^i) \right]. \quad (3.108)$$

Continuando con el álgebra

$$\begin{aligned}
 0 = & \beta^2 k_z^{\text{ef}} + \beta^2 k_z^i - 2i\alpha k_z^{\text{ef}2} - 2i\alpha k_z^{\text{ef}} k_z^i - 2\alpha^2 k_z^{\text{ef}} + \\
 & + k_z^{\text{ef}} \left[-(k_z^{\text{ef}2} + 2k_z^{\text{ef}} k_z^i + k_z^{i2}) + \alpha^2 + 2i\alpha(k_z^{\text{ef}} + k_z^i) \right] - \\
 & - k_z^i \left[-(k_z^{\text{ef}2} + 2k_z^{\text{ef}} k_z^i + k_z^{i2}) + \alpha^2 + 2i\alpha(k_z^{\text{ef}} + k_z^i) \right], \quad (3.109)
 \end{aligned}$$

y eliminando términos tenemos que

$$\begin{aligned}
 0 = & \beta^2 k_z^{\text{ef}} + \beta^2 k_z^i - 2i\alpha k_z^{\text{ef}2} - 2i\alpha k_z^{\text{ef}} k_z^i - 2\alpha^2 k_z^{\text{ef}} - k_z^{\text{ef}3} - 2k_z^{\text{ef}2} k_z^i - \\
 & - k_z^{\text{ef}} k_z^{i2} + \alpha^2 k_z^{\text{ef}} + 2i\alpha k_z^{\text{ef}2} + 2i\alpha k_z^i k_z^{\text{ef}} + k_z^{\text{ef}2} k_z^i + 2k_z^{\text{ef}} k_z^{i2} + k_z^{i3} - \alpha^2 k_z^i - 2i\alpha k_z^{\text{ef}} k_z^i - 2i\alpha k_z^{i2}, \quad (3.110)
 \end{aligned}$$

agrupando los términos, finalmente se llega a

$$\begin{aligned}
 0 = & \beta^2 k_z^{\text{ef}} + \beta^2 k_z^i - 2\alpha^2 k_z^{\text{ef}} - k_z^{\text{ef}3} - k_z^{\text{ef}2} k_z^i + \\
 & + \alpha^2 k_z^{\text{ef}} + k_z^{\text{ef}} k_z^{i2} + k_z^{i3} - \alpha^2 k_z^i - 2i\alpha k_z^{\text{ef}} k_z^i - 2i\alpha k_z^{i2}, \quad (3.111)
 \end{aligned}$$

y

$$k_z^{\text{ef}3} + k_z^{\text{ef}2} k_z^i - k_z^{\text{ef}}(\beta^2 - \alpha^2 + k_z^{i2} - 2i\alpha k_z^i) - \beta^2 k_z^i + \alpha^2 k_z^i + 2i\alpha k_z^{i2} - k_z^{i3} = 0. \quad (3.112)$$

Resolviendo la ecuación, se obtiene que una raíz es $k_z^{\text{ef}} = -k_z^i$, pero esta solución no es físicamente posible, y las otras dos raíces, son la relación de dispersión

$$k_z^{\text{ef}} = \sqrt{(k_z^i)^2 - 2i\alpha k_z^i - \alpha^2 + \beta^2}. \quad (3.113)$$

Para comprobar la auto-consistencia de las ecuaciones, ahora usamos la ecuación (3.48), considerando que $E_i^+(z) = E_o e^{ik_z^i z}$, tenemos que

$$\begin{aligned}
 E_o e^{ik_z^i z} = & -E_o a \alpha e^{ik_z^i z} \left[\frac{1}{i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i)} + \frac{1}{i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)} \right] + \frac{E_o \alpha e^{ik_z^i z}}{i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)} - \\
 & - c \beta E_o e^{ik_z^i z} \left[\frac{1}{i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i)} + \frac{e^{-2ik_z^{\text{ef}} h}}{i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)} \right], \quad (3.114)
 \end{aligned}$$

multiplicando por $i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)$,

$$i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i) = -a\alpha \left[\frac{k_z^{\text{ef}} - k_z^i}{k_z^{\text{ef}} + k_z^i} + 1 \right] + \alpha - c\beta \left[\frac{k_z^{\text{ef}} - k_z^i}{k_z^{\text{ef}} + k_z^i} + e^{-2ik_z^{\text{ef}} h} \right], \quad (3.115)$$

realizando el álgebra

$$i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i) = (-a\alpha - \beta c) \left[\frac{k_z^{\text{ef}} - k_z^i}{k_z^{\text{ef}} + k_z^i} \right] - a\alpha - c\beta e^{-2ik_z^{\text{ef}} h} + \alpha. \quad (3.116)$$

Sustituyendo el valor de a [ecuación (3.93)] y c [ecuación (3.99)],

$$i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i) = \left[\frac{k_z^{\text{ef}} - k_z^i}{k_z^{\text{ef}} + k_z^i} \right] \left[\frac{\alpha r_{\text{hs}}^2 e^{2ik_z^{\text{ef}}h}}{1 - r_{\text{hs}}^2 e^{2ik_z^{\text{ef}}h}} + \frac{\beta r_{\text{hs}} e^{2ik_z^{\text{ef}}h}}{1 - r_{\text{hs}}^2 e^{2ik_z^{\text{ef}}h}} \right] + \frac{\alpha r_{\text{hs}}^2 e^{2ik_z^{\text{ef}}h}}{1 - r_{\text{hs}}^2 e^{2ik_z^{\text{ef}}h}} + \frac{\beta r_{\text{hs}}}{1 - r_{\text{hs}}^2 e^{2ik_z^{\text{ef}}h}} + \alpha, \quad (3.117)$$

multiplicando por $1 - r_{\text{hs}}^2 e^{2ik_z^{\text{ef}}h}$ se obtiene que

$$i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)(1 - r_{\text{hs}}^2 e^{2ik_z^{\text{ef}}h}) = \left[\frac{k_z^{\text{ef}} - k_z^i}{k_z^{\text{ef}} + k_z^i} \right] [\alpha r_{\text{hs}}^2 + \beta r_{\text{hs}}] e^{2ik_z^{\text{ef}}h} + \alpha r_{\text{hs}}^2 e^{2ik_z^{\text{ef}}h} + \beta r_{\text{hs}} + \alpha [1 - r_{\text{hs}}^2 e^{2ik_z^{\text{ef}}h}], \quad (3.118)$$

luego

$$i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i) - i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)r_{\text{hs}}^2 e^{2ik_z^{\text{ef}}h} = \left[\frac{k_z^{\text{ef}} - k_z^i}{k_z^{\text{ef}} + k_z^i} \right] [\alpha r_{\text{hs}} + \beta] r_{\text{hs}} e^{2ik_z^{\text{ef}}h} + \alpha r_{\text{hs}}^2 e^{2ik_z^{\text{ef}}h} + \beta r_{\text{hs}} + \alpha - \alpha r_{\text{hs}}^2 e^{2ik_z^{\text{ef}}h}, \quad (3.119)$$

dividiendo por r_{hs} ,

$$\frac{i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)}{r_{\text{hs}}} - i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)r_{\text{hs}} e^{2ik_z^{\text{ef}}h} = \left[\frac{k_z^{\text{ef}} - k_z^i}{k_z^{\text{ef}} + k_z^i} \right] [\alpha r_{\text{hs}} + \beta] e^{2ik_z^{\text{ef}}h} + \alpha r_{\text{hs}} e^{2ik_z^{\text{ef}}h} + \beta + \frac{\alpha}{r_{\text{hs}}} - \alpha r_{\text{hs}} e^{2ik_z^{\text{ef}}h}, \quad (3.120)$$

sustituyendo el valor de $r_{\text{hs}} = -\beta/[i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i) + \alpha]$, en la ecuación anterior, tenemos

$$\frac{-i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)[i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i) + \alpha]}{\beta} + \frac{i\beta(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)e^{2ik_z^{\text{ef}}h}}{i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i) + \alpha} = \left[\frac{k_z^{\text{ef}} - k_z^i}{k_z^{\text{ef}} + k_z^i} \right] \left[\frac{-\alpha\beta}{i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i) + \alpha} + \beta \right] e^{2ik_z^{\text{ef}}h} - \frac{\alpha\beta}{i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i) + \alpha} e^{2ik_z^{\text{ef}}h} + \beta + \frac{\alpha}{\frac{-\beta}{i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i) + \alpha}} + \frac{\alpha\beta e^{2ik_z^{\text{ef}}h}}{i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i) + \alpha}, \quad (3.121)$$

dividiendo por β

$$-i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)[i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i) + \alpha] + \frac{i\beta^2(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)e^{2ik_z^{\text{ef}}h}}{i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i) + \alpha} = \left[\frac{k_z^{\text{ef}} - k_z^i}{k_z^{\text{ef}} + k_z^i} \right] \left[\frac{-\alpha\beta^2 + \beta^2[i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i) + \alpha]}{i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i) + \alpha} \right] \times e^{2ik_z^{\text{ef}}h} - \alpha[i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i) + \alpha] + \beta^2, \quad (3.122)$$

continuando con el álgebra

$$-i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)[i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i) + \alpha] + \frac{i\beta^2(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)e^{2ik_z^{\text{ef}}h}}{i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i) + \alpha} = \left[\frac{k_z^{\text{ef}} - k_z^i}{k_z^{\text{ef}} + k_z^i} \right] \left[\frac{\beta^2[i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i)]}{i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i) + \alpha} \right] e^{2ik_z^{\text{ef}}h} - i\alpha(k_z^{\text{ef}} + k_z^i) - \alpha^2 + \beta^2, \quad (3.123)$$

y eliminando términos se obtiene que

$$-i(k_z^{\text{ef}} - k_z^i)[i(k_z^{\text{ef}} + k_z^i) + \alpha] = -i\alpha(k_z^{\text{ef}} + k_z^i) - \alpha^2 + \beta^2, \quad (3.124)$$

luego

$$(k_z^{\text{ef}2} - k_z^{i2}) - i\alpha(k_z^{\text{ef}} - k_z^i) = -i\alpha(k_z^{\text{ef}} + k_z^i) - \alpha^2 + \beta^2, \quad (3.125)$$

obteniendo el vector de onda en la componente z como,

$$k_z^{\text{ef}} = \sqrt{(k_z^i)^2 - 2i\alpha k_z^i - \alpha^2 + \beta^2}, \quad (3.126)$$

siendo la ecuación (3.126) la relación de dispersión. Se obtiene la misma relación de dispersión al utilizar la amplitud E_i^- . Si se utiliza la ecuación (3.126) en un sistema diluido, es decir, se puede despreciar los términos de segundo orden en γ , recordando los coeficientes *single-scattering* de una película delgada, ecuaciones (3.25) y (3.27), y $k_z^i = k_1 \cos(\theta_i)$, se obtiene la siguiente ecuación,

$$k_z^{\text{ef}} = k \sqrt{\cos^2(\theta_i) + 2i\gamma S(0)}, \quad (3.127)$$

siendo k_z^{ef} la ecuación de dispersión propuesta por Foldy-Lax[77–79]. Con el resultado de la ecuación (3.126) se comprueba la auto-consistencia de las ecuaciones (3.48) y (3.54) para el campo eléctrico que se propaga hacia arriba y hacia abajo. A partir de la ecuación (3.127) se puede deducir el índice de refracción de van de Hulst, considerando que el vector de onda está definido por $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$, y si definimos a $k = n_{\text{ef}} k_o$, y además $k_x = k_o \sin \theta_i$, k_y es cero debido a que no hay incidencia en el eje y , y k_z es igual a la ecuación (3.127), se tiene que,

$$n_{\text{ef}}^2 k_o^2 = n_m^2 k_o^2 \sin^2 \theta_i + k_o^2 n_m^2 \cos^2 \theta_i + 2ik_o^2 n_m^2 \gamma S(0), \quad (3.128)$$

cancelando k_o^2 , usando la identidad trigonométrica $\sin^2 \theta_i + \cos^2 \theta_i = 1$ y factorizando n_m , tenemos que el índice de refracción efectivo es

$$n_{\text{ef}} = \sqrt{n_m^2 [1 + 2i\gamma S(0)]}. \quad (3.129)$$

Si consideramos el caso diluido (fracciones de volumen bajas) podemos hacer una serie de Taylor y quedándonos en el segundo término obtenemos,

$$n_{\text{ef}} = n_m^2 [1 + i\gamma S(0)]. \quad (3.130)$$

Esta última ecuación es el índice de refracción de van de Hulst, considerando que $\gamma=3f/2x^3$, donde x es el parámetro de tamaño definido anteriormente.

A continuación se presentará la deducción del modelo teórico para calcular la reflectancia y transmitancia coherente de una película coloidal confinada, utilizando el desarrollo teórico presentado en esta sección.

3.3. Coeficiente de reflexión de una película coloidal confinada entre dos interfaces planas

En general para realizar mediciones de reflectancia óptica de una película coloidal, la película estará confinada entre dos interfaces de diferentes índices de refracción comparados al medio matriz. En general, los coeficientes de reflexión y transmisión coherente de la luz se verán afectados por las dos interfaces y múltiples reflexiones entre la película coloidal y las interfaces y deberán de ser consideradas. Al medio incidente se le denotará como medio 1, y el medio de transmisión como el medio 3. Los índices de refracción son n_1 y n_3 , respectivamente. n_1 se considera como una cantidad real, mientras que n_3 puede ser real o complejo. Para el siguiente análisis, el índice de refracción del medio de la película coloidal es n_2 . Luego, se tiene una interfaz entre medio 1 y medio 2, luego la película coloidal y la interfaz entre el medio 2 y 3. El coeficiente de reflexión y transmisión para estas interfaces están definidas por los coeficientes de Fresnel, r_{12} y t_{12} para la interfaz entre el medio 1 y 2, y r_{23} y t_{23} para la interfaz entre los medios 2 y 3, respectivamente[75]. Las múltiples reflexiones en estas interfaces con el medio de incidencia y transmisión se ilustra en la Fig. 3.4.

Para obtener la expresión para el coeficiente de reflexión y transmisión coherente de una película coloidal confinada, se considera la película coloidal de espesor h sobre un sustrato de índice de refracción n_3 . Recordando que la película coloidal consiste de partículas localizadas dentro de interfaces de probabilidad paralelas y el centro de cualquier partícula está dentro de las interfaces de probabilidad (ver la figura 3.4). Luego la interfaz con el medio 3 debe de estar a una distancia de un radio de partícula a , de la segunda interfaz de probabilidad de la película coloidal (ver la figura 3.4). La onda coherente reflejada es una suma de ondas coherentes reflejadas por la película coloidal únicamente (con coeficiente de reflexión r_{ff}), más la onda transmitida coherente a través

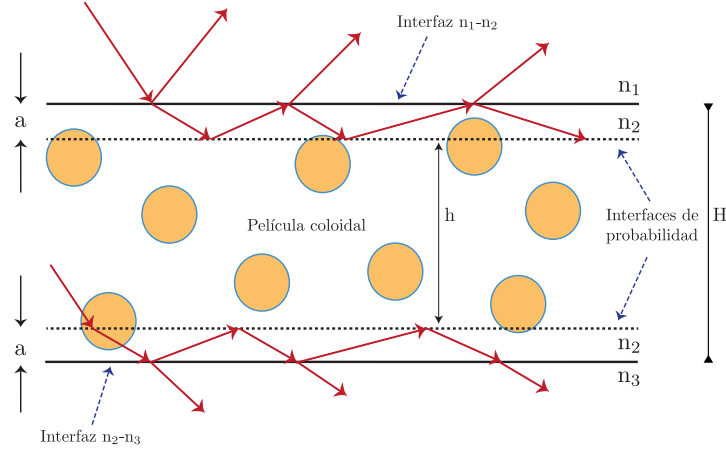


FIGURA 3.4: Diagrama del proceso de reflexión y transmisión de una onda coherente de una película coloidal confinada entre dos semi-espacios con índices de refracción n_1 y n_2 . Las interfaces de probabilidad definidas de la película coloidal se observan como líneas punteadas en la figura. H es el espesor de la película confinada. La separación entre la interfaz con el medio 1 y 2 es de un radio, a .

de la película coloidal (con coeficiente de transmisión t_{ff}) y reflejada en la interfaz con el medio 3 (con coeficiente de reflexión r_{23}) y transmitida hacia atrás a través de la película coloidal, más una serie de múltiples reflexiones de ondas coherentes entre la película coloidal y la interfaz con el medio 3 y se transmite hacia atrás a través de la película coloidal. Por lo tanto, el coeficiente de reflexión en este caso (r'), está dado por la suma

$$r' = r_{ff} + t_{ff}r_{23}e^{i2k_{2z}a}t_{ff} + t_{ff}r_{ff}r_{23}^2e^{i4k_{2z}a}t_{ff} + t_{ff}r_{ff}^2r_{23}^2e^{i4k_{2z}a}t_{ff} + t_{ff}r_{23}e^{i2k_{2z}a}(r_{ff}r_{23}e^{i2k_{2z}a})^2t_{ff} + \dots \quad (3.131)$$

Factorizando algunos términos,

$$r' = r_{ff} + t_{ff}^2r_{23}^2e^{i2k_{2z}a} \left[1 + r_{ff}r_{23}e^{i2k_{2z}a} + (r_{ff}r_{23}e^{i2k_{2z}a})^2 + \dots \right]. \quad (3.132)$$

Esta suma infinita puede expresarse en términos de la serie geométrica[73], obteniendo que

$$r' = r_{ff} + \frac{t_{ff}^2r_{23}^2e^{i2k_{2z}a}}{1 - r_{ff}r_{23}e^{i2k_{2z}a}}. \quad (3.133)$$

Recordando que el coeficiente de reflexión de la película coloidal está definido por la ecuación (3.79), y asumiendo que las partículas están inmersas en un medio diferente al de incidencia, pudiendo ser agua, se obtiene que el coeficiente de reflexión es,

$$r_{ff} = \frac{r_{hs}(1 - e^{2ik_z^{ef}h})}{1 - r_{hs}^2e^{2ik_z^{ef}h}}, \quad (3.134)$$

y de igual forma el coeficiente de reflexión del semi-espacio, definido en la ecuación

(3.65), pero ahora reemplazando el valor de k_z^i por k_{2z} , teniendo así que el coeficiente de reflexión es

$$r_{\text{hs}} = \frac{-\beta}{i(k_z^{\text{ef}} + k_{2z}) + \alpha}. \quad (3.135)$$

Para el coeficiente de transmisión definido por la ecuación (3.84), usando el mismo cambio en k_z^i y cambiando el plano de referencia, se obtiene que

$$t_{\text{ff}} = \frac{(1 - r_{\text{hs}}^2)e^{ik_z^{\text{ef}}h}}{1 - r_{\text{hs}}^2 e^{2ik_z^{\text{ef}}h}}. \quad (3.136)$$

Para el coeficiente de transmisión se obtiene de manera análoga al caso del coeficiente de reflexión, haciendo la siguiente suma (ver Fig. 3.4),

$$t' = t_{\text{ff}} + r_{23}e^{i2k_{2z}a}r_{\text{ff}}t_{\text{ff}} + (r_{23}e^{i2k_{2z}a}r_{\text{ff}})^2t_{\text{ff}} + \dots \quad (3.137)$$

Factorizando t_{ff} ,

$$t' = t_{\text{ff}}(1 + r_{23}e^{i2k_{2z}a}r_{\text{ff}} + (r_{23}e^{i2k_{2z}a}r_{\text{ff}})^2 + \dots), \quad (3.138)$$

se vuelve a obtener la serie geométrica, por lo tanto el coeficiente de transmisión es,

$$t' = \frac{t_{\text{ff}}}{1 - r_{\text{ff}}r_{23}e^{i2k_{2z}a}}. \quad (3.139)$$

Considerando la Fig. 3.4, el medio 2 y 3 son los mismos, para el caso en estudio es vidrio. El sistema completo es un sistema de tres medios, y se puede usar la fórmula de reflexión compuesta, definida como

$$r_{123} = \frac{r_{12} + r'_{23}e^{i2k_{2z}a}}{1 + r_{12}r'_{23}e^{i2k_{2z}a}}, \quad (3.140)$$

donde el valor de r'_{23} es el coeficiente de reflexión r' , obtenido anteriormente definido por la ecuación (3.133), y r_{12} como ya se mencionó es el coeficiente de reflexión de Fresnel, entre vidrio-agua, de tal manera que la fórmula que se obtiene representa el coeficiente de reflexión de la película coloidal confinada

$$r_{\text{ccf}} = \frac{r_{12} + \left[r_{\text{ff}} + \frac{t_{\text{ff}}^2 r_{23} e^{i2k_{2z}a}}{1 - r_{\text{ff}} r_{23} e^{i2k_{2z}a}} \right] e^{i2k_{2z}a}}{1 + r_{12} \left[r_{\text{ff}} + \frac{t_{\text{ff}}^2 r_{23} e^{i2k_{2z}a}}{1 - r_{\text{ff}} r_{23} e^{i2k_{2z}a}} \right] e^{i2k_{2z}a}}, \quad (3.141)$$

y de nuevo en esta expresión el valor de t_{ff} está definido por la ecuación (3.136). Por último,

$$r_{\text{ccf}} = \frac{r_{12} + \left[r_{\text{ff}} e^{-i2k_{2z}a} + \frac{(t_{\text{ff}} e^{i2k_{2z}h})^2 r_{23}}{1 - r_{\text{ff}} r_{23} e^{i2k_{2z}a}} \right] e^{i4k_{2z}a}}{1 + r_{12} \left[r_{\text{ff}} e^{-i2k_{2z}a} + \frac{(t_{\text{ff}} e^{i2k_{2z}h})^2 r_{23}}{1 - r_{\text{ff}} r_{23} e^{i2k_{2z}a}} \right] e^{i4k_{2z}a}}. \quad (3.142)$$

Se debe tener en cuenta que el espesor de la película confinada es H , y es mayor que el espesor de la película coloidal en el medio 2 que es la distancia entre las dos interfaces

de probabilidad, h . Con esto tenemos que, $H=h + 2a$.

Aunque en este trabajo no se utilizó el coeficiente de transmisión, se muestra el cálculo de dicho coeficiente, t_{ccf} . Considerando la figura 3.4 y múltiples transmisiones en el sistema, se tiene la siguiente serie geométrica,

$$t_{\text{ccf}} = t' t_{12} e^{-ik_{2z}a} + t' t_{12} e^{-ik_{2z}a} r_{21} r' e^{-2ik_{2z}a} + t' t_{12} e^{-ik_{2z}a} r_{21}^2 r'^2 e^{-4ik_{2z}a} + \dots, \quad (3.143)$$

el coeficiente de transmisión para una película coloidal confinada es,

$$t_{\text{ccf}} = \frac{t' t_{12} e^{ik_{2z}a}}{1 - r_{21} r' e^{-2ik_{2z}a}}, \quad (3.144)$$

donde t' está definida por la ecuación (3.139). t_{12} , está definida por el coeficiente de transmisión de Fresnel considerando las dos polarizaciones,

$$t_{12}^s = \frac{2k_{1z}}{k_{1z} + k_{2z}}, \quad (3.145)$$

y

$$t_{12}^p = \frac{2n_1 n_2 k_{1z}}{n_1^2 k_{2z} + n_2^2 k_{1z}}, \quad (3.146)$$

recordando que $r_{21} = -r_{12}$ y r' está descrita en la ecuación (3.133). Para obtener la transmitancia usando la ecuación (3.144), se considera la siguiente relación,

$$T = |t_{\text{ccf}}|^2 \text{Re} \left[\frac{k_{3z}}{k_{1z}} \right], \quad (3.147)$$

donde k_{1z} y k_{3z} están definidas en las ecuaciones (3.150) y (3.154), respectivamente. Brevemente se discutirán las expresiones que componen los coeficientes de Fresnel en la siguiente subsección.

3.3.1. Coeficientes de Fresnel

Los coeficientes de Fresnel, aunque son muy bien conocidos, se presentan en esta sección para futuras referencias. Iniciando con los coeficientes r_{12} para polarización s y p respectivamente

$$r_{12}^s = \frac{k_{1z} - k_{2z}}{k_{1z} + k_{2z}}, \quad (3.148)$$

y

$$r_{12}^p = \frac{n_1^2 k_{2z} - n_2^2 k_{1z}}{n_2^2 k_{1z} + n_1^2 k_{2z}}. \quad (3.149)$$

La componente z del vector de onda está definido por

$$k_{1z} = k_o n_1 \cos \theta_1, \quad (3.150)$$

y

$$k_{2z} = k_o \sqrt{n_2^2 - n_1^2 \sin^2 \theta_1}. \quad (3.151)$$

Considerando que n_1 es el índice de refracción del BK7, n_2 es el índice de refracción donde las partículas están inmersas, en este caso es agua tridestilada, y θ_1 es el ángulo de incidencia. Para el coeficiente r_{23} en polarización s o TE,

$$r_{23}^s = \frac{k_{2z} - k_{3z}}{k_{2z} + k_{3z}}, \quad (3.152)$$

y para la polarización p o TM,

$$r_{23}^p = \frac{n_2^2 k_{3z} - n_3^2 k_{2z}}{n_3^2 k_{2z} + n_2^2 k_{3z}}. \quad (3.153)$$

La componente z del vector de onda k_{2z} está definida por la ecuación (3.151) y k_{3z} se escribe como

$$k_{3z} = k_o \sqrt{n_3^2 - n_1^2 \sin^2 \theta_1}, \quad (3.154)$$

el índice de refracción n_3 es el índice de refracción del sustrato, y es el medio que tiene confinada la película coloidal. En la siguiente sección presentaremos el uso de un haz Gaussiano de tal manera que la teoría presentada en este trabajo sea lo más físicamente posible cercana al experimento.

3.4. Reflectancia de un haz Gaussiano

La reflectividad óptica de una película coloidal confinada utilizando las fórmulas presentadas anteriormente, generalmente presentan oscilaciones debido a la interferencia de múltiples reflexiones. Estas oscilaciones pueden ser muy fuertes como función del ángulo de incidencia. Sin embargo, las mediciones no se realizaron con una onda plana, pero sí con un haz muy bien colimado, lo que causa un promedio angular en las oscilaciones debido a las múltiples reflexiones que hay en las interfaces y que además dependen del espesor de la película. En general, para comparar la teoría con el experimento, se debe calcular la reflectividad de un haz colimado (ver figura 3.5). Asumiendo que tenemos una intensidad Gaussiana, se presenta la manera de obtener la reflectancia teniendo en cuenta estas consideraciones[80].

La componente del campo eléctrico en el plano $z=0$, es modulado en amplitud por una función Gaussiana como,

$$\vec{E}(\vec{r}) = E_o e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{-(x^2+y^2)/\omega_o^2} \hat{e}, \quad (3.155)$$

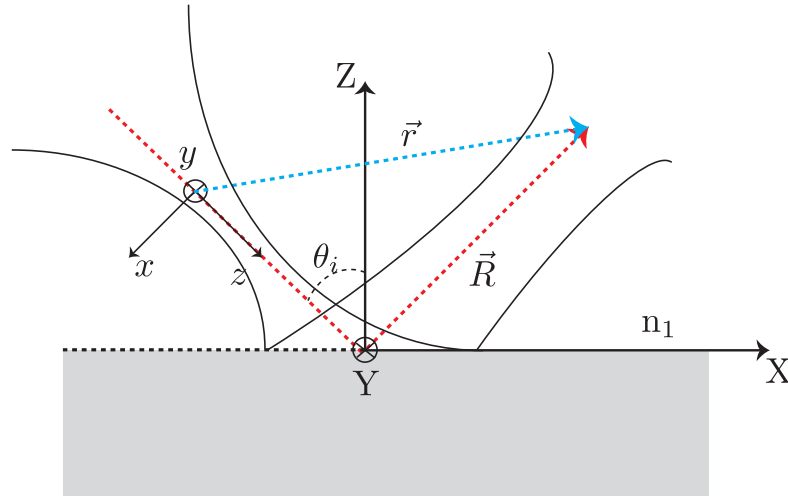


FIGURA 3.5: Haz colimado, presentando dos sistemas de referencia, el sistema de coordenadas mayúscula representa el sistema de referencia en la interfaz. El sistema de coordenadas minúscula es el sistema de referencia del haz.

donde ω_0 es el ancho de cintura de radio del haz Gaussiano, y para especificar la polarización del campo, se necesita considerar que para polarización s (TE), $\hat{e}=\hat{a}_y$ y para polarización p (TM), $\hat{e}=\hat{a}_x$. Para tener una solución vectorial total de la ecuación de Helmholtz, se toma la transformada de Fourier en 2D en el espacio k , y escribiendo la transformada inversa de Fourier,

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{\omega_0^2}{4\pi} E_o \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[\frac{-\omega_0^2}{4}(k_x^2 + k_y^2)\right] \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) \hat{Q} dk_x dk_y, \quad (3.156)$$

donde $\hat{Q}=(\hat{p} \times \vec{k})/|\hat{p} \times \vec{k}|$, con $\hat{p}=\hat{a}_z \times \hat{e}$, $\vec{k}=k_x \hat{a}_x + k_y \hat{a}_y + k_z \hat{a}_z$, además $k_z=(k^2 - k_x^2 - k_y^2)^{1/2}$, y $k=k_o n_p$ siendo n_p el índice de refracción del prisma y k_o el número de onda en el vacío. Escribiendo el campo eléctrico en términos de las coordenadas mayúsculas (ver figura 3.5),

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{\omega_0^2}{4\pi} E_o \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[\frac{-\omega_0^2}{4} k_{\perp}^2\right] f(\vec{k}) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{R}) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{l}) \hat{Q}(\vec{k}) \frac{dk_X dk_Y}{\cos \theta_i}, \quad (3.157)$$

considerando que $\vec{r}=\vec{R} + \vec{l}$, $\vec{l}=l\hat{a}_z$ y definiendo $k_{\perp}=(k_x^2 + k_y^2)^{1/2}$.

Para resolver esta integral es necesario considerar el método de fase estacionaria, considerando la expresión de campo lejano de un campo reflejado. Para poder realizar esto, se consideran las coordenadas polares del vector \vec{R} , obteniendo

$$\vec{k} \cdot \vec{R} = k_X R \sin \theta \cos \phi + k_Y R \sin \theta \sin \phi + k_Z R \cos \theta, \quad (3.158)$$

reescribiendo

$$\vec{k} \cdot \vec{R} = k_X R \sin \theta \cos \phi + k_Y R \sin \theta \sin \phi + R \cos \theta \sqrt{k^2 - k_X^2 - k_Y^2}. \quad (3.159)$$

El punto de fase estacionaria es donde

$$\frac{\partial(\vec{k} \cdot \vec{R})}{\partial k_X} = 0; \quad \frac{\partial(\vec{k} \cdot \vec{R})}{\partial k_Y} = 0, \quad (3.160)$$

y esto ocurre solo cuando

$$k_X = k_1 = k \sin \theta \cos \phi, \quad (3.161)$$

y

$$k_Y = k_2 = k \sin \theta \sin \phi. \quad (3.162)$$

Realizando un desarrollo en series de Taylor del $\vec{k} \cdot \vec{R}$ en la vecindad de k_1 y k_2 , entonces

$$\begin{aligned} \vec{k} \cdot \vec{R} &= Rk \sin^2 \theta \cos^2 \phi + Rk \sin^2 \theta \sin^2 \phi + \sqrt{k^2 - k^2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi - k^2 \sin^2 \theta \sin^2 \phi} + \\ &+ \frac{(k_X - k_1)}{1!} \frac{\partial(\vec{k} \cdot \vec{R})}{\partial k_X} + \frac{(k_Y - k_1)}{1!} \frac{\partial(\vec{k} \cdot \vec{R})}{\partial k_Y} + \frac{(k_X - k_1)^2}{2!} \frac{\partial^2(\vec{k} \cdot \vec{R})}{\partial k_X^2} + \\ &+ \frac{(k_Y - k_1)^2}{2!} \frac{\partial^2(\vec{k} \cdot \vec{R})}{\partial k_Y^2} + \frac{\partial^2(\vec{k} \cdot \vec{R})}{\partial k_X \partial k_Y} (k_X - k_1)(k_Y - k_2) + \dots, \end{aligned} \quad (3.163)$$

y considerando la ecuación (3.160), y haciendo álgebra, se puede reescribir esta expresión como,

$$\begin{aligned} \vec{k} \cdot \vec{R} &= Rk \sin^2 \theta + Rk \cos^2 \theta + \frac{(k_X - k_1)^2}{2!} \frac{\partial^2(\vec{k} \cdot \vec{R})}{\partial k_X^2} + \frac{(k_Y - k_1)^2}{2!} \frac{\partial^2(\vec{k} \cdot \vec{R})}{\partial k_Y^2} + \\ &+ \frac{\partial^2(\vec{k} \cdot \vec{R})}{\partial k_X \partial k_Y} (k_X - k_1)(k_Y - k_2) + \dots, \end{aligned} \quad (3.164)$$

nombrando a $u=(k_X - k_1)$ y $v=(k_Y - k_2)$,

$$\vec{k} \cdot \vec{R} = Rk - (Au^2 + Bv^2 + Cuv), \quad (3.165)$$

haciendo un poco de álgebra,

$$Rk - (Au^2 + Bv^2 + Cuv) = Rk - \left(u\sqrt{A} + \frac{Cv}{2\sqrt{A}} \right)^2 - \frac{C^2v^2}{4A} + Bv^2, \quad (3.166)$$

y nombrando a $w = u\sqrt{A} + \frac{Cv}{2\sqrt{A}}$ se escribe la ecuación (3.157) como,

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{\omega_o^2}{4\pi} E_o \int_{-\infty}^{\infty} f(\vec{k}) \exp\left[\frac{-\omega_o^2}{4} k_{\perp}^2\right] \exp[iw^2] \exp\left[i\left(Bv^2 - \frac{C^2v^2}{4A}\right)\right] \hat{Q}(\vec{k}) \frac{dw dv}{\sqrt{A} \cos \theta_i}. \quad (3.167)$$

Recordando el resultado,

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\gamma(x-x_o)^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}} e^{i\pi/4}. \quad (3.168)$$

de tal manera que las integrales que se tienen son,

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{iw^2} dw / \sqrt{A} = \sqrt{\frac{\pi}{A}} e^{i\pi/4}, \quad (3.169)$$

y

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\left(B - \frac{C^2}{4A}\right)v^2} dv = \sqrt{\frac{4\pi}{4B - C^2/A}} e^{i\pi/4}, \quad (3.170)$$

el producto de las integrales son

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\left(B - \frac{C^2}{4A}\right)v^2} dv \int_{-\infty}^{\infty} e^{iw^2} dw / \sqrt{A} = \frac{2\pi}{\sqrt{A(4B - C^2/A)}} e^{i\pi/2}, \quad (3.171)$$

y los valores de A , B y C son,

$$A = \frac{R}{2} \left(\frac{1}{k} + \frac{k_{s,1}^2}{k^3 \cos^2 \theta_s} \right), \quad (3.172)$$

luego tenemos que,

$$B = \frac{R}{2} \left(\frac{1}{k} + \frac{k_{s,2}^2}{k^3 \cos^2 \theta_s} \right), \quad (3.173)$$

y

$$C = \frac{k_{s,1} k_{s,2}}{k^3 \cos^2 \theta_s}, \quad (3.174)$$

el subíndice s se refiere a que estamos en las coordenadas mayúsculas y sustituyendo las ecuaciones (3.172), (3.173) y (3.174) en la ecuación (3.171), se obtiene

$$I = 2i\pi \frac{k}{R} \cos \theta_s, \quad (3.175)$$

de tal forma que el campo eléctrico es,

$$\vec{E}(\vec{R}) = \left(2i\pi \frac{k}{R} \cos \theta_s \right) \frac{\omega_o^2 E_o}{4\pi \cos \theta_i} \exp\left[\frac{-\omega_o^2}{4} k_{\perp}^2\right] f(\vec{k}) \hat{Q}(\vec{k}). \quad (3.176)$$

Para obtener la reflectancia, es necesario considerar el vector de Poynting en el campo lejano que está definido por $\vec{S} = \sqrt{\epsilon/\mu} E^2 \hat{R}$. Integrando el flujo de potencia sobre un

hemisferio de radio R , la potencia reflejada es

$$P_r = \sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} \frac{\omega^4 E_o^2}{16\pi^2 \cos^2 \theta_i} (4\pi k^2) \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \exp\left[\frac{-\omega_o^2 k_{\perp}^2}{2}\right] |f(\vec{k})|^2 \cos^2 \theta_s \sin \theta_s d\theta_s d\phi_s. \quad (3.177)$$

Observando que el integrando es diferente de cero solo cuando $\omega_o k_{\perp}^2/2$ no es mucho mayor que uno. De tal forma que $(\hat{k} \cdot \hat{a}_x)^2 + (\hat{k} \cdot \hat{a}_y)^2 \ll 1$, donde $\hat{a}_x = -\sin \theta_i \hat{a}_X - \cos \theta_i \hat{a}_Z$, $\hat{a}_y = \hat{a}_Y$ y $\hat{a}_z = \sin \theta_i \hat{a}_X - \cos \theta_i \hat{a}_Z$. Además, $\hat{k} = \sin \theta_s \cos \phi_s \hat{a}_X + \sin \theta_s \sin \phi_s \hat{a}_Y - \cos \theta_s \hat{a}_Z$, y para \hat{k} paralelo a \hat{a}_Z , se puede realizar un desarrollo en series de $\hat{k} \cdot \hat{a}_x$ y $\hat{k} \cdot \hat{a}_y$ obteniendo así que

$$\hat{k} \cdot \hat{a}_x = \alpha(\theta_s - \theta_i) + \beta\phi_s, \quad (3.178)$$

y

$$\hat{k} \cdot \hat{a}_y = \gamma(\theta_s - \theta_i) + \delta\phi_s. \quad (3.179)$$

Realizando el álgebra para obtener α, β, γ y δ , considerando cuando \hat{k} es paralelo a \hat{a}_z , tenemos que $(\hat{k} \cdot \hat{a}_x)^2 + (\hat{k} \cdot \hat{a}_y)^2 = 0$. Obteniendo que $\alpha = -1, \beta = 1, \gamma = 0$ y $\delta = \sin \theta_i$. De esta manera podemos aproximar la exponencial a,

$$\exp\left[\frac{-\omega_o^2 k_{\perp}^2}{4}\right] \sim \exp\left\{\frac{-\omega_o^2 k^2}{2} [(\theta_s - \theta_i)^2 + \phi_s^2 \sin^2 \theta_i]\right\}, \quad (3.180)$$

e integrando en la ecuación (3.177), obtenemos que la

$$P_r = \sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} \frac{\sqrt{2\pi} \omega^4 k E_o^2}{4\omega_o \cos^2 \theta_i} \int_0^{2\pi} \exp\left[\frac{-\omega_o^2 k^2}{2} (\theta_s - \theta_i)^2\right] |f(\theta_s)|^2 \cos^2 \theta_s d\theta_s. \quad (3.181)$$

Se necesita de otra aproximación que es, $\cos \theta_s \sim \cos \theta_i$, y ésta es válida porque varía lentamente comparada con la función Gaussiana. Recordando que la potencia incidente está definida por $P_o = (\epsilon/\mu)^{1/2} \frac{2\pi E_o^2 \omega_o^4}{4}$, y la ecuación (3.182) puede escribirse como,

$$P_r = \frac{k\omega_o P_o}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{2\pi} \exp\left[\frac{-\omega_o^2 k^2}{2} (\theta_s - \theta_i)^2\right] |f(\theta_s)|^2 d\theta_s. \quad (3.182)$$

Considerando la definición de reflectividad, que es, el cociente de las potencias entre la potencia reflejada y la potencia incidente P_r/P_o , así la reflectancia es,

$$R = \frac{k\omega_o}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{2\pi} \exp\left[\frac{-\omega_o^2 k^2}{2} (\theta_s - \theta_i)^2\right] |f(\theta_s)|^2 d\theta_s. \quad (3.183)$$

Donde $f(\theta_s)$ es el coeficiente de reflexión del sistema que se esté usando, de tal manera que en la ecuación (3.183), usando $f(\theta_s)$ como en la ecuación (3.142). Para resolver esta integral, se utiliza un método numérico, llamado el método del trapecio[81].

Antes de continuar con los resultados de este nuevo modelo, es necesario hacer mención

de otros dos modelos ya conocidos y muy utilizados, llamados modelos de medio efectivo, de Maxwell Garnett y de van de Hulst[45, 46, 65].

3.5. Modelos de medio efectivo

En esta sección se presentan las fórmulas para calcular la reflectividad óptica de películas coloidales confinadas con dos modelos de medio efectivo, MME. Considerando una onda plana incidente en una película coloidal. Un coloide es considerado como un sistema aleatoriamente localizado, no magnético, y con partículas esféricas de tamaño igual y mismo índice de refracción, rodeado por un medio homogéneo con índice de refracción conocido, al que llamaremos matriz, ver figura 3.6a. De tal manera que se nombrará este medio como un medio efectivo con un índice de refracción efectivo, ver figura 3.6b.

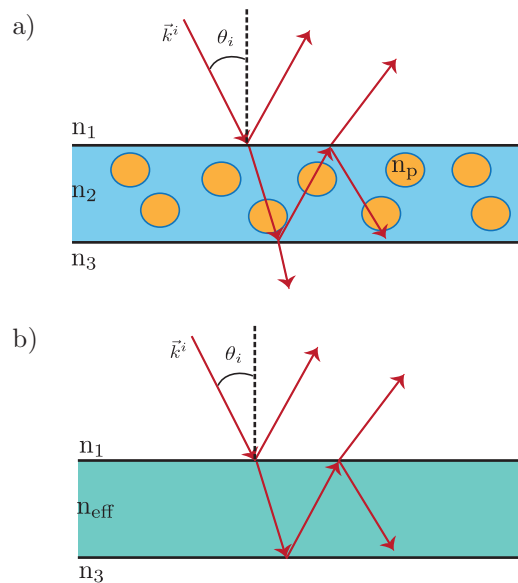


FIGURA 3.6: Sistema de tres medios con múltiples reflexiones. (a) Coloide confinado siendo n_1 el índice de refracción del medio incidente, n_2 el medio matriz, n_p el índice de refracción de las partículas y n_3 el índice de refracción del último medio. (b) Medio efectivo donde n_{eff} , es el índice de refracción efectivo.

3.5.1. Maxwell Garnett

El modelo mas común de MME que se usa para suspensiones coloidales es el de Maxwell Garnett[45, 46]. Este MME se ha utilizado muchas veces y en ocasiones ha sido utilizado fuera de sus límites de validez. Se sabe que es válido cuando el tamaño de las partículas es muy pequeño comparado con la longitud de onda de radiación, y si la fracción de volumen que ocupan las partículas, f , es pequeño o moderadamente pequeño.

La expresión del MME de Maxwell Garnett para su permitividad eléctrica efectiva para una suspensión coloidal está descrita por,

$$\epsilon_{\text{ef}}^{\text{MG}} = \epsilon_{\text{m}} \frac{2f(\epsilon_{\text{p}} - \epsilon_{\text{m}}) + \epsilon_{\text{p}} + 2\epsilon_{\text{m}}}{2\epsilon_{\text{m}} + \epsilon_{\text{p}}f(\epsilon_{\text{m}} - \epsilon_{\text{p}})}, \quad (3.184)$$

donde ϵ_{m} es la permitividad del medio matriz, ϵ_{p} es la permitividad de las partículas y f es la fracción de volumen ocupada por las partículas. Se considera que las partículas son no magnéticas, el índice de refracción de MG se obtiene de la ecuación (3.184),

$$n_{\text{ef}}^{\text{MG}} = \sqrt{\epsilon_{\text{ef}}^{\text{MG}}}. \quad (3.185)$$

3.5.2. van de Hulst

El segundo modelo de medio efectivo que será considerado en la tesis, es el llamado, índice de refracción de van de Hulst[65], descrito por

$$n_{\text{ef}}^{\text{vdH}} = n_2 \left[1 + \frac{3if}{2x^3} S(0) \right], \quad (3.186)$$

donde x es el parámetro de tamaño de partícula en la matriz, es decir, $x = k_o n_2 a$, $k_o = 2\pi/\lambda$, es el número de onda en el vacío, λ es la longitud de onda en el vacío, n_2 es el índice de refracción del medio matriz que rodea a las partículas, a es el radio de las partículas, f es la fracción de volumen y $S(0)$ es la amplitud de esparcimiento en dirección de incidencia[66].

El IR efectivo de van de Hulst (vdH) ha sido derivado por varios autores[77–79], incluyendo esta tesis, como se mostró al final de la sección 3.2.1, pero su más simple derivación es encontrada en el libro de van de Hulst[65], y esta es la razón del por que muchos autores le asignan este nombre. La ecuación (3.186) puede utilizarse únicamente para coloides diluidos, pero con tamaños de partículas pequeños o mayores comparados a la longitud de onda. En los siguientes casos, su uso se restringe al cálculo de las características de propagación de luz en el “bulto”, pero debido a la naturaleza no-local de la permitividad efectiva y la presencia inesperada de una permeabilidad magnética no-local[8], el uso del índice de refracción de van de Hulst junto con las expresiones de Fresnel se torna no legítimo[8]. El uso de nombre de MME de vdH es por simplicidad, y por esta razón se va a comparar su uso no restringido en las relaciones de Fresnel, con las predicciones de nuestro modelo de esparcimiento múltiple.

3.5.3. Reflectividad óptica para un modelo de medio efectivo

En la aproximación de medio efectivo, una película coloidal se considera como un medio homogéneo con un IR efectivo n_{ef} . Considerando como una película coloidal confinada de espesor h , como el problema canónico de los tres medios, para la reflexión y transmisión de luz que se resuelve en muchos libros de texto[70, 82]. Por lo tanto, para calcular la reflectancia óptica de una película coloidal delgada con un IR efectivo se usará la siguiente expresión,

$$r_{123} = \frac{r_{12} + r_{23}e^{2ik_2z}h}{1 + r_{12}r_{23}e^{2ik_2z}h}, \quad (3.187)$$

donde r_{ij} están descritos por los coeficientes de reflexión de Fresnel[70, 82] para la polarización de luz correspondiente en la interfaz del medio 1/medio 2 o del medio 2/medio 3. Estos coeficientes ya fueron presentados a detalle en las ecuaciones (3.148, 3.149, 3.152, 3.153). Para n_2 se usa el IR efectivo descrito por la ecuación (3.185) o por la ecuación (3.186). θ_i es el ángulo de incidencia y $k_o=2\pi/\lambda$, es el número de onda en el vacío, y λ la longitud de onda.

3.6. Esparcimiento múltiple comparado con medio efectivo

En esta sección se realizan las comparaciones de los resultados teóricos de los modelos de medio efectivo y el de esparcimiento múltiple, viendo en que casos se tiene una buena respuesta por parte del medio efectivo en comparación al esparcimiento múltiple.

3.6.1. Reflectancia como función del ángulo de incidencia a diferentes longitudes de onda

En esta subsección se presentan los resultados teóricos del modelo de esparcimiento múltiple a diferentes longitudes de onda. Un comparativo de todos los modelos se realizará en la siguiente subsección una vez que hayamos mostrado si alguna longitud de onda es mejor que otra para observar la presencia de las partículas.

En la Fig. 3.7 se muestra la reflectividad óptica de una película de nanopartículas (NPs) de oro de 20 nm de radio a una fracción de volumen del 0.005 %, y dos espesores de la película de 4 μm y 12 μm .

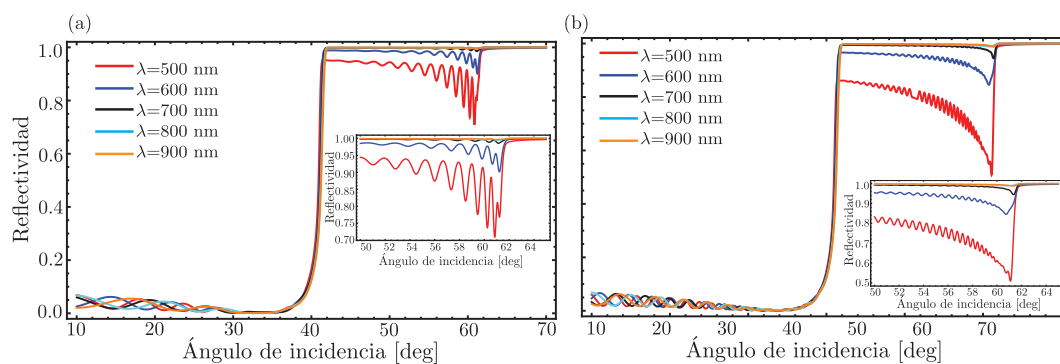


FIGURA 3.7: Reflectividad para una película coloidal confinada de oro de 20 nm de radio considerando una polarización TM de la luz usando diferentes longitudes de onda con un ancho de cintura de $25 \mu\text{m}$ y una fracción de volumen del 0.005 %. (a) El espesor de la película es de $4 \mu\text{m}$. (b) El espesor de la película es de $12 \mu\text{m}$. Las longitudes de onda son 500 nm, 600 nm, 700 nm, 800 nm y 900 nm. El recuadro que aparece en la derecha de es una ampliación de la zona entre los dos ángulos críticos.

Se observa que al utilizar una longitud de onda de 500 nm muy cercana a la resonancia de plasmones del oro, la presencia de partículas es más notoria a esta longitud de onda, es decir, la reflectancia cae un 25 % en el pico mas pronunciado, a esta longitud de onda, mientras que al ir cambiando la longitud de onda la reflectancia se va acercando más a la unidad. Debido a que esta característica es importante en nuestro estudio, se ocupará una longitud de onda cercana a ésta y una adicional para el estudio de otro tipo de partículas. A continuación se realizarán comparaciones entre los tres modelos, observando si existen diferencias entre ellos.

3.6.2. Reflectividad como función del ángulo de incidencia a diferentes tamaños de partícula

Presentando las gráficas para partícula de oro pequeña donde debería tener un comportamiento muy similar entre todos los modelos, ya sean efectivos o el de esparcimiento múltiple.

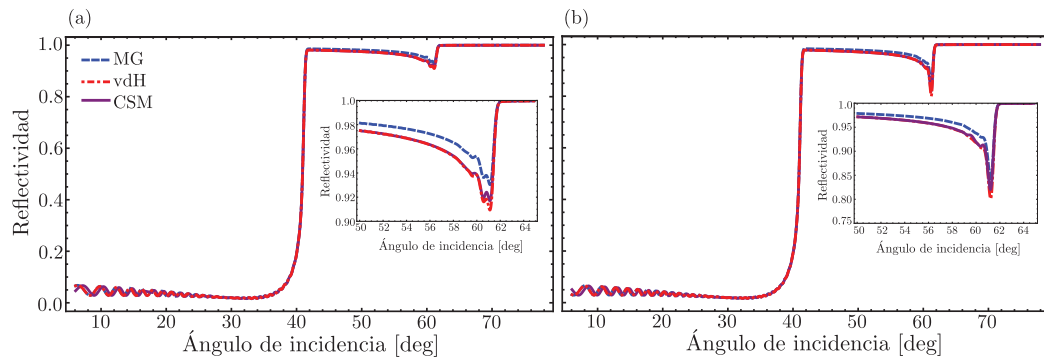


FIGURA 3.8: Reflectividad para una película coloidal confinada de oro de 20 nm de radio considerando un promedio de polarización de la luz del 10% en TE y 90% en TM usando una longitud de onda de 543 nm con un ancho de cintura de 17 μm y una fracción de volumen del 0.0003%. (a) El espesor de la película es de 18.5 μm . (b) El espesor de la película es de 21.06 μm . La línea punteada azul es el modelo de Maxwell Garnett. La línea roja punteada con puntos es el modelo de van de Hulst. La línea morada sólida es el CSM. El recuadro a la derecha es un aumento en la zona de la extinción para observar mejor los cambios en ambas mediciones.

Ahora si aumentamos el tamaño de partícula, MG debería presentar diferencias con respecto al CSM. Lo interesante es observar qué sucede con el MME de vdH.

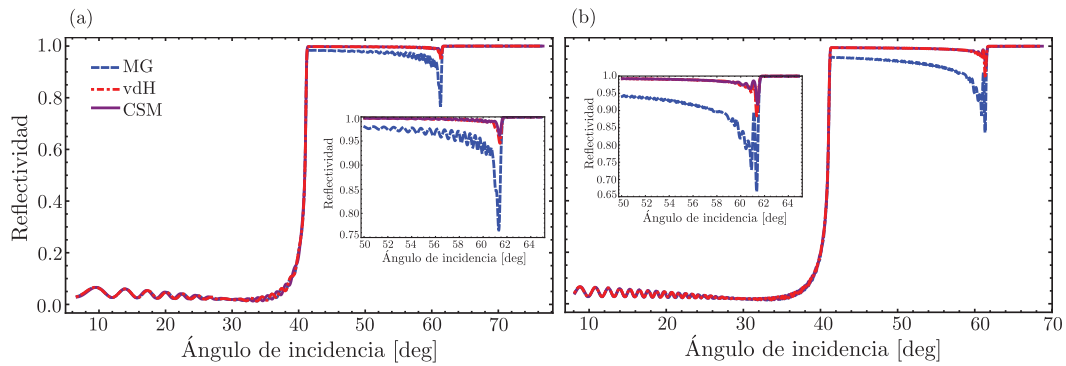


FIGURA 3.9: Reflectividad para una película coloidal confinada de oro de 200 nm de radio considerando un promedio de polarización de la luz del 10% en TE y 90% en TM usando una longitud de onda de 517 nm, un ancho de cintura de 35 μm y una fracción de volumen del 0.0006%. (a) El espesor de la película es de 9.3 μm . (b) El espesor de la película es de 25 μm . La línea punteada azul es el modelo de Maxwell Garnett. La línea roja punteada con puntos es el modelo de van de Hulst. La línea morada sólida es el CSM. El recuadro a la derecha es un aumento en la zona de la extinción para observar mejor los cambios en ambas mediciones.

Algo que no se esperaba es que vdH tuviera un comportamiento muy similar al CSM, pero en este ejemplo se observa una similitud muy alta con respecto al esparcimiento múltiple. Por el momento, se presentarán resultados de partícula grande, debido a este resultado para saber en qué momento vdH tiene diferencias con el CSM. Para ello se

cambiará de tipo de partículas y se utiliza PMMA inmersas en agua de 226 nm de radio, obteniendo los siguientes resultados.

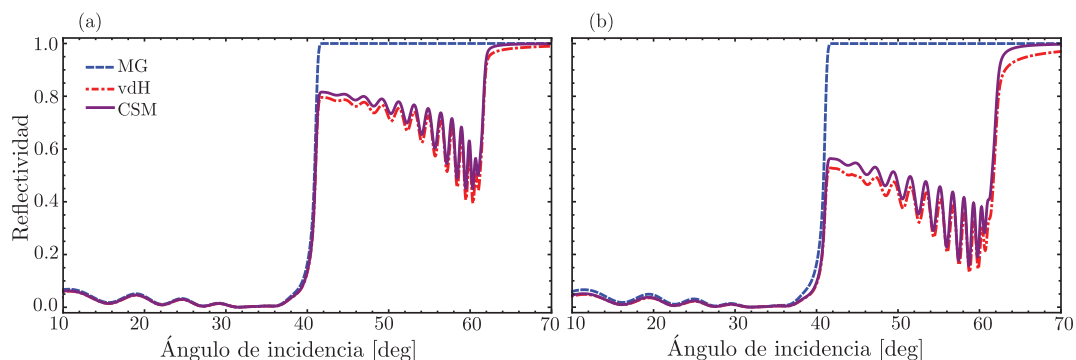


FIGURA 3.10: Reflectividad para una película coloidal confinada de PMMA de 226 nm de radio con una polarización TM usando una longitud de onda de 517 nm y un ancho de cintura de 10 μm . (a) El espesor de la película es de 3.98 μm y una fracción de volumen del 1.6%. (b) El espesor de la película es de 3.98 μm y una fracción de volumen del 4.5%. La línea punteada azul es el modelo de Maxwell Garnett. La línea roja punteada con puntos es el modelo de van de Hulst. La línea morada sólida es el CSM.

En este caso en particular (ver Fig. 4.6) se observa una diferencia como era de esperarse con el MME de MG debido a que este tipo de partículas no presentan absorción. Además, se observa una diferencia entre los modelos de MME de vdH y el modelo del CSM a partir del primer ángulo crítico en adelante. Entre mayor sea la fracción de volumen, mayores serán las diferencias entre modelos. Falta observar el comportamiento del experimento para dar una conclusión respecto si el MME de vdH o el CSM, describen mejor al experimento.

Utilizando otro tipo de partículas, como es el dióxido de titanio (rutilo), para un tamaño de partícula de 202 nm de radio como radio mas probable y debido a las bajas fracciones de volumen utilizadas, se considerará un sistema monodisperso.

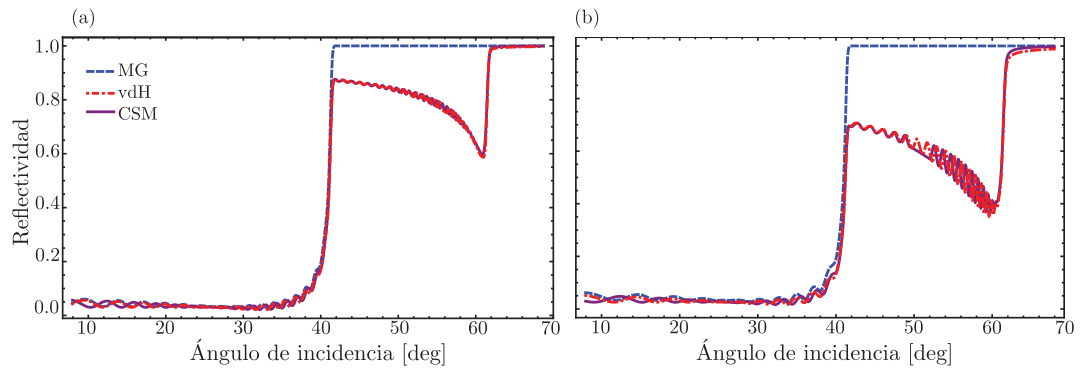


FIGURA 3.11: Reflectividad para una película coloidal confinada de PMMA de 202 nm de radio con una polarización de la luz del 20% en TE y 80% en TM usando una longitud de onda de 638 nm y un ancho de cintura de 22 μm . (a) El espesor de la película es de 12 μm y una fracción de volumen del 0.025%. (b) El espesor de la película es de 7.8 μm y una fracción de volumen del 0.1%. La línea punteada azul es el modelo de Maxwell Garnett. La línea roja punteada con puntos es el modelo de van de Hulst. La línea morada sólida es el CSM.

Debido a que son fracciones de volumen bajas la similitud entre el MME de vdH y el CSM es muy alta, es decir, las diferencias son mínimas y por lo tanto para este tipo de sistemas se puede usar al MME de vdH. Si se considera una fracción de volumen mucho mayor al 2% las diferencias podrían ser considerables entre el modelo de medio efectivo y el de esparcimiento múltiple. Por lo tanto, usar al CSM sería una mejor aproximación. Todos estos resultados deben ser verificados con el experimento y serán presentados en el Capítulo 4.

Capítulo 4

Comparación teórico-experimental

Para validar los modelos teóricos mencionados en el capítulo anterior, vamos a realizar mediciones experimentales en una configuración de reflexión interna. Lo que quiere decir, que el medio de incidencia tiene un IR mayor que la suspensión coloidal. La razón para usar esta configuración se debe a que se observa mucho mejor la contribución de las partículas, si se compara con una configuración de reflexión externa, donde el haz incidente proviene de un medio con un IR menor. Además, los experimentos propuestos sugieren una mayor precisión para caracterizar la suspensión coloidal. En este capítulo, se describirá el diseño experimental y el procedimiento para obtener la reflectancia óptica como función del ángulo de incidencia. Además se presentan las comparaciones teóricas con las mediciones experimentales de la reflectividad óptica como función del ángulo de incidencia. Para generar las curvas teóricas, se utilizaron los parámetros nominales de los índices de refracción de las partículas y su tamaño, incluyendo los valores medidos de los espesores de la película coloidal y la polarización de cada uno de los láseres usados. Se debe aclarar que no se realizó ningún ajuste a estos parámetros.

4.1. Diseño experimental

Un esquema de nuestro diseño experimental es presentado en la Fig. 4.1.

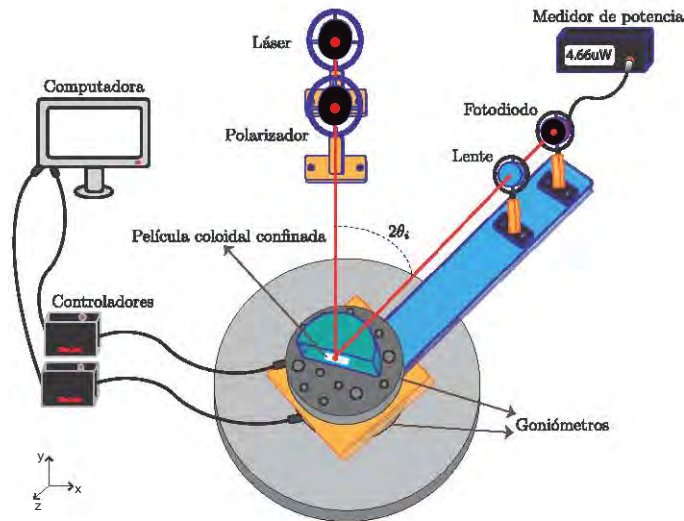


FIGURA 4.1: Diseño experimental para mediciones de reflectancia en una configuración de reflexión interna. La película coloidal confinada está entre el cubreobjetos y la cara plana del prisma semi-circular. Dos goniómetros motorizados controlados por una computadora que rotan independientemente el prisma y el brazo que sujeta el fotodetector.

El diseño experimental consiste de un prisma semi-circular hecho de vidrio BK7, con un radio de 3 cm, fijado en la parte superior de dos goniómetros motorizados. Ambos goniómetros están alineados en el mismo eje de rotación y el prisma es colocado de tal manera que el eje de rotación sea paralelo al centro de la cara plana del prisma semi-circular. Para colocar la muestra al centro de la cara plana del prisma, primero se depositó una gota de la suspensión coloidal de masa conocida sobre un cubreobjetos. A partir de la masa de la gota, además de considerar la densidad del agua tridestilada, de las partículas que forman el coloide y la fracción de volumen de las partículas se infiere el volumen utilizado de muestra. El cubreobjetos con la gota del coloide se presiona contra la interfaz plana del prisma formando una película delgada coloidal entre el cubreobjetos y la cara plana del prisma. Se tiene cuidado de que la gota coloidal llene completamente el espacio entre el cubreobjetos y el prisma sin que exista un derrame (como se observa la Fig. 4.2). Este proceso no es complicado debido a la tensión superficial del agua.

Como se conoce el volumen de la suspensión coloidal y el área del cubreobjetos, se puede estimar el espesor de la película coloidal (H), a partir de la expresión, $H = V/A$, V es el volumen medido de la muestra y A es el área del cubreobjetos.

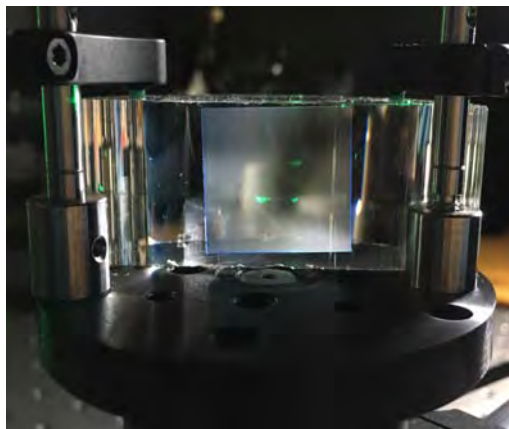


FIGURA 4.2: Película coloidal confinada de NPs de PMMA en agua tridestilada mostrando la cara donde se coloca el cubreobjetos con la suspensión para formar la película coloidal.

Se incide a la cara del prisma un haz láser como se muestra en la Fig. 4.1. El goniómetro de arriba rota el prisma con la muestra, esto hace que cambie el ángulo de incidencia, mientras que el goniómetro de abajo rota el brazo que sostiene el fotodetector con una velocidad necesaria para que colecte el haz reflejado especularmente desde la interfaz prisma-muestra. En su camino por el prisma, el haz láser se enfoca debido a que la curvatura de la superficie del prisma es cilíndrica. Esto cambia el ángulo de divergencia del haz láser dentro del prisma. Por lo tanto, en el punto de reflexión con la muestra, el haz láser tiene un ángulo de divergencia diferente que fuera del prisma. Luego, cuando el haz reflejado especularmente sale del prisma, se enfoca nuevamente y luego vuelve a aumentar más su divergencia angular, es por ello que se coloca una lente simple en el brazo que sujeta el fotodetector para recoger toda la luz reflejada especularmente. El ángulo de divergencia del haz láser en el reflejo de la interfaz prisma-muestra se estimó de la siguiente manera. El prisma se giró de tal manera que el ángulo de incidencia en la base del prisma fuera cero. Luego, la divergencia angular del haz transmitido fue estimada por mediciones del tamaño del “spot”, a distancias grandes a partir del prisma, y con este valor fue calculada la divergencia angular del haz láser que incide en el prisma, que fue alrededor de $35\mu\text{m}$ para el láser de 517 nm. Hay que señalar que para cada láser usado, se realizó este procedimiento.

El fotodetector que recolecta la luz reflejada especularmente se conecta a un medidor de potencia modelo *PM-300 Thorlabs Dual Channel*. Además, se usaron diferentes láseres, es decir, a diferentes longitudes de onda. El primer láser fue rojo a 638 nm de longitud de onda, uno verde a 517 nm y otro a 543 nm de longitud de onda que corresponden al color verde. Para algunas de las mediciones no se usó un polarizador, ya que no se contaba con éste y por ello teníamos una combinación de polarizaciones, debido a que los láseres no estaban linealmente polarizados y se tenía un porcentaje

de las dos polarizaciones TE y TM durante la medición. Para los dos láseres verdes tenemos una polarización TM del 90 % y 10 % en TE, mientras que el láser rojo tiene un 80 % y 20 % respectivamente en cada polarización. Al final de los experimentos tuvimos la oportunidad de agregar un polarizador y elegir alguna polarización en particular. Los goniómetros y el medidor de potencia son controlados con una computadora y un programa desarrollado en el laboratorio.

Los resultados que se muestran en este trabajo son NPs de tres diferentes materiales y todas suspendidas en agua tridestilada. El primer tipo de coloide consiste en NPs esféricas de Poly (metil metacrilato), conocido como PMMA, de radios de 73 nm y 226 nm, el fabricante no nos proporcionaba incertidumbres en los tamaños, por lo que se usó la técnica de “dynamic light scattering” con un aparato comercial llamado Zetasizer modelo *Nano ZS90* para comprobar que los tamaños de partícula de las muestras fueran los que el fabricante especificaba.

El segundo tipo de coloide es una suspensión de partículas de dióxido de titanio, R902 (rutilo-TiO₂), de la empresa “DuPont”. Estas NPs no son totalmente esféricas ni monodispersas. Sin embargo, se consideran esferoidales y de acuerdo al fabricante, la distribución de tamaños se pueden considerar como una log-normal con un radio más probable de 202 nm y un ancho de distribución[83] alrededor de $\sigma=1.23$. En trabajos previos con el modelo del CSM para reflexión de luz coherente de un semi-espacio de un coloide polidisperso de TiO₂ se observó que para bajas concentraciones en volumen se podía considerar como un sistema monodisperso de partículas esféricas de un radio igual al radio más probable[68]. Por lo tanto, en la tesis se consideran éstas partículas esféricas y de radio de 202 nm. El índice de refracción de bulto es del dióxido de titanio rutilo. Debido a que es un material birefringente usamos la raíz cuadrada del promedio de la permitividad para obtener el IR promedio.

El tercer tipo de coloide son suspensiones de NPs de oro (Au) de diferentes tamaños, compradas de dos diferentes fabricantes. El primero se obtuvo de *SkySpring Nanomaterials, Inc.* que corresponde a partículas de 20 nm de radio y de *Sigma-Aldrich* para partículas de 200 nm de radio. Estas NPs son esféricas y con ancho de distribución muy angosto. Toda la información de tamaños fue proporcionada por el fabricante y el IR del Au para las longitudes de onda usadas fueron tomados de la literatura[84].

4.2. Consideraciones importantes para analizar el experimento y la teoría

Como ya se explicó en la última sección del capítulo anterior, se debe considerar un haz Gaussiano para simular lo mejor posible al experimento. Adicionalmente se debe considerar que en nuestro modelo teórico el medio de incidencia es el BK7. La matriz de los coloides es agua tridestilada. El medio de transmisión, que corresponde al medio 3, es el aire. Sin embargo, en el experimento se tiene a la película coloidal confinada entre el prisma (que ya es considerada en la teoría), y el cubreobjetos que no está considerado en los modelos teóricos. Para incorporar el cubreobjetos en los modelos de tal manera que se puedan comparar con las mediciones experimentales, simplemente se va a reemplazar el coeficiente de reflexión r_{23} con un coeficiente de reflexión de tres medios (la interfaz dos será vidrio-aire). Debido a que el cubreobjetos tiene un espesor de 0.185 mm que es muy grande comparado con la longitud de onda, podemos ignorar la interferencia debido a múltiples reflexiones dentro del cubreobjetos.

En la siguiente sección se presentan los resultados de las mediciones que se hicieron de películas coloidales comparándolas con los modelos teóricos. Se realizaron varias mediciones pero sólo se presentan los resultados más representativos para cada caso analizado. Se observa que en todos los casos experimentales aparecen dos ángulos críticos. El primer ángulo crítico se debe a la interfaz prisma-aire, mientras que el segundo ángulo crítico corresponde a la interfaz prisma-película coloidal. Se observa que entre los dos ángulos críticos hay una pérdida en reflectancia debido a la extinción de la película coloidal, es decir, hay pérdidas en la reflectancia debido a la absorción o al esparcimiento de las partículas.

4.3. Validación teórico-experimental

Para el caso de las suspensiones de TiO_2 se usó únicamente el láser rojo, y para las suspensiones coloidales de NPs de PMMA se usaron los dos láseres verdes, 543 nm y 517 nm de longitud de onda. Para las mediciones de películas coloidales de oro, se utilizó el láser verde ya que es la longitud de onda donde se tiene la resonancia plasmónica del oro más notoria, por lo que se observan mayores pérdidas a esa longitud de onda. Los valores de los índices de refracción de las partículas en sus respectivas longitudes de onda se tomaron de la literatura. Para el oro a 543 nm de longitud de onda su IR[84] es de, $n = 0.463 + 2.265i$ y para la longitud de onda de 517 nm[84], $n = 0.6798 + 1.986i$; para las partículas PMMA a 543 nm el IR[85] es de, $n = 1.493$; y a 517 nm el IR[85], $n = 1.494$;

para el TiO_2 a 638 nm el IR[86] es $n=2.581$ y por último el IR del agua[87] a 517 nm, $n=1.335$, para 543 nm, $n=1.334$ y para 638 nm $n=1.331$.

En las siguientes secciones se presentan los comparativos de cada uno de los resultados de las diferentes suspensiones coloidales.

4.4. Película coloidal de NPs de oro

En las figuras 4.3 y 4.4 se muestra la reflectividad como función del ángulo de incidencia para películas extremadamente pequeñas, a una fracción de volumen del 0.0003 % para suspensiones de NPs de oro de 20 nm y 200 nm de radio, respectivamente. Se usaron dos diferentes espesores para cada tamaño de partícula. Se puede observar en estas gráficas la presencia de dos ángulos críticos, uno entre el vidrio BK7 y el aire alrededor de 41 grados, y uno segundo entre el vidrio BK7 y el medio homogéneo, en este caso agua tridestilada, alrededor de 61 grados. Evidentemente, la influencia de las partículas coloidales es más importante para ángulos de incidencia alrededor y entre los dos ángulos críticos. La contribución máxima de las partículas a la reflectividad se observa un valle en las curvas justo antes del segundo ángulo crítico. Físicamente estos ángulos de incidencia corresponden a la luz que viaja paralela a la interfaz de la película coloidal. Es notable que a una fracción de volumen de partículas de oro tan pequeña se detecte en pocos microlitros (2-12 μl) de muestra.

En el caso de NPs de oro de 20 nm de radio se espera que el modelo de medio efectivo de MG sea una aproximación válida. A estos tamaños de partículas el esparcimiento es despreciable, sin embargo, la absorción no lo es, debido a que la longitud de onda usada fue de 543 nm, que es cercana la absorción óptima. Entonces, como era de esperarse, el MME de MG reproduce de manera correcta la curva experimental en la Fig. 4.3. De igual manera, se puede observar que los modelos de van de Hulst y el CSM, también reproducen correctamente los datos experimentales.

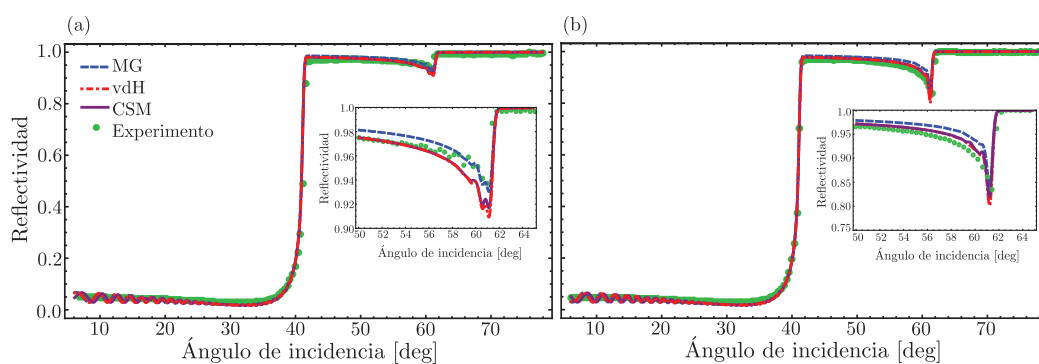


FIGURA 4.3: Reflectividad óptica de una película coloidal confinada de oro de 20 nm de radio con un promedio de polarización del 10 % en TE y 90 % en TM del láser de 543 nm de longitud de onda con un ancho de cintura de $17 \mu\text{m}$ y una fracción de volumen del 0.0003 %. (a) El espesor de la película es de $18.5 \mu\text{m}$. (b) El espesor de la película es de $21.06 \mu\text{m}$. La línea punteada azul es el modelo de Maxwell Garnett. La línea roja punteada con puntos es el modelo de van de Hulst. La línea morada sólida es el CSM. Los puntos verdes son los datos experimentales. El recuadro a la derecha es un aumento en la zona de la extinción para observar mejor los cambios en ambas mediciones.

Para las NPs de 200 nm de radio no se espera que MG sea una buena aproximación. Se observa en la Fig. 4.4, que MG se desvía considerablemente de los datos experimentales, sin embargo reproduce de manera cualitativa la forma de la curva. Los otros dos modelos, vdH y CSM, reproducen de manera correcta la curva experimental.

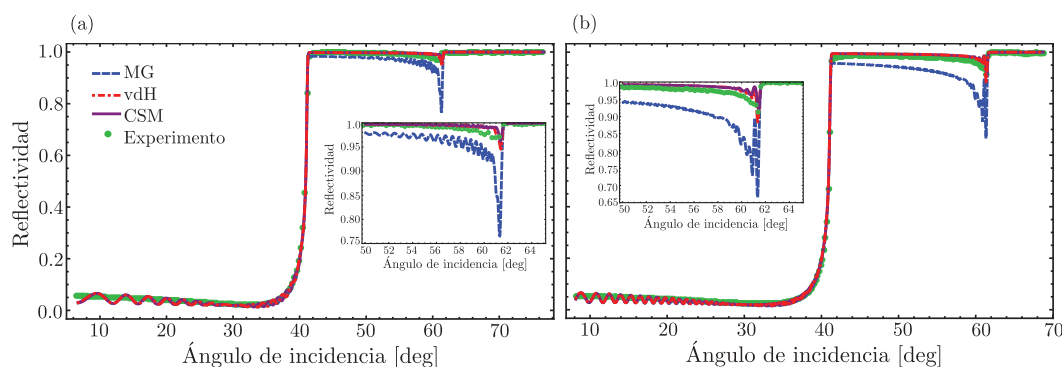


FIGURA 4.4: Reflectividad de una película coloidal confinada de oro de 200 nm de radio con un promedio de polarización del 10 % en TE y 90 % en TM del láser de 517 nm de longitud de onda, un ancho de cintura de $35 \mu\text{m}$ y una fracción de volumen del 0.0006 %. (a) El espesor de la película es de $9.3 \mu\text{m}$. (b) El espesor de la película es de $25 \mu\text{m}$. La línea punteada azul es el modelo de Maxwell Garnett. La línea roja punteada con puntos es el modelo de van de Hulst. La línea morada sólida es el CSM. Los puntos verdes son los datos experimentales. El recuadro a la derecha es un aumento en la zona de la extinción para observar mejor los cambios en ambas mediciones.

En la Figs. 4.3 y 4.4, para ángulos de incidencia bajos, menores al ángulo crítico de la interfaz prisma-aire, todos los modelos tienen el mismo comportamiento. De hecho, para

estos ángulos la reflectividad es básicamente insensible a la presencia de las partículas y por lo tanto, corresponde únicamente a la reflectividad de la película de agua tridestilada. También debemos observar, que las oscilaciones por interferencia se suavizan casi por completo en los cálculos teóricos, en comparación con lo que se tendría con una onda plana, como resultado del uso del valor estimado del ancho de cintura del haz usando la integral de la ecuación (3.183), algunas oscilaciones se conservan en las curvas teóricas. Los datos experimentales no muestran estas oscilaciones. Se cree que esto se debe a que no hubo un paralelismo perfecto entre las interfaces de la película coloidal.

Ahora se muestran los resultados de las partículas de PMMA a dos diferentes tamaños.

4.5. Película coloidal de NPs de PMMA

En las Figs. 4.5 y 4.6 se muestra la reflectividad en función del ángulo de incidencia para una película coloidal de NPs de PMMA con tamaños de 73 nm y 226 nm de radio, respectivamente. En cada figura se usaron diferentes fracciones de volumen y espesores de las películas.

En este experimento las muestras fueron mucho más concentradas, entre el 2% y el 4% de fracción de volumen. Pudiendo apreciar que el CSM y el MME de vdH reproducen adecuadamente las curvas experimentales. Sin embargo, el MME de MG falla completamente después del primer ángulo crítico. Esto se esperaba, debido a que en este caso la absorción es despreciable y las pérdidas dentro de la película coloidal son debidas únicamente al esparcimiento y el MME de MG no toma en cuenta pérdidas por esparcimiento. Se muestra de cualquier forma los resultados de MG para enfatizar el punto y que antes del primer ángulo crítico se puede considerar el uso del MME de MG.

En la Fig. 4.5 se aprecian algunas oscilaciones, y esto se debe a que el paralelismo entre las interfaces de la película coloidal es mucho mejor comparado a las otras mediciones. También se observan algunas diferencias entre los modelos teóricos del CSM y el MME de vdH y el experimento en el rango de ángulos de incidencia entre 50 y 60 grados. Se cree que se debe al error en el espesor estimado de la película coloidal, lo cual podría pasar si la película coloidal no llena completamente el espacio entre el cubreobjetos y la cara plana del prisma. La incertidumbre del espesor de la película, se obtiene a partir de la incertidumbre del peso medido, en este caso corresponde a la incertidumbre de la balanza, que se relaciona directamente con el volumen de la gota y considerando el área del cubreobjetos, se obtiene que la incertidumbre del espesor es de 100 nm.

En la Fig. 4.6 se observa la diferencia entre las predicciones del MME de vdH y el CSM justo detrás del segundo ángulo crítico, y claramente el CSM reproduce mucho mejor la

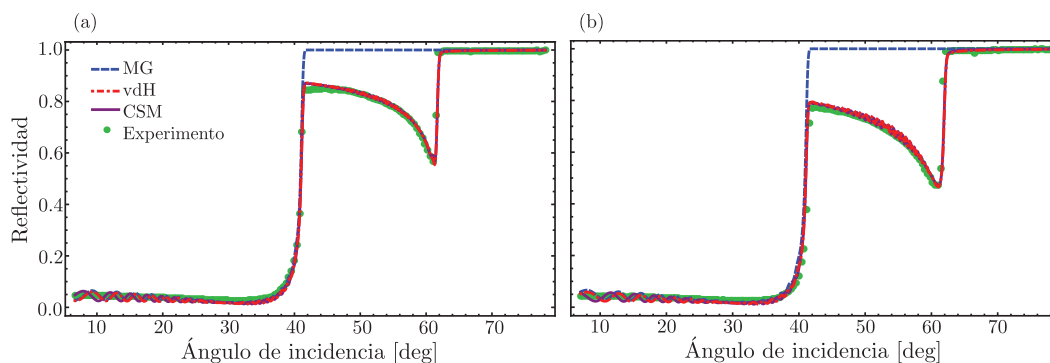


FIGURA 4.5: Reflectividad de una película coloidal confinada de PMMA de 73 nm de radio con un promedio de polarización del 10 % en TE y 90 % en TM del láser de 543 nm de longitud de onda y un ancho de cintura de 17 μm . (a) El espesor de la película es de 12.4 μm y una fracción de volumen del 2 %. (b) El espesor de la película es de 10.45 μm y una fracción de volumen del 4 %. La línea punteada azul es el modelo de Maxwell Garnett. La línea roja punteada con puntos es el modelo de van de Hulst. La línea morada sólida es el CSM. Los puntos verdes son los datos experimentales.

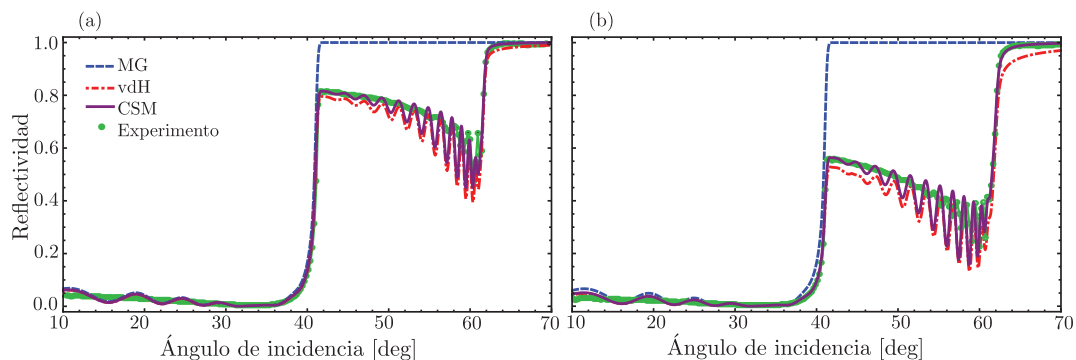


FIGURA 4.6: Reflectividad de una película coloidal confinada de PMMA de 226 nm de radio con una polarización TM del láser de 517 nm de longitud de onda y un ancho de cintura de 10 μm . (a) El espesor de la película es de 3.98 μm y una fracción de volumen del 1.6 %. (b) El espesor de la película es de 3.98 μm y una fracción de volumen del 4.5 %. La línea punteada azul es el modelo de Maxwell Garnett. La línea roja punteada con puntos es el modelo de van de Hulst. La línea morada sólida es el CSM. Los puntos verdes son los datos experimentales.

curva experimental que el modelo de vdH. Esta diferencia con el MME de vdH se había observado con anterioridad para la reflectividad de un coloide en un semi-espacio en una configuración de reflexión interna[68].

En ambas figuras 4.5 y 4.6, se puede observar que el MME de MG, el de vdH y el CSM difieren a ángulos bajos. Sin embargo, la comparación con los datos experimentales a ángulos bajos no proporcionan ninguna idea, ya que las oscilaciones por interferencia en las mediciones experimentales se promedian por completo, esto debido, a la ausencia de un paralelismo perfecto entre las interfaces.

4.6. Película coloidal de NPs de TiO_2

Finalmente, en la Fig. 4.7 presentamos la gráfica de la reflectividad óptica de una suspensión de NPs de TiO_2 usando un láser rojo. El TiO_2 no tiene absorción pero cuenta con un alto esparcimiento comparado con las otras suspensiones coloidales usadas. Nótese que la fracción de volumen usada en estos experimentos es baja comparada con el PMMA. Se aprecia de nuevo que ambos modelos, vdH y el CSM, reproducen correctamente las mediciones experimentales. También hay que señalar que el MME de MG falla en la región entre los dos ángulos críticos por las razones anteriormente explicadas.

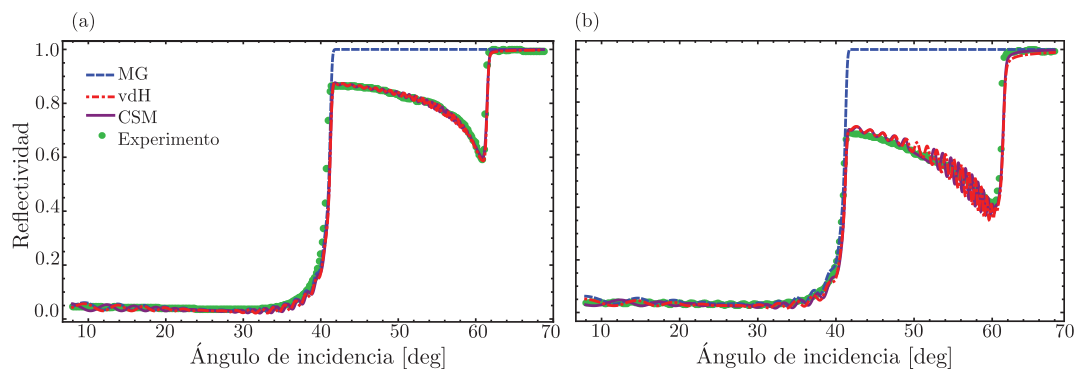


FIGURA 4.7: Reflectividad de una película coloidal confinada de PMMA de 202 nm de radio con una polarización del 20 % en TE y 80 % en TM del láser de 638 nm de longitud de onda y un ancho de cintura de 22 μm . (a) El espesor de la película es de 12 μm y una fracción de volumen del 0.025 %. (b) El espesor de la película es de 7.8 μm y una fracción de volumen del 0.1 %. La línea punteada azul es el modelo de Maxwell Garnett. La línea roja punteada con puntos es el modelo de van de Hulst. La línea morada sólida es el CSM. Los puntos verdes son los datos experimentales.

4.7. Límites de validez del medio efectivo

En esta sección se presentarán diferentes resultados teóricos utilizando diferentes índices de refracción mostrando los casos en particular donde las teorías de medio efectivo son diferentes a las predicciones del CSM y algunos límites de validez de los medios efectivos. El primer caso que se analizan son coloides de NPs de PMMA como se ve en la figura 4.8.

4.7.1. Nanopartículas de PMMA

Se utilizaron suspensiones de NPs de PMMA con un IR de 1.49. En general el CSM predice mucho mejor los resultados experimentales junto con el vdH, pero ahora se ven algunos casos donde se muestra que el modelo de vdH también falla.

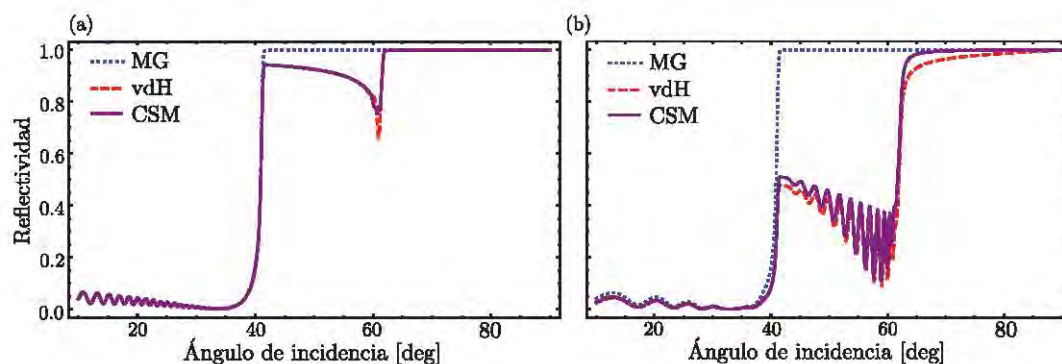


FIGURA 4.8: Reflectividad de una película coloidal confinada de PMMA con una polarización TM del láser de 515 nm de longitud de onda y un ancho de cintura de 17 μm . (a) El espesor de la película es de 17 μm y una fracción de volumen del 0.3% y un radio de 100 nm. (b) El espesor de la película es de 4 μm y una fracción de volumen del 4% y un radio de 200 nm. La línea punteada azul es el modelo de Maxwell Garnett. La línea roja punteada con puntos es el modelo de van de Hulst. La línea morada sólida es el CSM.

Como se observa en la Fig. 4.8 se tiene que el modelo de MG no considera pérdidas por esparcimiento y la absorción es despreciable por lo que usar este modelo sería totalmente inadecuado. Además a partir del 4% de fracción de volumen y el radio de 200 nm se empiezan a observar estas diferencias, entre vdH y CSM únicamente en la parte del valle, mientras que el corrimiento del segundo ángulo crítico es casi nulo, lo cual no modificaría el valor del índice de refracción parte real. Si se usaran fracciones de volumen ligeramente más altas y radios mucho mayores a 200 nm, las diferencias serán mucho más visibles y el único modelo que predice adecuadamente los resultados sería el CSM. Se pueden usar los modelos de vdH y el CSM de forma indiferente cuando tenemos partículas menores a 100 nm de radio. Conociendo así que para este tipo de tamaños y fracciones de volumen bajas lo conveniente es utilizar vdH por simplicidad.

4.7.2. Nanopartículas de Nitruro de Silicio

Utilizando ahora un índice de refracción del 2.10 que corresponde al IR del nitruro de silicio en el visible, las curvas de reflectancia se muestran en la figura 4.9. En la Fig. 4.9 el modelo de MG es un modelo que no se debería usar para este tipo de partículas. Además

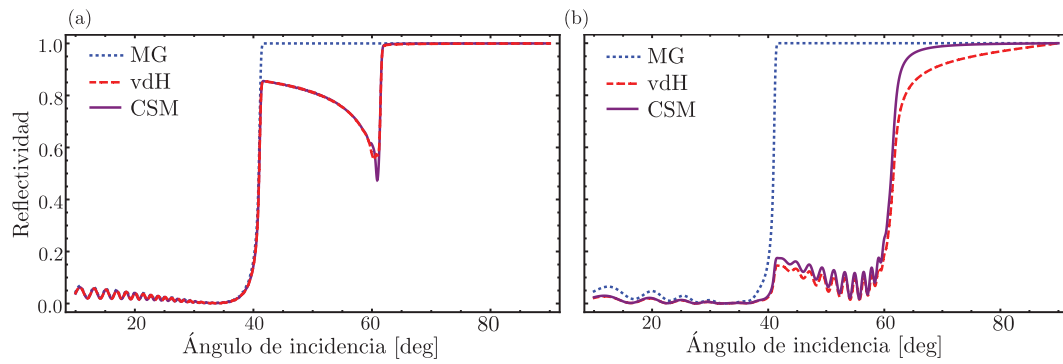


FIGURA 4.9: Reflectividad de una película coloidal confinada de partículas de un IR de 2.10 con una polarización TM del láser de 515 nm de longitud de onda y un ancho de cintura de 17 μm . (a) El espesor de la película es de 17 μm y una fracción de volumen del 0.03 % y un radio de 100 nm. (b) El espesor de la película es de 4 μm y una fracción de volumen del 1 % y un radio de 200 nm. La línea punteada azul es el modelo de Maxwell Garnett. La línea roja punteada con puntos es el modelo de van de Hulst. La línea morada sólida es el CSM.

a partir del 1 % de fracción de volumen y el radio de 200 nm se empiezan a observar estas diferencias, entre vdH y CSM. Si se usan fracciones de volumen ligeramente más altas y radios mucho mayores a 200 nm, las diferencias serán mucho más visibles. A diferencia del caso anterior en el que las fracciones de volumen son mucho menores y esto es debido al IR mucho mayor al caso del PMMA. De igual forma el CSM tendría un mejor comportamiento comparado a los MME.

4.7.3. Nanopartículas de TiO_2

En esta subsección se consideran partículas de un índice de refracción de 2.68. Se tiene un caso similar al de la Fig. 4.9 y tiene un comportamiento similar debido a su cercanía en IR. Se observa que las mayores diferencias son en el segundo ángulo crítico y ángulos justos después del primer ángulo crítico. A pesar de que las diferencias no son muy grandes, entre más grande sea la partícula y el índice de refracción aumente (sin tener absorción), las diferencias irán incrementándose y el modelo del CSM suponemos que describirá mejor el experimento.

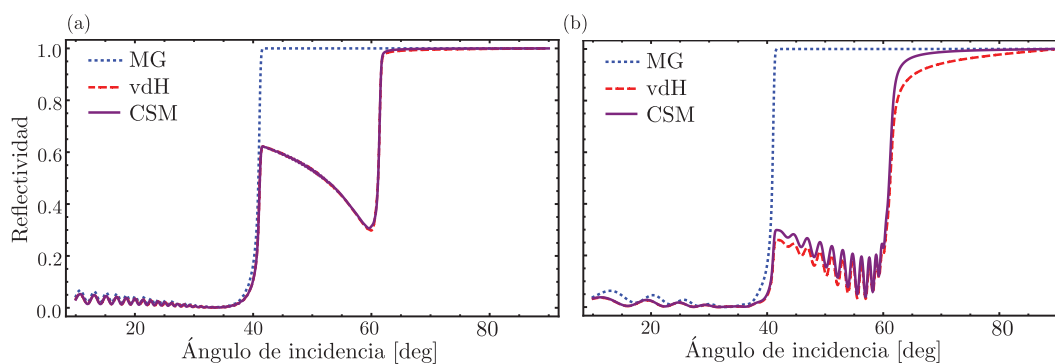


FIGURA 4.10: Reflectividad de una película coloidal confinada de TiO_2 con una polarización TM del láser de 515 nm de longitud de onda y un ancho de cintura de $17 \mu\text{m}$. (a) El espesor de la película es de $17 \mu\text{m}$ y una fracción de volumen del 0.03 % y un radio de 100 nm. (b) El espesor de la película es de $4 \mu\text{m}$ y una fracción de volumen del 1 % y un radio de 200 nm. La línea punteada azul es el modelo de Maxwell Garnett. La línea roja punteada con puntos es el modelo de van de Hulst. La línea morada sólida es el CSM.

A continuación se estudian los límites de validez pero en el caso de partículas metálicas.

4.7.4. Nanopartículas de Oro

Para el caso del oro con un IR de $0.791+2.023i$, se podría esperar que MG tuviera un comportamiento similar a vdH y CSM, debido a que el tamaño de partícula no es muy pequeña comparada a la longitud de onda como se observa en la Fig. 4.11. El MME de MG falla ligeramente en la zona angular entre los dos ángulos críticos debido a que la partícula es de 100 nm de radio, y se puede deducir que la parte debida a la extinción MG fallaría en la predicción. En cambio vdH y CSM podría funcionar bastante bien para tamaños de 100 nm para abajo y fracciones de volumen no muy altas. En cambio si aumenta la fracción de volumen y el tamaño de partícula, el CSM predice mejores resultados y por lo tanto para partículas mayores de 200 nm y densidades mayores al 1 % en fracción de volumen, vdH no será adecuado usarlo.

Ahora presentaremos el caso de NPs de plata, otro metal comúnmente usado en coloides y en nanofotónica.

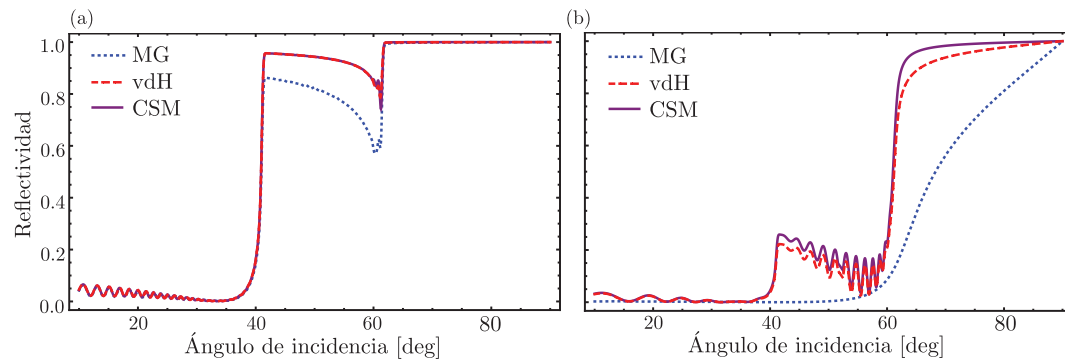


FIGURA 4.11: Reflectividad de una película coloidal confinada de oro con una polarización TM del láser de 515 nm de longitud de onda y un ancho de cintura de $17 \mu\text{m}$. (a) El espesor de la película es de $17 \mu\text{m}$ y una fracción de volumen del 0.003% y un radio de 100 nm. (b) El espesor de la película es de $4 \mu\text{m}$ y una fracción de volumen del 1% y un radio de 200 nm. La línea punteada azul es el modelo de Maxwell Garnett. La línea roja punteada con puntos es el modelo de van de Hulst. La línea morada sólida es el CSM.

4.7.5. Nanopartículas de Plata

Considerando un IR de $0.05+3.27i$ de la plata se tiene la Fig. 4.12, en este caso lo que se observa es un cambio mucho más drástico comparado con los resultados de NPs de oro. A partir de 100 nm de radio y 0.1% de fracción de volumen, los cambios son mucho más notables. El caso que se presenta en la Fig. 4.12b, es ligeramente mayor y se observan corrimientos en ángulo crítico usando MG alrededor de 5 grados, lo que estaría prediciendo algo totalmente incorrecto. Las fallas usando el modelo de vdH no son tan graves comparados con el modelo de MG, pero se sigue teniendo diferencias en la zona de la extinción y daría la impresión de que se está considerando una fracción de volumen mucho mayor que la utilizada, debido a la caída de la reflectancia entre el primero y segundo ángulo crítico. Para terminar el caso de partículas metálicas mostremos el caso del aluminio.

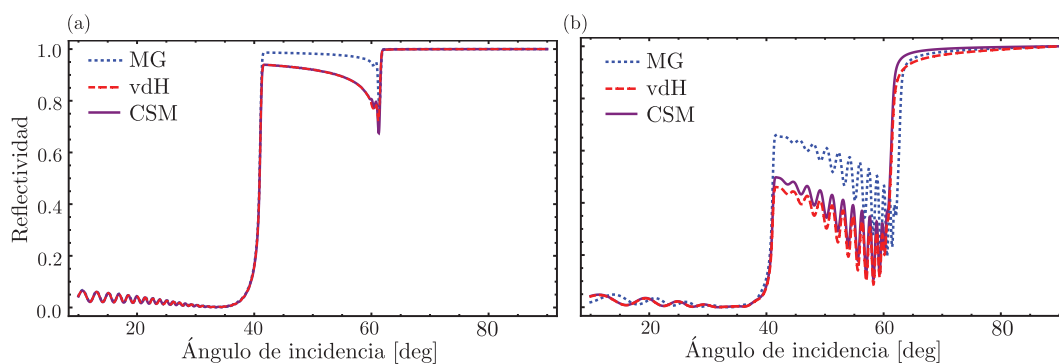


FIGURA 4.12: Reflectividad de una película coloidal confinada de plata con una polarización TM del láser de 515 nm de longitud de onda y un ancho de cintura de $17 \mu\text{m}$. (a) El espesor de la película es de $17 \mu\text{m}$ y una fracción de volumen del 0.003% y un radio de 100 nm. (b) El espesor de la película es de $4 \mu\text{m}$ y una fracción de volumen del 0.4% y un radio de 200 nm. La línea punteada azul es el modelo de Maxwell Garnett. La línea roja punteada con puntos es el modelo de van de Hulst. La línea morada sólida es el CSM.

4.7.6. Nanopartículas de Aluminio

Para el caso de NPs de aluminio, que se sabe que es un buen reflector, y considerando un IR de $0.868+6.22i$, se tiene la Fig. 4.13.

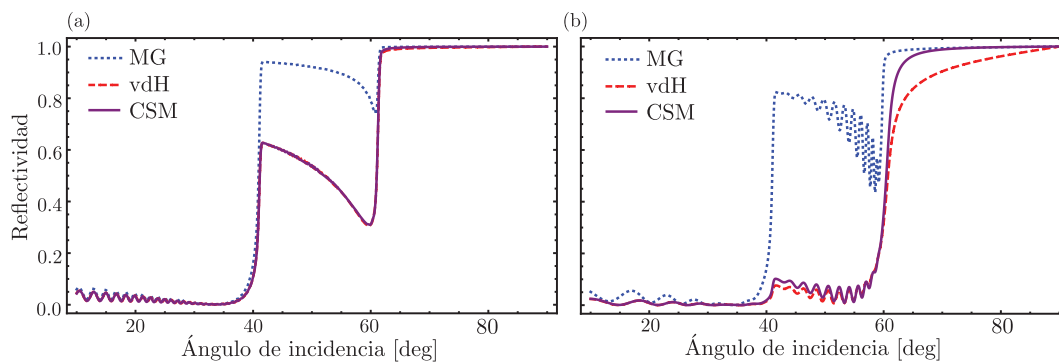


FIGURA 4.13: Reflectividad de una película coloidal confinada de aluminio con una polarización TM del láser de 515 nm de longitud de onda y un ancho de cintura de $17 \mu\text{m}$. (a) El espesor de la película es de $17 \mu\text{m}$ y una fracción de volumen del 0.3% y un radio de 100 nm. (b) El espesor de la película es de $4 \mu\text{m}$ y una fracción de volumen del 0.4% y un radio de 200 nm. La línea punteada azul es el modelo de Maxwell Garnett. La línea roja punteada con puntos es el modelo de van de Hulst. La línea morada sólida es el CSM.

Las diferencias con el modelo de MG son muy notorias en ambas gráficas y se ven aún mas estas diferencias cuando se incrementa la fracción de volumen, en comparación con el oro o en el caso muy marcado de la plata. Se observa en la Fig. 4.13b un corrimiento hacia la izquierda, en cambio en la plata había un corrimiento hacia la derecha, lo cual implica un cambio considerable en las propiedades ópticas del sistema y que se debería tener cuidado al usar MG para este tipo de partículas con tamaños mayores a 200 nm de radio.

Por último, veamos qué sucede para el caso donde tengamos un IR con una parte real muy grande y una cierta parte imaginaria. En este caso se analizan partículas de Silicio.

4.7.7. Nanopartículas de Silicio

En el caso del Silicio, que es un semiconductor, con un IR de $4.223+0.061i$ se observa en la Fig. 4.14 que el modelo de MG sigue teniendo diferencias con respecto a vdH y CSM, y se vuelve a tener el caso que para partícula pequeña y fracciones de volumen bajas: vdH y CSM se comportan de manera similar. Sin embargo se tienen ligeras diferencias cuando el tamaño de partícula es mayor de 200 nm de radio y fracciones de volumen mayores al 1 %.

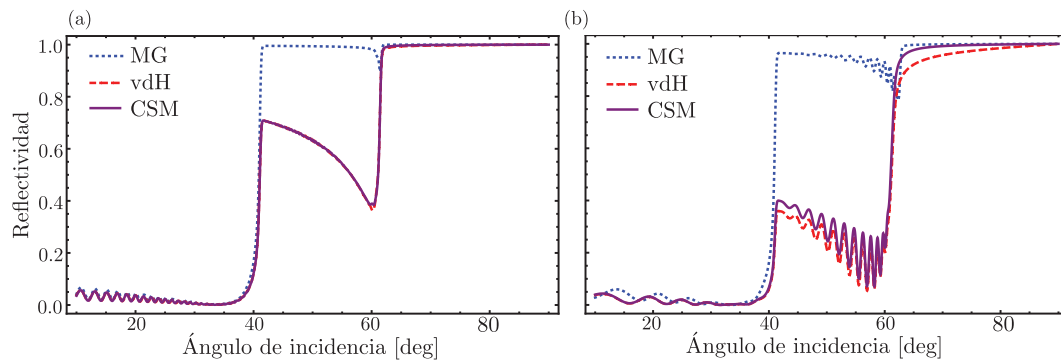


FIGURA 4.14: Reflectividad de una película coloidal confinada de silicio con una polarización TM del láser de 515 nm de longitud de onda y un ancho de cintura de $17 \mu\text{m}$. (a) El espesor de la película es de $17 \mu\text{m}$ y una fracción de volumen del 0.03 % y un radio de 100 nm. (b) El espesor de la película es de $4 \mu\text{m}$ y una fracción de volumen del 1 % y un radio de 200 nm. La línea punteada azul es el modelo de Maxwell Garnett. La línea roja punteada con puntos es el modelo de van de Hulst. La línea morada sólida es el CSM.

Es importante señalar que el medio efectivo de van de Hulst es muy buena aproximación para la reflectividad entre dos ángulos críticos cuando se tenga el caso de partícula pequeña y fracciones de volumen bajas. Mientras que el MME de MG es recomendable solo cuando se consideren partículas muy pequeñas y absorbentes (la absorción debe dominar sobre el esparcimiento que es pequeño para partículas pequeñas), comparadas con la longitud de onda, es decir, menores a 40 nm las predicciones serán adecuadas siempre y cuando tengamos fracciones de volumen bajas. En todos los casos el CSM será un modelo mucho mejor, siempre y cuando no tengamos fracciones de volumen muy altas, mayores al 10 %, y siempre con el cuidado de que el IR de las partículas no esté muy alejado del IR de la matriz, como es el caso del TiO_2 donde las fracciones de volumen serán más bajas del 10 % para la validez del modelo como se mostró en los ejemplos de esta sección, además debido a la naturaleza del modelo del CSM, este modelo tiene sus limitaciones en fracciones de volumen altas.

4.8. Comentarios adicionales

En esta última sección del capítulo, se muestran cálculos de reflectividad con los tres modelos para ángulos de incidencia bajos. Como ya se mostró en la sección anterior las diferencias más grandes entre modelos se encuentran entre la zona angular de los dos ángulos críticos. Pero ahora nos enfocaremos a ángulos bajos, mostrando una región angular entre 10 y 40 grados. Observando qué sucede para partículas grandes y fracciones de volumen altas. Como es de esperarse cuando tenemos fracciones de volumen bajas, la contribución debido a las partículas es muy pequeña (tanto en valor absoluto como en valor relativo) en ángulos bajos. De hecho mientras mas grandes las partículas, menos la contribución de estas a la reflectividad a ángulos bajos. Pero lo que no se sabe, es en el caso de fracciones de volumen altas. Nos enfocaremos para películas coloidales de PMMA y dióxido de titanio, debido que experimentalmente se puede llegar a fracciones de volumen muy altas. Para el caso del PMMA, tenemos la siguiente figura.

Como se observa en la Fig. 4.15a los tres modelos no se separan considerablemente aunque MG a lo largo de la curva sobreestima la reflectancia muy cerca del primer ángulo crítico. El modelo de vdH, va ligeramente desfasado con respecto al CSM pero las diferencias no son muy fuertes. Mientras que en la Fig. 4.15b se observa una sobreestimación de MG con respecto al vdH y CSM. En ambos casos se tiene un tamaño de partícula grande y una fracción de volumen alta. Se puede concluir que para tamaños de partículas pequeñas las diferencias podrían ser despreciables.

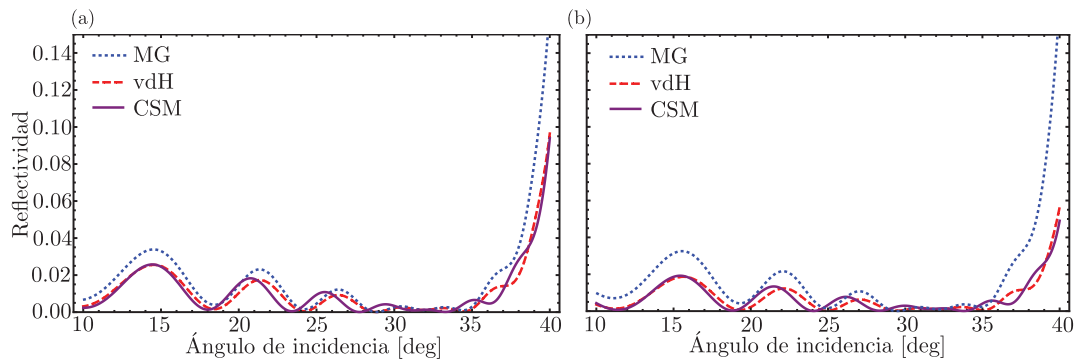


FIGURA 4.15: Reflectividad de una película coloidal confinada de PMMA con una polarización TM del láser de 515 nm de longitud de onda y un ancho de cintura de 25 μm . (a) El espesor de la película es de 4 μm y una fracción de volumen del 5% y un radio de 200 nm. (b) El espesor de la película es de 4 μm y una fracción de volumen del 10% y un radio de 200 nm. La línea punteada azul es el modelo de Maxwell Garnett. La línea roja punteada con puntos es el modelo de van de Hulst. La línea morada sólida es el CSM.

Ahora, cambiando de tipo de partícula, pasamos al dióxido de titanio.

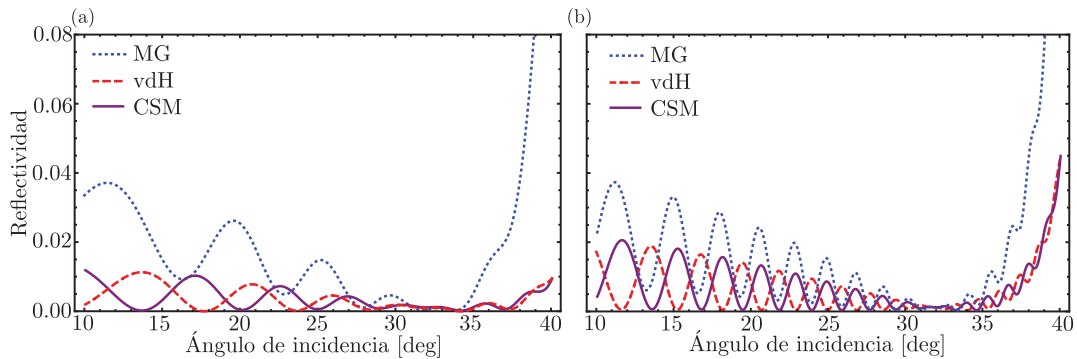


FIGURA 4.16: Reflectividad de una película coloidal confinada de TiO_2 con una polarización TM del láser de 515 nm de longitud de onda y un ancho de cintura de 25 μm . (a) El espesor de la película es de 4 μm y una fracción de volumen del 5% y un radio de 250 nm. (b) El espesor de la película es de 10 μm y una fracción de volumen del 1% y un radio de 250 nm. La línea punteada azul es el modelo de Maxwell Garnett. La línea roja punteada con puntos es el modelo de van de Hulst. La línea morada sólida es el CSM.

Lo que se obtiene para partícula grande y fracción de volumen alta, como se ve en la Fig. 4.16a pero espesor delgado es una sobreestimación de MG en reflectancia y además se observa que vdH va muy desfasado con el CSM, pero cerca del ángulo crítico entre el vidrio-aire, los dos modelos se vuelven a juntar. Es interesante observar las oscilaciones que se observan en vdH y CSM, esto es debido a las resonancias de Mie, ya que en el MME de MG no aparecen estos mínimos. Para una densidad relativamente baja (1%), pero

un espesor mucho mayor que el caso (a), observamos una diferencia mucho mayor entre los tres modelos pero cualitativamente vdH y CSM guardan el mismo comportamiento.

Es importante señalar que en realidad hay diferencias entre los tres modelos en ángulos bajos, pero en ocasiones debido al tipo de muestras con las que se trabajan estas diferencias son despreciables. Lo que se debe tener en mente es que para partículas grandes y fracciones de volumen altas, si observamos ángulos de incidencia bajos tendremos diferencias. Caracterizar sistemas de películas confinadas coloidales en ángulos bajos, resulta ser retador, debido a que el sistema óptico con el que se mediría tendrá que tener una muy buena resolución en el valor de la reflectividad (por ejemplo, por debajo de 0.1%), que en general es difícil.

Capítulo 5

Propiedades Ópticas de nanofluidos aplicado a sensores

En este capítulo se presentan resultados experimentales que ilustran posibles aplicaciones del conocimiento y metodología generados a sensores optoquímicos. Se propone e investiga un método para determinar el tamaño o el índice de refracción de nanopartículas coloidales no-absorbentes utilizando el dispositivo experimental propuesto en esta tesis, y el modelo de medio efectivo de vdH. Se muestra la viabilidad de monitorear la formación de agregados como base para usar nanocoloides como sensores optoquímicos.

5.1. Obtención del tamaño de partícula a partir de propiedades ópticas de coloides

En esta sección se trabajará con nanofluidos, para los que se puede usar el modelo de medio efectivo de vdH, analizado en el Capítulo 3. Principalmente se utilizará la ecuación (3.186), para caracterizar el índice de refracción de una suspensión coloidal de partículas diluidas. Generalmente, la ecuación (3.186) es un número complejo. La parte real de n_{ef} se relaciona con la refracción de un haz de luz colimado en la interfaz con un nanofluido[88, 89]. La parte imaginaria está relacionada con la atenuación de la luz y cómo se propaga a través de la suspensión coloidal. La intensidad de la componente coherente de la luz decae de acuerdo a la ley de Beer-Lambert[90, 91],

$$I = I_0 e^{-2k_o \text{Im}(n_{\text{ef}})z}, \quad (5.1)$$

donde se define, generalmente, $\mu_{\text{ext}}=2k_o \text{Im}(n_{\text{ef}})$ como el coeficiente de extinción. El coeficiente de extinción también se relaciona con las secciones transversales de esparcimiento

(σ_{sca}) y de absorción (σ_{abs}) de las partículas de la siguiente manera

$$\mu_{\text{ext}} = \rho\sigma_{\text{sca}} + \rho\sigma_{\text{abs}}, \quad (5.2)$$

donde ρ es la densidad de número de las partículas. Tanto la parte real e imaginaria del n_{ef} juegan un papel muy importante en la reflectividad óptica. Sin embargo, dependiendo del tamaño de partícula y la composición del nanofluido, las ecuaciones de Fresnel con un índice de refracción efectivo pueden requerir correcciones[10].

La ecuación (3.186), predice una relación lineal entre el incremento del índice de refracción, y la concentración de las partículas. Esto considera, que el esparcimiento debido a las partículas está en el régimen de esparcimiento independiente, es decir, está suficientemente diluido para que la parte imaginaria pueda ser descrita por la ecuación (3.186)[92]. Para suspensiones más concentradas el esparcimiento independiente ya no es válido. En este caso, se cuenta con un modelo teórico que se propuso hace ya muchos años y que ha sido estudiado en el grupo de trabajo, pero que está fuera del objetivo de este trabajo doctoral, y lleva por nombre Aproximación Cuasi-Cristalina (en inglés “Cuasi-Crystalline Approximation”, CCA)[92].

Algunos métodos para caracterizar partículas no-absorbentes en suspensión basados en mediciones de incrementos del índice de refracción parte imaginaria se han propuesto y estudiado[88, 89, 93]. Estos métodos se han aplicado únicamente para partículas esféricas muy poco absorbentes.

Lo que se propone en este trabajo es una variación de los métodos estudiados en[88, 89, 93] para determinar sólo el tamaño de partícula o el índice de refracción sin saber con precisión la fracción de volumen que ocupan las partículas. El método que se propone es adecuado para ser utilizado con el dispositivo experimental propuesto en esta tesis. Consiste en medir el siguiente parámetro efectivo, que denotamos por X , y se define como,

$$X = \frac{\text{Re}(\Delta n_{\text{ef}})}{\text{Im}(\Delta n_{\text{ef}})}, \quad (5.3)$$

donde

$$\Delta n_{\text{ef}} = n_{\text{ef}} - n_{\text{m}}. \quad (5.4)$$

En la ecuación (5.4), n_{ef} está dado por la ecuación (3.186) y n_{m} es el índice de refracción del medio matriz. Se puede ver de la ecuación (5.4), que mientras van de Hulst sea válido, el parámetro X será independiente de la concentración de la suspensión. Pero, X como es únicamente función del IR efectivo, dependerá del tamaño de partícula, incluso si se tienen partículas muy pequeñas. Además el parámetro X dependerá de la forma y composición de las partículas.

A continuación se presentarán mediciones de reflectancia de suspensiones de PMMA y encontraremos el parámetro X en base a ajustes realizados de la reflectancia, usando el MME de vdH para obtener la parte real (n') e imaginaria (n'') y así obtener el parámetro efectivo e inferir el tamaño de partícula. Se escogieron tres coloides de PMMA con tamaños de partícula diferentes y del orden de decenas de nanómetros. El primer resultado es para el coloide con partículas más pequeñas. Cabe señalar que la forma de saber que teníamos una partícula más pequeña que otra, fue gracias a las mediciones del Zetasizer, que serán las mediciones que se compararan para validar el método de medición del parámetro efectivo X y que se mostrarán en la Tabla 5.1.

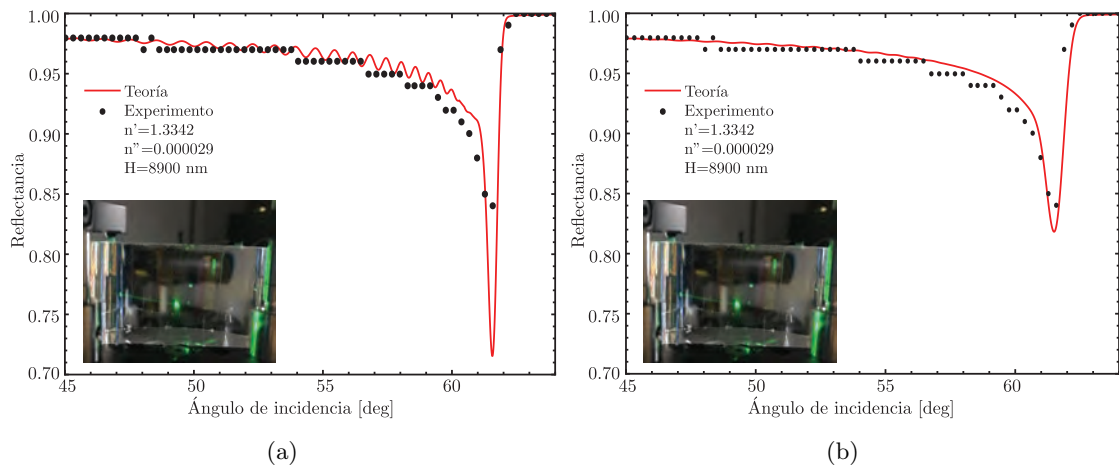


FIGURA 5.1: Ajuste de la medición de reflectancia como función del ángulo de incidencia usando el MME de vdH. La línea roja fue el ajuste mientras que los puntos negros corresponden a los datos experimentales. El espesor de la película es de 8900 nm, $n'=1.3392$, $n''=0.000029$. Se observa un recuadro de una foto del experimento en curso. (a) Corresponde a una gráfica con un ancho de cintura del haz de $20\mu\text{m}$. (b) Corresponde a una gráfica con un ancho de cintura del haz de $10\mu\text{m}$.

En la Fig. 5.1 se muestran dos gráficas modificando el ancho de cintura del haz láser. Esto se realizó para promediar las oscilaciones en la reflectancia y ver una línea de ajuste más clara con respecto a las mediciones experimentales. Los valores del IR obtenidos al realizar este promedio en las curvas de reflectancia no se ven afectados, es decir, son los mismos valores de ajuste sin modificar el ancho de cintura del haz. Los valores del índice de refracción del ajuste son $n'=1.3392$ y $n''=0.000029$. Considerando que las partículas están inmersas en agua con un IR de 1.3357 a 515 nm de longitud de onda (en todos los casos analizados), podemos calcular sin ningún problema el parámetro X . En base a nuestro diseño experimental, la incertidumbre que se tiene es debido a la resolución angular del barrido del ángulo de incidencia que está directamente relacionado con la obtención del IR parte real. Teniendo un valor de incertidumbre de $\Delta n'=5 \times 10^{-4}$. La incertidumbre en la parte imaginaria del IR es mucho menor que la incertidumbre de la parte real, por lo que no se considera en el análisis. Por lo tanto, el valor que se obtiene

para este caso es de $X=120.60\pm 17.24$ que corresponde a un radio de 34.5 nm. En la siguiente figura se muestran cálculos teóricos de la X para compararlos con los valores experimentales de la X y obtener el tamaño de partícula.

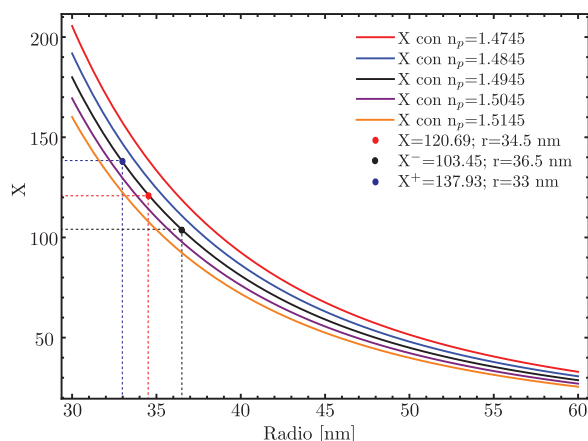


FIGURA 5.2: Cálculo del parámetro X usando el MME de vdH como función del radio de la partícula. Las líneas sólidas representan el valor de X a diferentes índices de refracción de la partícula. El punto rojo representa el valor promedio de X , mientras que el punto azul y negro son los valores de X considerando la incertidumbre.

Un segundo ajuste considerando a una curva experimental obtenida con un coloide de partículas más grandes comparado al caso anterior se presenta en la Fig. 5.3.

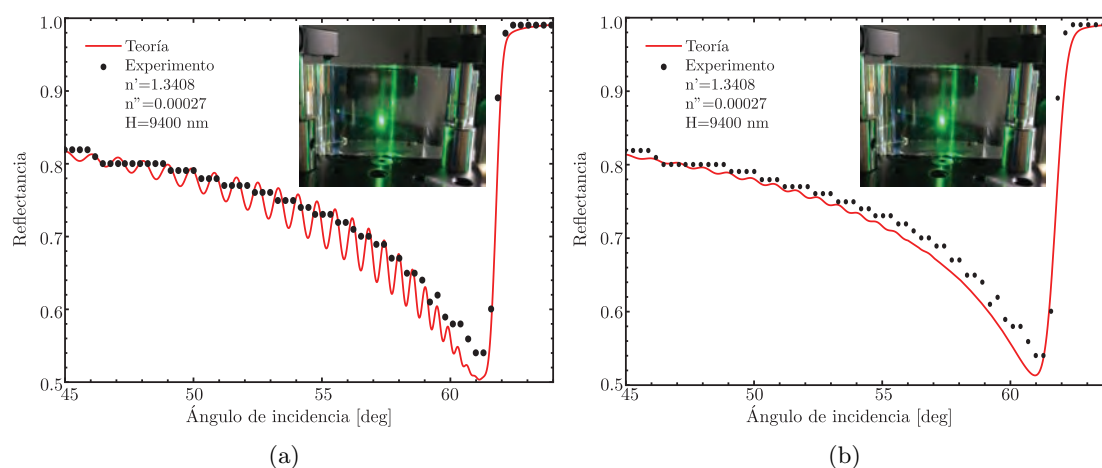


FIGURA 5.3: Ajuste de la medición de reflectancia como función del ángulo de incidencia usando el MME de vdH. La línea roja fue el ajuste mientras que los puntos negros corresponden a los datos experimentales. El espesor de la película es de 9400 nm, $n'=1.3408$, $n''=0.00027$. Se observa un recuadro de una foto del experimento en curso. (a) Corresponde a una gráfica con un ancho de cintura del haz de 20 μm . (b) Corresponde a una gráfica con un ancho de cintura del haz de 10 μm .

De nuevo se consideraron dos anchos de cintura como se muestra en la figura 5.3. Los valores del índice de refracción del ajuste para ambos casos son $n'=1.3408$, $n''=0.00027$.

El valor que se obtiene para este caso es de $X=18.89\pm 1.85$ que corresponde a un radio de 73 nm. Para el cálculo teórico y experimental del parámetro X , se muestran en la figura 5.4.

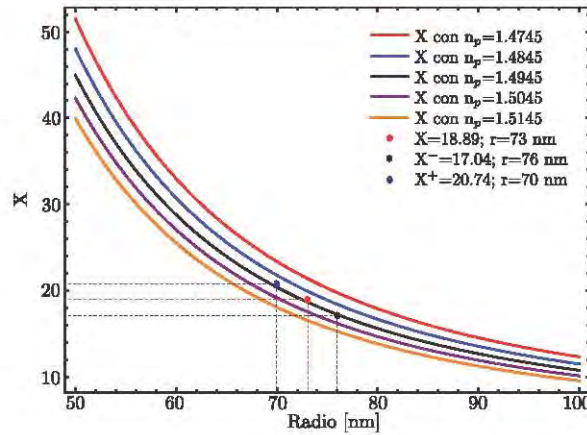


FIGURA 5.4: Cálculo del parámetro X , como función del radio de la partícula. Las líneas sólidas representan el valor de X a diferentes índices de refracción de la partícula. El punto rojo representa el valor promedio de X , mientras que el punto azul y negro son los valores de X considerando la incertidumbre.

Para un coloide con partículas de mayor tamaño, obtenemos la figura 5.5.

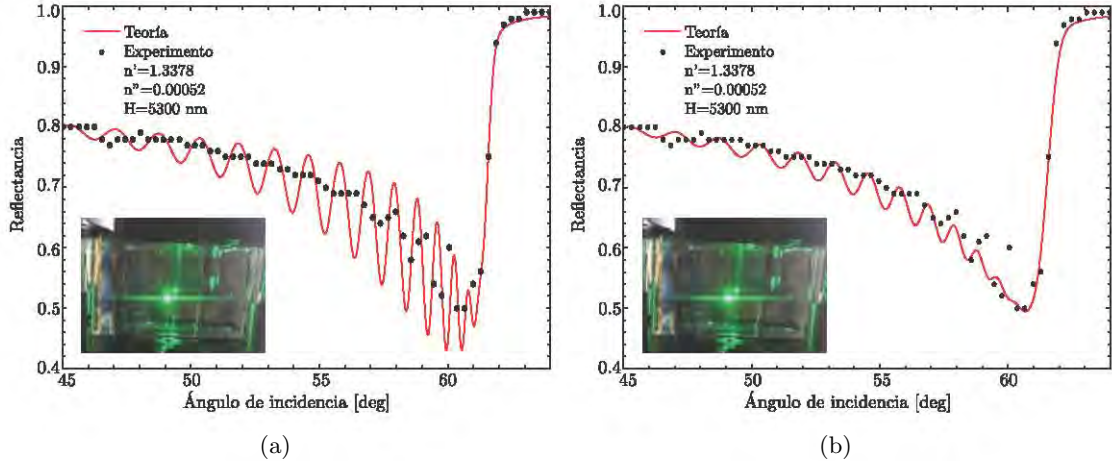


FIGURA 5.5: Ajuste de la medición de reflectancia como función del ángulo de incidencia usando el MME de vdH. La línea roja fue el ajuste mientras que los puntos negros corresponden a los datos experimentales. El espesor de la película es de 5300 nm, $n'=1.3378$, $n''=0.00052$. Se observa un recuadro de una foto del experimento en curso. (a) Corresponde a una gráfica con un ancho de cintura del haz de 20 μm. (b) Corresponde a una gráfica con un ancho de cintura del haz de 10 μm.

Los valores del índice de refracción obtenidos del ajuste son $n'=1.3378$, $n''=0.00052$. El valor que se obtiene para este caso es de $X=4.04\pm 0.96$ que corresponde a un radio de 198 nm. Veamos la figura 5.6 para el cálculo teórico de la X y los valores de X experimentales.

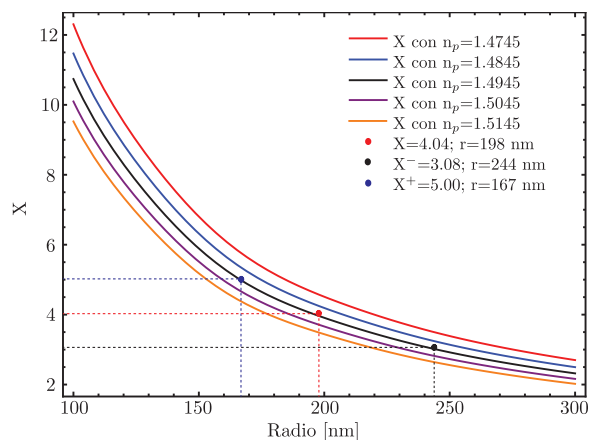


FIGURA 5.6: Cálculo del parámetro X , como función del radio de la partícula. Las líneas sólidas representan el valor de X a diferentes índices de refracción de la partícula. El punto rojo representa el valor promedio de X , mientras que el punto azul y negro son los valores de X considerando la incertidumbre.

Por último, se tiene el caso de una partícula ligeramente mayor que el caso anterior, como se muestra en la Fig. 5.7.

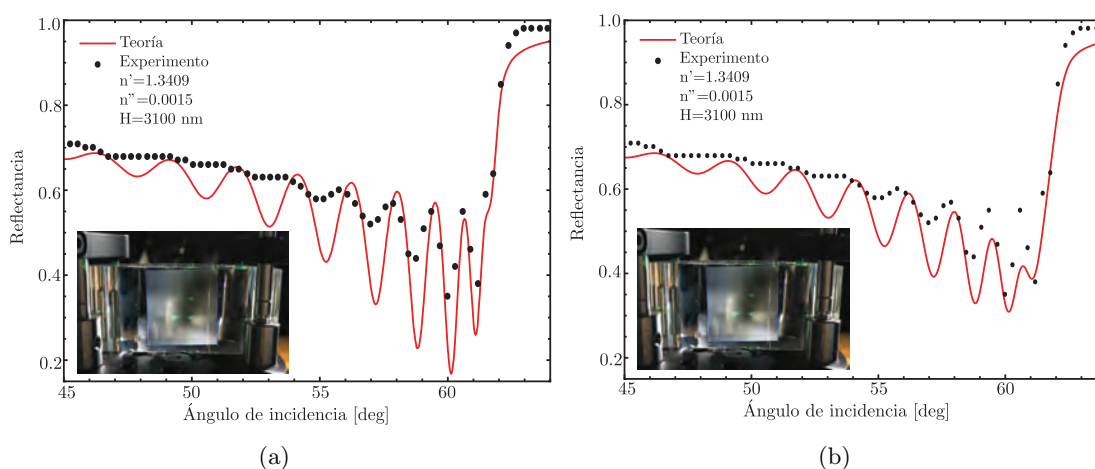


FIGURA 5.7: Ajuste de la medición de reflectancia como función del ángulo de incidencia usando el MME de vdH. La línea roja fue el ajuste mientras que los puntos negros corresponden a los datos experimentales. El espesor de la película es de 3100 nm, $n' = 1.3409$, $n'' = 0.0015$. Se observa un recuadro de una foto del experimento en curso. (a) Corresponde a una gráfica con un ancho de cintura del haz de $20 \mu\text{m}$. (b) Corresponde a una gráfica con un ancho de cintura del haz de $10 \mu\text{m}$.

Los valores del índice de refracción del ajuste son $n' = 1.3409$, $n'' = 0.0015$. El valor que se obtiene para este caso es de $X = 3.48 \pm 0.33$ que corresponde a un radio de 218 nm. Por último, el cálculo teórico de la X y los valores de X experimentales se muestran en la siguiente figura.

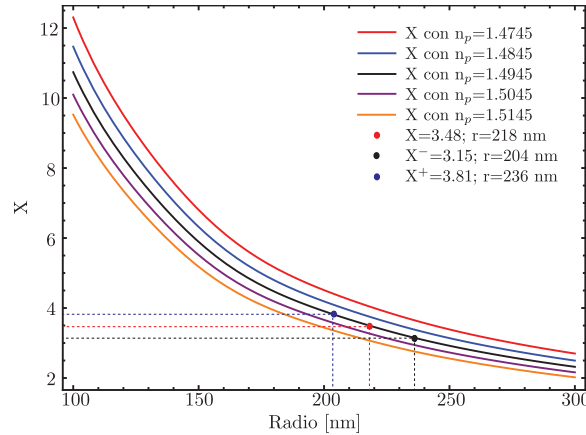


FIGURA 5.8: Cálculo del parámetro X , como función del radio de la partícula. Las líneas sólidas representan el valor de X a diferentes índices de refracción de la partícula. El punto rojo representa el valor promedio de X , mientras que el punto azul y negro son los valores de X considerando la incertidumbre.

A continuación se presenta un resumen de los resultados en un tabla (ver tabla 5.1) y para su comparación, como ya se mencionó anteriormente, se incluye una columna con mediciones del tamaño de partícula con un aparato comercial Zetasizer modelo *Nano ZS90*. Además en otra columna se presenta la diferencia entre las mediciones del Zetasizer comparadas con los radios obtenidos utilizando la técnica presentada, y se define como $\Delta\tilde{r} = \frac{|r_z - r_o|}{r_z}$, donde r_z es el radio del Zetasizer y r_o le llamamos radio óptico. Obteniendo,

Zetasizer [r(nm)]	$X \pm \Delta X$	r(nm)	$\Delta\tilde{r}$ (%)
33.32	120.60 ± 17.24	34.5 ± 2	3.54 %
71.45	18.89 ± 1.85	73 ± 3	2.17 %
196.05	4.04 ± 0.96	198 ± 30	0.99 %
216.75	3.48 ± 0.33	218 ± 18	0.58 %

TABLA 5.1: Resultados experimentales de los coloides de NPs de PMMA y una longitud de onda de 517 nm. La primera columna son las mediciones del Zetasizer. La segunda columna son los valores de X a partir de las mediciones, y la tercera columna son los radios obtenidos a partir del parámetro X .

Es importante aclarar que los radios que se obtuvieron con el Zetasizer, son radios hidrodinámicos de las partículas. Además el fabricante no proporciona una incertidumbre respecto a los tamaños que obtiene el aparato, lo único que se sabe es que realiza un promedio de diferentes mediciones, alrededor de 20 mediciones (esta opción se puede controlar y el usuario puede aumentar o disminuir este número de mediciones). Si se comparan dichos tamaños con los tamaños medidos por la metodología propuesta en esta tesis doctoral, se puede concluir que las mediciones coinciden dentro de la incertidumbre de las mediciones por el método del parámetro X dentro de los valores proporcionados

por el aparato comercial. El radio que se obtiene con el método del parámetro efectivo X arroja el valor promedio del radio, pero no de una distribución de tamaños, sino el promedio de una función de radios. El radio determinado, no se separa demasiado de la medición con el Zetasizer, como se observa en las diferencias en porcentaje presentado en la última columna de la Tabla 5.1, siendo menores al 5%. Por lo tanto, se concluye es que el método para obtener tamaño de partícula para sistemas de partículas no absorbentes, es un método viable y proporciona una incertidumbre suficientemente pequeña para que las mediciones sean útiles para la caracterización de NPs. El límite estimado del método del parámetro X para determinar el tamaño de partículas es hasta 200nm de radio aproximadamente. Para los casos de 198 nm y 218 nm, la incertidumbre en estos casos es muy grande y los valores del tamaño de partícula podrían diferir del tamaño promedio. Los valores promedio medidos a partir del parámetro X , en estos dos casos, son valores que corresponden al tamaño de la partícula obtenido a partir de las mediciones del Zetasizer. Se debe considerar que hay una incertidumbre este aparato comercial y que éste mide el radio hidrodinámico, pero que en general es la técnica más utilizada para caracterizar coloides. La ventaja que ofrece el método propuesto en esta tesis es la cantidad de muestra que se utiliza en el experimento, siendo unos cuantos microlitros, en cambio con el aparato comercial son alrededor de 2 mililitros. Además se necesita tener una muestra extremadamente diluida (por debajo del 0.1% en fracción de volumen), en cambio el método puede ser diluida o turbia. En el método del parámetro X se debe tener cuidado en no sobrepasar el límite en fracción de volumen donde el llamado esparcimiento dependiente[92] es importante. Pero por otro lado se requiere suficiente fracción de volumen de partículas para poder medir la parte real del índice de refracción. Se puede decir que alrededor de 0.5% hasta 1.5% se podría medir muy bien, sin estar en el régimen de esparcimiento dependiente. Se cuenta con la teoría para poder analizar el caso de esparcimiento dependiente[92], pero está fuera del estudio de este trabajo.

Si se quisiera monitorear o predecir el IR de las partículas, también podemos pensar en utilizar el parámetro X para estimar el IR de las partículas si sabemos su tamaño aproximado. En este caso también existen limitaciones y se discuten en la siguiente sección.

5.2. Obtención del índice de refracción: Caso de bajo contraste

Las figuras 5.9 y 5.10 muestran curvas teóricas de X como función del IR de la partículas coloidales para dos tamaños distintos para obtener el índice de refracción de las partículas, y se presentan para mostrar donde el método funcionaría. Como se puede

ver en las gráficas de la Figs. 5.9 y 5.10 un cambio en X corresponde a un cambio pequeño en IR de la partícula solo cuando el IR del medio que rodea a las partículas es cercano al de la partícula misma (bajo contraste). Esto quiere decir que dada una incertidumbre en X se podría esperar una incertidumbre razonable en el IR de la partícula inferido solo cuando el contraste de IR es bajo. Lo interesante es que en estos dos casos presentados, cuando el tamaño de partícula es pequeño, la obtención del IR de la partícula depende del tamaño, pero cuando se tienen partículas mayores a 100 nm (ver Fig. 5.10), la dependencia en el radio deja de importar, lo que hace mas robusto el método.

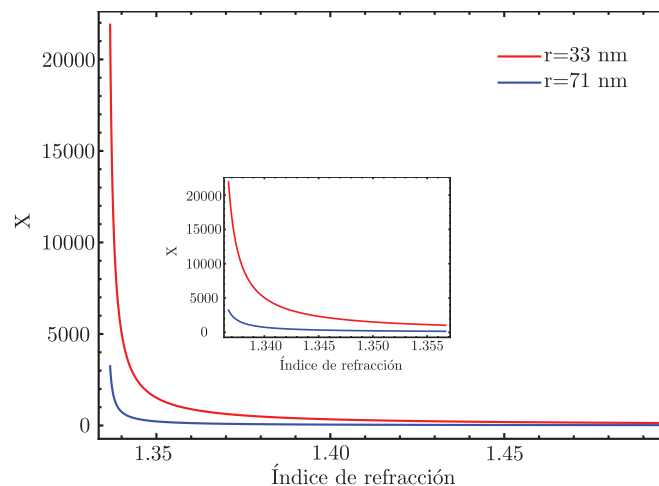


FIGURA 5.9: Cálculo del parámetro X , como función del índice de refracción. Las líneas sólidas representan el valor de X a dos diferentes tamaños de la partícula.

Aunque el método podría funcionar solo para el caso donde el IR de la partícula es de bajo contraste, no deja de ser interesante e importante mencionar que el método de la X es útil. En base a los resultados, el caso más interesante es para partícula grande. Para el caso de 200 nm de radio, el índice de refracción de la partícula más bajo que podríamos considerar es de 1.3341 en donde la diferencia sería alrededor de 0.005 con respecto al IR del medio matriz (agua tridestilada) en donde la resolución del método para identificar el IR de la partícula es lo suficiente bueno, es decir, alrededor de la 4 cifra significativa. Si se quisiera obtener el IR con este método, con una precisión alrededor en la tercera cifra decimal, el índice de refracción más alto que podríamos considerar teniendo un error del 10% en el parámetro X , sería de 1.414 considerando que el medio matriz es de 1.336. El IR de 1.414 es señalado con un círculo y una flecha en la figura 5.10. A partir de un IR mayor a 1.414 el método no es confiable, debido a que las mediciones del parámetro X son muy cercanas (como se ve en la Fig. 5.10), teniendo errores en el índice de refracción mayores al 1%, lo que nos daría un error en la segunda cifra decimal. Por lo tanto no sería posible inferir el IR de las NPs. Estos valores que se acaban de

mencionar únicamente pueden utilizarse para partículas mayores a 200 nm de radio, si el tamaño es inferior a 200 nm, el método del parámetro efectivo X no se puede aplicar, debido a que los errores serían mucho mayores a los ya mencionados.

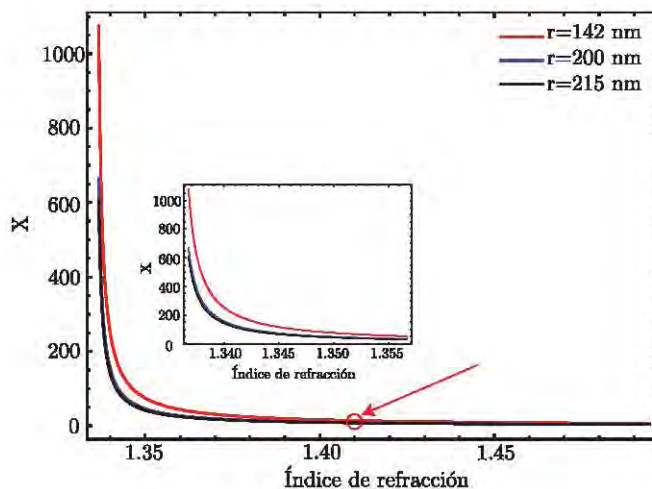


FIGURA 5.10: Cálculo del parámetro X , como función del índice de refracción. Las líneas sólidas representan el valor de X a dos diferentes tamaños de la partícula. El círculo y la flecha, indican el IR más alto que se podría medir con este método considerando un error menor al 0.1 %.

5.3. Detección de agregados en nanocoloides

Hasta el momento se presentó el método del parámetro efectivo para caracterizar coloides para obtener el tamaño de partícula, con una buena precisión. Una aplicación directa para este método, es el monitoreo de agregados al momento que exista un estímulo químico que modifique las propiedades del coloide. Calculando el parámetro X a partir de la curva de reflectividad entre los dos ángulos críticos, se puede saber si las NPs se están aglomerando o está cambiando el tamaño de partícula.

A continuación se muestran dos mediciones experimentales para mostrar la viabilidad de monitorear agregados a partir de medir la curva de reflectancia como función del ángulo de incidencia. De esta manera se presenta una posible aplicación al sensado químico utilizando un nanocoloide y el método del parámetro efectivo X , midiendo la curva de reflectancia entre los dos ángulos críticos que se han venido usando en esta tesis.

En la Fig. 5.11 se presentan mediciones experimentales de una muestra de PMMA estabilizado y se compara con las mediciones experimentales con una microgota de nanocoloide antes y después de interactuar con una superficie “contaminada” con sal (NaCl) . Se colocó sal en una superficie y se agregó una microgota sobre esa superficie

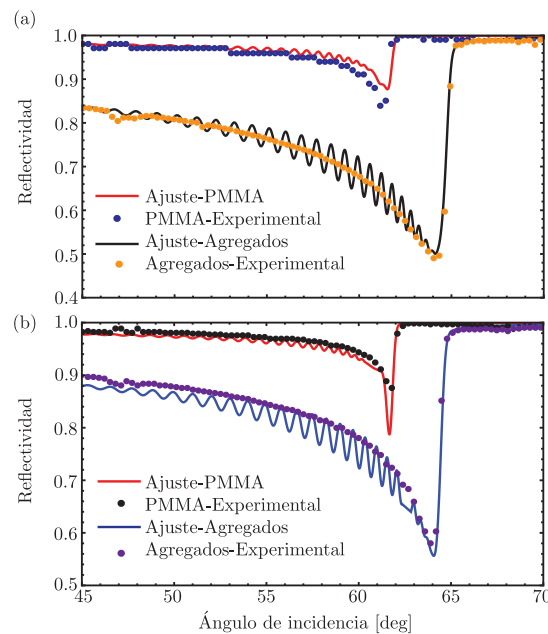


FIGURA 5.11: Reflectancia óptica como función del ángulo de incidencia mostrando dos mediciones. Muestra de PMMA de 66 nm de diámetro junto con su ajuste teórico. Muestra de PMMA desestabilizado cambiando el PH para formar aglomeraciones.

que contenía sal, se recolectó la microgota, obteniendo la Fig. 5.12b, donde claramente se ve una diferencia si se compara con la Fig. 5.12a, que es una microgota del mismo coloide (estable) sobre una superficie limpia. Las diferencias en reflectancia más notables son en la región de la extinción. Sabemos que es la misma cantidad de muestra y el mismo coloide, y por lo tanto presenta una extinción mucho mayor comparada con la muestra original, indicando que se formaron agregados de partículas. Lo que se traduce a un valor de X mayor, por lo tanto un tamaño de partícula mayor. La razón por la que el coloide se desestabilizará después de interactuar con la superficie “contaminada” de sal, es que algo de sal se disolvió en la microgota, y la sal cambia el PH del nanocoloide. El cambio de PH resulta en que las NPs se aglomeren. Se puede comparar directamente debido a que experimentalmente se agregó la misma cantidad de muestra del coloide original y del desestabilizado. Si cambiara la parte real del IR de la partícula, lo que veríamos sería un corrimiento en el segundo ángulo crítico, pero la pérdida en reflectancia entre los dos ángulos críticos se mantendría igual. La cantidad de muestra agregada fue de 0.0092 g para la Fig. 5.11a y para el caso de la Fig. 5.11b fue de 0.0096 g. Una fotografía de estas microgotas del nanocoloide utilizadas en la Fig. 5.11a y 5.11b, se muestra en la Fig. 5.12.

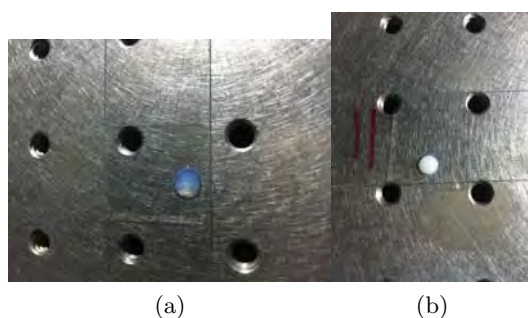


FIGURA 5.12: (a) Suspensión de PMMA estable. (b) Suspensión de PMMA desestabilizado. Ambas gotas son la misma cantidad.

5.4. Discusión

En este capítulo se propuso y se analizó una nueva metodología teórica-experimental para estudiar y caracterizar propiedades ópticas de nanofluidos utilizando el dispositivo experimental presentado en capítulos anteriores.

Se mostró la viabilidad para obtener parámetros ópticos efectivos de una sola medición de reflectividad óptica como función del ángulo de incidencia en un intervalo de 40 a 70 grados. En el caso de nanofluidos, podemos usar teorías de medio efectivo para analizar la curva de reflectividad y obtener la parte real e imaginaria del índice de refracción efectivo, y calcular el parámetro X . La limitación que hay en este método se debe a la fracción de volumen que debe estar entre 0.5% y 1.5%, por un lado tener suficiente extinción para poder medir el parámetro X con nuestro dispositivo experimental, y por otro lado para evitar problemas con el esparcimiento dependiente. La incertidumbre dominante en esta técnica es debido a la incertidumbre para la obtención de la parte real, teniendo así una incertidumbre para el parámetro X en la segunda cifra significativa. Se demostró la factibilidad de obtener el tamaño de partícula con buena precisión (de 2 nm) en nanocoloides de PMMA en agua a partir del valor del parámetro X determinado experimentalmente.

También se hizo patente que mediante la determinación del parámetro X es posible detectar la formación de agregados en un nanocoloide después de que éste estuvo en contacto con una superficie “contaminada” con sal. En su conjunto, los resultados de éste capítulo muestran la factibilidad de usar una microgota de nanofluido interrogado por el dispositivo óptico desarrollado en esta tesis como un sensor optoquímico. Esta fue la idea básica que motivó esta tesis.

Muy posiblemente el conocimiento y metodologías expuestas en esta tesis podrán ser utilizados en conjunto con los métodos actuales de la llamada microfluídica *lab-on-chip*[94–96] para desarrollar nuevos sensores optoquímicos. Con dispositivos y técnicas

de la microfluídica actual es posible manipular cantidades de muestra pequeñas de nanofluidos, hacerlas interaccionar con el exterior y prepararlas para el análisis de sus propiedades fisicoquímicas. Podemos pensar entonces que el método propuesto en esta tesis para detectar agregados de nanopartículas en microgotas se podría integrar con la tecnología de microfluídica para realizar un sensor optoquímico. Por ejemplo, integrando canales microfluídicos en la base de un prisma óptico y hacer fluir suspensiones antes y después de interactuar con algún agente externo, mientras se leen sus propiedades ópticas efectivas por reflexión de luz desde el interior del prisma. Por otro lado, aunque no se abordó aquí el tema, es posible hacer la medición de una curva angular de reflectividad acotada a un intervalo pequeño de ángulos de entre 5 y 10 grados, utilizando cámaras CCD y luz enfocada[6]. Por lo que, sería posible diseñar un dispositivo sin partes móviles, lo que resultaría en un sensor robusto y práctico. Estas ideas pueden formar la base de trabajos futuros.

Capítulo 6

Películas ultradelgadas: Límite de monocapa

En este capítulo se presentan cálculos de reflectancia coherente de una monocapa desordenada de nanopartículas soportadas por un sustrato plano, obtenidos con el modelo desarrollado en esta tesis, y se comparan con las predicciones de otros cuatro modelos distintos. Tres modelos son aproximaciones de medio efectivo, que son Maxwell Garnett, ya discutido anteriormente. El segundo modelo es usando el índice de refracción de van de Hulst en las formulas de reflectividad de tres medios [ver ecuación (3.186)]. El último modelo de medio efectivo, es un modelo de medio efectivo anisotrópico que denominaremos el modelo dipolar 2D[97]. El cuarto modelo a comparar es un modelo de esparcimiento múltiple desarrollado en la Ref.[98] específicamente para una monocapa desordenada. Este modelo lo denominaremos CSM-monocapa. Las siglas CSM derivan su denominación original en inglés (Coherent Scattering Model). El objetivo de este capítulo es comparar los modelos anteriores directamente con el modelo desarrollado en esta tesis. Estas comparaciones son una prueba más al modelo desarrollado en esta tesis, pues una película ultradelgada debe ser equivalente a una monocapa. Por ultradelgada queremos decir que el espesor h utilizado en el modelo sea menor que un radio de las partículas. A pesar de que el análisis matemático del límite de películas de espesor cero y densidad volumétrica infinita no se presenta, es importante ver si numéricamente hay una coincidencia entre el modelo de una monocapa y una película coloidal confinada ultradelgada.

En la siguiente sección se presenta únicamente las relaciones matemáticas que se utilizaron para el cálculo de la reflectancia en cada uno de los casos. Los detalles se pueden consultar en las referencias que se mencionan, ya que en este trabajo no se dedujeron estas expresiones. Además se considera para el caso del IR de van de Hulst,

estudiado en el capítulo 3 [ver ecuación (3.186)], un cambio en el valor de f que es la fracción de volumen, sustituyéndolo por $f = 4a\Theta/3h$, donde h es el espesor de la película, teniendo en este caso $h = 2a$ y se utilizan las mismas expresiones de Fresnel, para el caso de 3 medios. Por último, el CSM para una película confinada ultradelgada, se considerará en este capítulo un espesor de película muy delgada del orden de $(1/2)a$ donde a es el radio de la partícula entre 10 y 30 nm, teniendo así un espesor de 5 nm o 15 nm respectivamente. Las fórmulas que se usarán son las mismas que se han utilizado a lo largo de esta tesis.

6.1. Modelo de Maxwell Garnett

Como ya se mencionó, el MME de MG considera un sistema de esferas idénticas no magnéticas con una permitividad, ϵ_p , localizadas de manera aleatorio dentro de un medio homogéneo, llamado medio matriz con una permitividad ϵ_m . La permitividad efectiva está dada por[99]

$$\frac{\epsilon_{\text{MG}}^{\text{ef}}}{\epsilon_m} = \frac{\epsilon_p (1 + (4/3)\Theta) + 2\epsilon_m (1 - (2/3)\Theta)}{\epsilon_p (1 - (2/3)\Theta) + \epsilon_m (2 + (2/3)\Theta)}, \quad (6.1)$$

Dos aspectos que se deben mencionar en esta expresión son: la permitividad efectiva no depende del tamaño de partícula, lo único que se pide es que sea pequeña comparada con la longitud de onda. La permitividad efectiva no depende de una distribución estadística de la posición de las esferas (por lo que no depende de la función de correlación de pares). Solo depende de la fracción de volumen que ocupan las esferas[63]. A continuación se presentará el modelo dipolar 2D.

6.2. Modelo Dipolar en 2 dimensiones

Este modelo proporciona el cálculo de los parámetros efectivos ópticos de una monocapa de partículas esféricas aleatoriamente localizadas sobre un sustrato. Se considera al sistema monocapa-sustrato como una película continua efectiva. Este modelo proporciona fórmulas simples para las componentes anisotrópicas del tensor de la permitividad eléctrica. El desarrollo matemático de la permitividad efectiva de este modelo es más complejo y fuera del objetivo de este trabajo. El desarrollo de estas expresiones están reportadas en las referencias [63, 97]. Únicamente presentaremos las fórmulas para calcular la permitividad efectiva utilizando este modelo. Estas son,

$$\frac{\epsilon_{xx}^{\text{ef}}}{\epsilon_3} = 1 + \frac{2\Theta\tilde{\alpha}_{\text{pol}}}{1 - A\frac{\tilde{\alpha}_{\text{pol}}}{8} - \Theta\tilde{\alpha}_{\text{pol}}\frac{1}{2}\left(1 - A\frac{\sqrt{2}}{4}\right)}, \quad (6.2)$$

$$\frac{\epsilon_3}{\epsilon_{zz}^{\text{ef}}} = 1 - \frac{2\Theta\tilde{\alpha}_{\text{pol}}}{1 - A\frac{\tilde{\alpha}_{\text{pol}}}{4} + \Theta\tilde{\alpha}_{\text{pol}}\left(1 + A\frac{\sqrt{2}}{4}\right)}\frac{\epsilon_3}{\epsilon_1}, \quad (6.3)$$

donde Θ es la fracción de cubierta, $\tilde{\alpha}_{\text{pol}} = (\epsilon_p - \epsilon_3)/(\epsilon_p + 2\epsilon_3)$ y $A = (\epsilon_1 - \epsilon_3)/(\epsilon_1 + \epsilon_3)$. A $\tilde{\alpha}_{\text{pol}}$ se le conoce como la polarizabilidad normalizada de una esfera de radio a y A es la contribución de los dipolos imagen[63]. La ϵ_1 es la permitividad del medio de incidencia y ϵ_3 es la permitividad del medio matriz.

Para poder calcular la reflectividad óptica utilizando los dos modelos presentados en las secciones 6.1 y en 6.2, debemos usar las ecuaciones (3.148), (3.149), (3.152), (3.153) y (3.187), junto con las permitividades efectivas que corresponden en cada caso.

6.3. CSM para una monocapa

Si las partículas en una monocapa desordenada no son pequeñas comparadas con la longitud de onda, no es posible aproximar el campo esparcido por ninguna de las partículas como el campo radiado por un dipolo eléctrico oscilante. En general, multipolos de orden mayor son inducidos a las partículas y la complejidad matemática para resolver este tipo de ecuaciones aumenta considerablemente[71].

Un modelo de múltiple esparcimiento fue desarrollado, para calcular la reflexión y transmisión de luz coherente para monocapas desordenadas de esferas idénticas[98]. Al hablar de luz coherente, se refiere a los coeficientes reflexión y transmisión de la componente coherente, es decir, de los campos promedio. La deducción de las fórmulas que usaremos se encuentran en las referencias [63, 98]. Primero tenemos,

$$r_{\text{coh}} = \frac{-\alpha S_n(\pi - 2\theta_i)}{1 + \alpha S(0) + \frac{1}{4}\alpha^2 [S^2(0) - S_n^2(\pi - 2\theta_i)]} \quad (6.4)$$

y

$$t_{\text{coh}} = \frac{1 - \frac{1}{4}\alpha^2 [S^2(0) - S_n^2(\pi - 2\theta_i)]}{1 + \alpha S(0) + \frac{1}{4}\alpha^2 [S^2(0) - S_n^2(\pi - 2\theta_i)]}. \quad (6.5)$$

Estas fórmulas se utilizan en el caso donde las partículas no estén depositadas en un sustrato, lo que se le llama, “free-standing monolayer”, y se pueden aplicar para el caso diluido pero para cualquier tamaño de partícula. Al incorporar el sustrato tenemos

$$r(\theta_i) = \frac{r_{13}(\theta_i) + r_{\text{coh}}(\theta_t) \exp[i\beta_2]}{1 + r_{13}(\theta_i) r_{\text{coh}}(\theta_t) \exp[i\beta_2]}, \quad (6.6)$$

donde $\beta_2 = 2k_o a n_2 \cos \theta_t$ y $r_{\text{coh}}(\theta_t)$ debe calcularse para la monocapa de partículas inmersas en el índice de refracción n_2 , que es el medio matriz (en este caso aire) y $\theta_t = \arcsin\left(\frac{n_1}{n_2} \sin \theta_i\right)$.

6.4. Modelo de película delgada comparado con los modelos de monocapa

En esta sección se presentarán gráficas para comparar la reflectividad óptica que predicen los diferentes modelos para la reflectancia como función del ángulo de incidencia, la longitud de onda y del radio, considerando una configuración de reflexión interna, es decir, que el medio de incidencia será el vidrio BK7, seguido de la monocapa de NPs. Consideraremos solo monocapas de partículas de oro inmersas en aire. Estas partículas son de particular interés debido a que presentan una resonancia de plasmones en intervalos de longitudes de onda visibles. En la Fig. 6.1 se muestran gráficas de la reflectividad como función del ángulo de incidencia para un sistema de NPs de oro depositadas en un sustrato de vidrio, inmersas en aire con una fracción de cubierta del 5% a una longitud de onda de 540 nm, que es cercana a la resonancia plasmónica de partículas esféricas de oro. El radio de las partículas es de 10 nm y 30 nm respectivamente. Se observa que el efecto de las NPs se aprecia únicamente después del ángulo crítico, alrededor de 41 grados. Antes del ángulo crítico todos los modelos coinciden entre sí y además coincide con la reflectividad de la interfaz sin partículas. Como se observa en la Fig. 6.1a todos los modelos tienen el mismo comportamiento cualitativamente. Lo interesante que se observa es el modelo del CSM para una película ultradelgada, tiene el mismo comportamiento que el CSM para una monocapa, encontrando el espesor que mejor ajustaba el CSM-monocapa fue de $d = (1/2)a$.

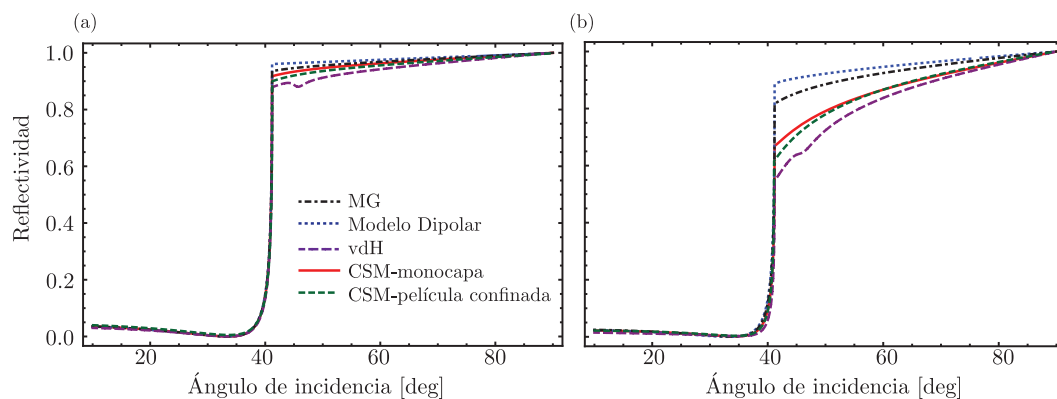


FIGURA 6.1: Reflectividad como función del ángulo de incidencia para una longitud de onda de 540 nm y una fracción de cubierta del 5% para polarización TM y dos diferentes radios de partícula formando una monocapa. (a) Radio de 10 nm. (b) Radio de 30 nm.

En base a la Fig. 6.1 se puede afirmar que efectivamente el modelo de película confinada desarrollado en este trabajo, en el límite de película ultradelgada se puede llegar al caso de monocapa inmersa en aire. Numéricamente se observa que al menos en este caso, los dos modelos llegan al mismo resultado. En el caso de la Fig. 6.1b la diferencia

entre los dos modelos es ligeramente mayor, muy cerca del ángulo crítico. Pero aún así tiene un comportamiento muy cercano al CSM de monocapa.

Ahora se presenta el caso donde la reflectividad es función de la longitud de onda.

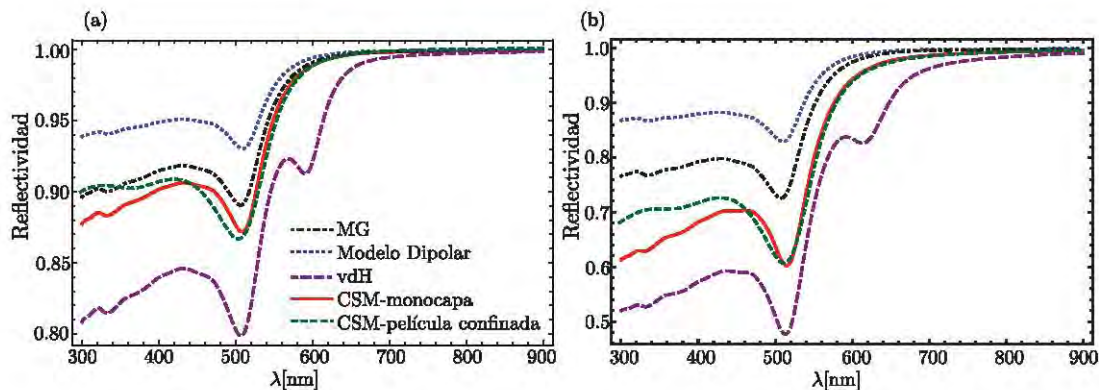


FIGURA 6.2: Reflectividad como función de la longitud de onda fijando un ángulo de incidencia de 45 grados y una fracción de cubierta del 5% para polarización TM y dos diferentes radios de partícula formando una monocapa. (a) Radio de 10 nm. (b) Radio de 30 nm.

Como podemos observar en la Fig. 6.2 las diferencias que existen entre el CSM de una película confinada y el CSM de una monocapa son muy pequeñas, mostrando estas diferencias a longitudes de onda menores a 500 nm. Este mismo comportamiento se observa en ambos radios. Los demás modelos sobreestiman la reflectividad y el modelo de van de Hulst está por debajo de todos los demás modelos. Por último, se muestra el caso de reflectividad como función del radio.

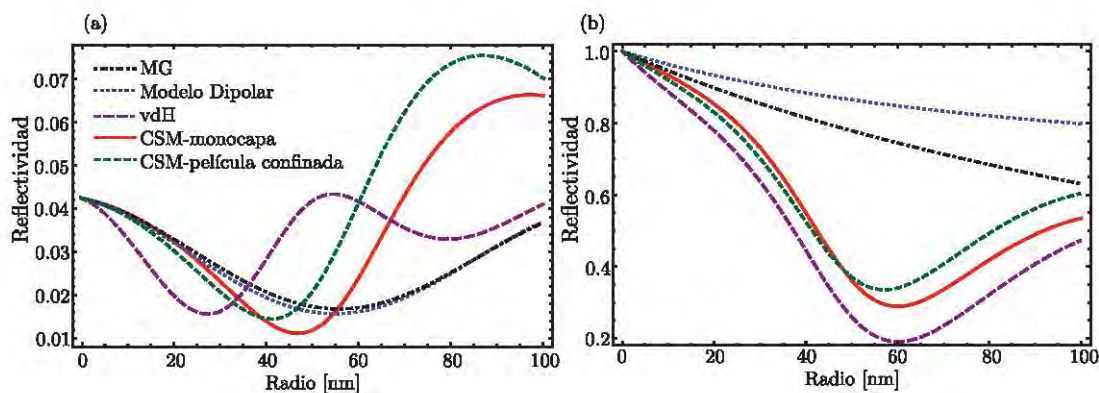


FIGURA 6.3: Reflectividad como función del radio fijando la longitud de onda de 540 nm y una fracción de cubierta del 5% para polarización TM y dos diferentes ángulos de incidencia. (a) Ángulo de incidencia de 0 grados. (b) Ángulo de incidencia de 45 grados.

De la Fig. 6.3 observamos que CSM-monocapa y CSM-película confinada empiezan a tener una diferencia mucho mayor cuando tenemos tamaños de partículas mayores a 40 nm de radio, lo que es indicativo de que analíticamente deberíamos de tener cuidado al realizar el análisis, debido a que el espesor de la película es dependiente del radio de la partícula. Entre mayor sea la partícula la dependencia del radio contribuirá aún más en la reflectancia. Se podría pensar en la posibilidad de obtener las expresiones de una monocapa a partir de una película confinada. Haciendo esto un trabajo abierto e interesante para analizar en el futuro. Pensamos que debe ser posible derivar el CSM-monocapa a partir del CSM-película confinada. Esto es importante porque se podría tener un modelo completo basado en el múltiple esparcimiento, que abarque los casos de un semi-espacio, una película confinada y una monocapa[63, 68, 100].

Capítulo 7

Conclusiones

En la primera parte del trabajo doctoral se mostró experimentalmente que es posible determinar con precisión el punto de inflexión en la curva de reflectancia como función del ángulo de incidencia en una configuración de reflexión interna con coloides turbios. Se encontró que usando el punto de inflexión como el ángulo crítico, y la ley de Snell, proporciona una alta precisión en la obtención de la parte real del índice de refracción de coloides turbios dentro de ciertos límites. Se presentaron estimaciones teóricas de los errores fundamentales en la medición usando el modelo del CSM para un semi-espacio. Estos se consideran como la diferencia entre la parte real del índice de refracción efectivo predicha por la fórmula de van de Hulst y el obtenido con el punto de inflexión en la curva teórica calculada con el CSM y la ley de Snell. Se presentaron mapas 2D como función del radio (a) y fracción de volumen (f) de las partículas de índice de refracción de 1.49, 2.10 y 2.58, suspendidas en agua tridestilada. Los mapas muestran que el método de ángulo crítico puede proporcionar mediciones útiles del índice de refracción efectivo y su incremento debido a las partículas incluso cuando los coloides son altamente turbios. Aunque el análisis que se llevó a cabo en este trabajo fue hecho para partículas esféricas y para pocos valores de índices de refracción, los resultados presentados en este trabajo ofrecen una guía cualitativa para muchos otros tipos de suspensiones de partículas. Siendo ésta una contribución importante de este trabajo.

La parte central del trabajo doctoral fue la derivación de un modelo de esparcimiento múltiple para la reflexión de luz coherente para una película coloidal diluida de espesor finito, es decir, confinada. A este modelo se le llamó modelo de esparcimiento coherente (CSM, por sus siglas en inglés). Se comparó la reflectividad óptica como función del ángulo de incidencia del CSM, con dos modelos de medio efectivo (MME), el de van de Hulst (vdH) y el llamado Maxwell Garnett (MG). Las predicciones del CSM, vdH y MG se compararon con mediciones experimentales obtenidas en esta tesis doctoral. En

particular se compararon curvas de reflectancia como función del ángulo de incidencia en una configuración de reflexión interna usando películas delgadas coloidales confinadas, donde el efecto de las partículas coloidales en la reflectividad óptica es fuertemente observada alrededor de dos ángulos de incidencia: El ángulo crítico entre el prisma y el aire y entre el prisma y la película coloidal.

Se realizaron mediciones experimentales con nanocoloides de oro, de Poly (metilmetacrilato) y de dióxido de titanio. El modelo efectivo de MG reproduce correctamente la curva experimental únicamente en el caso de suspensiones coloidales de oro para partícula pequeña comparado con la longitud de onda, y cualitativamente para el caso de coloides de oro para partículas con dimensiones comparables con la longitud de onda. Como era de esperarse en el caso de suspensiones de NPs de PMMA y dióxido de titanio, el modelo de MG no obtiene una buena representación, debido a la no absorción de las muestras y además de que las pérdidas son únicamente por el esparcimiento de las partículas y que este modelo no considera. El CSM reproduce correctamente todos los resultados experimentales, pero es de sorprender que el MME de vdH coincidan muy bien con las predicciones del CSM y el experimento, excepto después del ángulo crítico con el agua tridestilada en el caso de partículas de PMMA grandes (partículas de 226 nm de radio) teniendo una sobreestimación debido a los efectos de superficie que no se consideran en este modelo.

Por lo tanto, en general, la reflectividad óptica para películas coloidales diluidas en una configuración de reflexión interna, donde las partículas tengan o no absorción y para ángulos de incidencia alrededor y entre los dos ángulos críticos, podemos usar por simplicidad el MME de vdH, al menos dentro del rango de tamaño de partículas e índices de refracción de las muestras coloidales usadas en este trabajo. Se debe mencionar que el MME de vdH puede diferenciarse del CSM para ángulos bajos de incidencia cuando las partículas no son muy pequeñas comparadas con la longitud de onda. Esto se debe a la no legitimidad del uso del índice de refracción de van de Hulst en los coeficientes de Fresnel. Sin embargo, en los ejemplos trabajados en la tesis, para ángulos bajos de incidencia las contribuciones de las NPs a la reflectividad son demasiado pequeñas comparándolas con la zona entre los dos ángulos críticos y estas diferencias no se pueden apreciar.

La configuración estudiada en este trabajo es particularmente atractiva para caracterizar coloides diluidos experimentalmente hablando, especialmente cuando los volúmenes de las muestras con los que se cuenta son pequeños. Es interesante que la presencia de las partículas a fracciones de volumen muy bajas, 0.003 %-0.0006 % para el oro y 0.025 %-0.1 % para las NPs de TiO_2 . Estas se pueden detectar de manera sencilla con cantidades de muestra pequeñas; ya que el CSM, e incluso el MME de vdH, reproducen de manera correcta el experimento con coloides diluidos y en el rango de ángulos donde los efectos

de las partículas son mayores, esto es, entre los dos ángulos críticos, concluyendo que es posible inferir con precisión la contribución de las partículas al índice de refracción efectivo. Esto es particularmente importante, debido a que también se mostró en este trabajo que del índice de refracción efectivo se puede inferir el tamaño y el índice de refracción de las partículas coloidales[36, 37, 101].

Se propuso y se analizó un método para determinar tamaño y/o de índice de refracción de nanopartículas coloidales no absorbentes a partir de las propiedades ópticas efectivas del nanocoloide. El método consiste en medir la parte real e imaginaria del incremento del índice de refracción efectivo debido a las partículas coloidales, y obtener el cociente de estas dos cantidades. A partir de este cociente, denominado parámetro efectivo X , se obtiene el tamaño de partícula y/o su índice de refracción. Se utilizó la técnica de reflexión como función del ángulo de incidencia de películas delgadas en una configuración de reflexión interna para evaluar el método del parámetro efectivo X , y utilizando la teoría de medio efectivo de vdH, que como ya se dijo en esta tesis, es válida para películas coloidales delgadas entre los dos ángulos críticos. Se concluyó que para partículas de índice de refracción de 1.49, se puede determinar con precisión el tamaño de partícula menor a 200 nm de radio. Al ir aumentando el IR de la partícula, el límite de tamaño de partícula se irá reduciendo siguiendo a los lineamientos del capítulo 2. Experimentalmente la incertidumbre en la determinación del tamaño de partícula, está dominada por la incertidumbre en la determinación de la parte real del índice de refracción efectivo. Aunque este método no necesita conocer la fracción de volumen, se necesita tener una fracción de volumen tal que no afecte el esparcimiento dependiente, pero que sea suficiente para medir el corrimiento angular del segundo ángulo crítico para medir la contribución a la parte real del IR efectivo. A partir de este estudio se concluye que es posible medir tamaño de nanopartículas utilizando un volumen de muestra en el orden de micro-litros. Para la determinación de índice de refracción, el estudio fue únicamente teórico. Se encontró que la técnica del parámetro X aplica solo para partículas de bajo contraste con el medio que las rodea, es decir, partículas con índice de refracción cercano al índice de refracción del medio en el cual están suspendidas. A partir del estudio teórico se concluyó que al ir aumentando el radio de partícula, el valor exacto del tamaño de partícula no es relevante, y se tendrá una mayor precisión en determinar el índice de refracción. Esto sucede a partir de un radio alrededor de 200 nm y la precisión en la inversión del valor del índice de refracción será en la tercera cifra significativa.

Una aplicación explorada en este trabajo fue la detección de agregados en coloides. Se presentaron resultados experimentales donde claramente se pudo observar la presencia de formación de agregados inducidos en el nanocoloide. Esto muestra el potencial del método del parámetro efectivo X como una técnica de detección de agregados. En resumen, se puede afirmar que la metodología teórico-experimental desarrollada en esta

tesis proporciona los fundamentos y metodologías para el desarrollo de nuevos sensores optoquímicos.

Será de interés realizar más comparaciones de las predicciones del CSM y del MME de vdH en el futuro para curvas experimentales de la reflectividad óptica en una configuración de reflexión externa. En principio, se esperaría es que en el caso de coloides diluidos, el CSM proporcione una estimación mucho mejor que el MME de vdH y que el MME de MG si el tamaño de las partículas no es muy pequeño comparado con la longitud de onda.

Apéndice A

Función de Green

Lo que se presenta en este apéndice es la deducción de la función de Green, que es necesaria en el capítulo 3, donde se desarrolla el modelo teórico de una película coloidal.

Para calcular la función de Green, se obtiene a partir de la solución a la siguiente ecuación diferencial

$$(\nabla^2 + k^2)G(\vec{r} - \vec{r}') = -\delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (\text{A.1})$$

Resolviendo esta ecuación en el vacío, se satisface la condición de radiación[72]. De tal forma que se elige el vector \vec{r}' en el origen, y la función de Green, $G(\vec{r})$, tiene simetría esférica y es función únicamente de r , teniendo que

$$\left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + k^2 \right] G(r) = -\delta(r). \quad (\text{A.2})$$

Ahora considerando a $G(\vec{r})$ cuando $\vec{r} \neq 0$, se tiene que la $\delta(r) = 0$. De tal manera, que $G(r) = u/r$ y se obtiene que

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + k^2 \right) u(r) = 0, \quad (\text{A.3})$$

teniendo como solución a

$$u(r) = c_1 e^{-ikr} + c_2 e^{ikr}. \quad (\text{A.4})$$

Entonces,

$$G(r) = \frac{1}{r} \left(c_1 e^{-ikr} + c_2 e^{ikr} \right). \quad (\text{A.5})$$

Donde $G(r)$ es la onda originada en $r = 0$, y en infinito, la onda debería ser una onda que va hacia afuera. Donde el término e^{-ikr} representa la onda que va hacia afuera y el término e^{ikr} es la onda que entra. De esta forma, el segundo término debería ser ignorado debido que no hay una onda entrante desde el infinito. A esto se le llama la condición

de radiación de Sommerfeld[72], y la expresión matemática es,

$$\lim_{r \rightarrow \infty} r \left(\frac{\partial G}{\partial r} + ikG \right) = 0. \quad (\text{A.6})$$

El primer término de $G(r)$ es el único que satisface la condición de radiación de Sommerfeld, y esto implica que $c_2 = 0$. Para obtener c_1 y considerando el comportamiento de G cerca del origen, se tiene que

$$\vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} G) + k^2 G = -\delta(r). \quad (\text{A.7})$$

Si se integra sobre un volumen esférico pequeño de radio r_o y aproximándolo a cero se resuelve la siguiente ecuación

$$\lim_{r_o \rightarrow 0} \int_V [\vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} G) + k^2 G] d^3r = - \lim_{r_o \rightarrow 0} \int_V \delta(r) d^3r. \quad (\text{A.8})$$

Usando el teorema de la divergencia[73], se obtiene que el

$$\lim_{r_o \rightarrow 0} \oint \hat{u}_r \cdot \vec{\nabla} G d^2r + \lim_{r_o \rightarrow 0} \int_V k^2 G d^3r = 0, \quad (\text{A.9})$$

recordando que la función G está definida por

$$G(r) = \frac{c_1 e^{-ikr}}{r}, \quad (\text{A.10})$$

y así se tiene que el

$$\lim_{r_o \rightarrow 0} \oint \frac{\partial G}{\partial r} d^2r + c_1 k^2 \lim_{r_o \rightarrow 0} \int_V \frac{e^{-ikr}}{r} d^3r = 0, \quad (\text{A.11})$$

sustituyendo el valor de la ecuación (A.10) en la ecuación (A.11),

$$-2c_1(ik + 1) \lim_{r_o \rightarrow 0} \int_0^{r_o} e^{-ikr} dr + 4\pi k^2 c_1 \lim_{r_o \rightarrow 0} \int_0^{r_o} r e^{-ikr} dr = -1. \quad (\text{A.12})$$

Realizando un cambio de variable para resolver la integral de la ecuación (A.12). Se propone que $u = -ikr$, y resolviendo la segunda integral por partes, y al aplicar el límite se obtiene el valor de c_1 ,

$$c_1 = \frac{1}{4\pi}. \quad (\text{A.13})$$

Por lo tanto,

$$G(r) = \frac{e^{-ikr}}{4\pi r}. \quad (\text{A.14})$$

De igual forma, se obtiene la función de Green $G(\vec{r} - \vec{r}')$ que satisface la siguiente expresión

$$(\nabla^2 + k^2) G(\vec{r}, \vec{r}') = -\delta(\vec{r} - \vec{r}'), \quad (\text{A.15})$$

teniendo como solución,

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{e^{-ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{4\pi|\vec{r}-\vec{r}'|}. \quad (\text{A.16})$$

Con este formalismo se puede dar solución a la ecuación de Ampère-Maxwell[70], $\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_o \vec{J} + \mu_o \epsilon_o \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$, y de la ley de Faraday $\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$, obteniendo que

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}) - k_o^2 \vec{E} = i\omega \mu_o \vec{J}; \quad k_o^2 = \omega^2 \mu_o \epsilon_o, \quad (\text{A.17})$$

y además se sabe que la función diádica de Green en el vacío[74], satisface la ecuación

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \bar{\bar{G}}(\vec{r}, \vec{r}') - k_o^2 \bar{\bar{G}}(\vec{r}, \vec{r}') = \bar{\bar{I}} \delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (\text{A.18})$$

El campo eléctrico radiado es igual al producto punto de la función diádica de Green, con la fuente de corriente

$$\vec{E}^{rad}(\vec{r}) = i\omega \mu_o \int d\vec{r}' \bar{\bar{G}}(\vec{r}, \vec{r}') \cdot \vec{J}(\vec{r}'). \quad (\text{A.19})$$

La solución de esta última ecuación es,

$$\bar{\bar{G}}(\vec{r}, \vec{r}') = \left(\bar{\bar{I}} + \frac{1}{k_o^2} \nabla \nabla \right) g(\vec{r}, \vec{r}'). \quad (\text{A.20})$$

Ahora usando la representación de onda plana, debido a que se consideró el esparcimiento en presencia de un medio estratificado,

$$(\nabla^2 + k^2)g(\vec{r}, \vec{r}') = -\delta(\vec{r} - \vec{r}'), \quad (\text{A.21})$$

y al hacer uso de la transformada de Fourier para dar solución al problema se tiene que la transformada inversa de Fourier es,

$$g(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} g(\vec{k}) d\vec{k}, \quad (\text{A.22})$$

y la delta de Dirac en la representación de onda plana es

$$\delta(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} d\vec{k}, \quad (\text{A.23})$$

Ahora sustituyendo ecuaciones (A.22) y (A.23) en (A.21), se obtiene que

$$(\nabla^2 + k_o^2) \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')} g(\vec{k}) d\vec{k} = - \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')} d\vec{k}, \quad (\text{A.24})$$

donde $\vec{k} = k_x \hat{x} + k_y \hat{y} + k_z \hat{z}$ y $d\vec{k} = dk_x dk_y dk_z$. Por lo tanto,

$$g(\vec{k}) = \frac{1}{k^2 - k_o^2}. \quad (\text{A.25})$$

Al escoger el eje z para calcular la triple integral $dk_x dk_y dk_z$, y notese que $\text{Im}(k_o) > 0$, por lo que,

$$k_z = (k_o^2 - k_x^2 - k_y^2)^{1/2}, \quad (\text{A.26})$$

se puede mostrar que hay un polo en la ecuación (A.26) en la mitad superior del plano k_z y hay otro polo en la mitad inferior del plano k_z , con $k_z = \text{Re}(k_z) + i\text{Im}(k_z)$. Así que para $z > z'$ indica que es hacia arriba y eligiendo la contribución del polo en k_{oz} , y para $z < z'$ denota que es hacia abajo y eligiendo la contribución del polo en $-k_{oz}$. Se tiene que,

$$g(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{i}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{i\vec{k}_\perp \cdot (\vec{r}_\perp - \vec{r}'_\perp) + ik_{oz}|z-z'|}}{2k_{oz}} d\vec{k}_\perp, \quad (\text{A.27})$$

donde \vec{k}_\perp y \vec{r}_\perp , están escritos por

$$\vec{k}_\perp = k_x \hat{x} + k_y \hat{y}, \quad (\text{A.28})$$

y

$$\vec{r}_\perp = x \hat{x} + y \hat{y}. \quad (\text{A.29})$$

Tomando el Laplaciano en la coordenada z , $\partial^2 g(\vec{r} - \vec{r}') / \partial z^2$, se obtiene que

$$\frac{\partial^2 g(\vec{r} - \vec{r}')}{\partial z^2} = -\delta(\vec{r}) - \frac{i}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{i\vec{k}_\perp \cdot \vec{r}_\perp + ik_{oz}|z|} k_{oz}^2}{2k_{oz}} d\vec{k}_\perp, \quad (\text{A.30})$$

y si considerando la ecuación (A.20), se puede escribir como

$$\bar{G} = \left(\bar{I} + \frac{1}{k_o^2} \nabla \nabla \right) \left[-\delta(\vec{r}) - \frac{i}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{i\vec{k}_\perp \cdot \vec{r}_\perp + ik_{oz}|z|} k_{oz}^2}{2k_{oz}} d\vec{k}_\perp \right]. \quad (\text{A.31})$$

El producto $(\nabla \nabla)$ en el dominio espectral, nos da $-\vec{k} \vec{k}$, esperando que la contribución de $\hat{z} \hat{z} (\partial^2 / \partial z^2)$, nos de un factor extra de $-\hat{z} \hat{z} \delta(\vec{r})$. Así que,

$$\bar{G} = -\hat{z} \hat{z} \delta(\vec{r}) + \frac{i}{8\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{k_{oz}} \left[\bar{I} - \frac{\vec{k} \vec{k}}{k_o^2} \right] e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{k}_\perp; \quad z > 0. \quad (\text{A.32})$$

Donde la delta de Dirac se conoce como una singularidad de la función de Green y es importante para calcular los campos en la región de la fuente.

Apéndice B

Artículos publicados

Optical Coherent Reflection from a Confined Colloidal Film: Modeling and Experiment

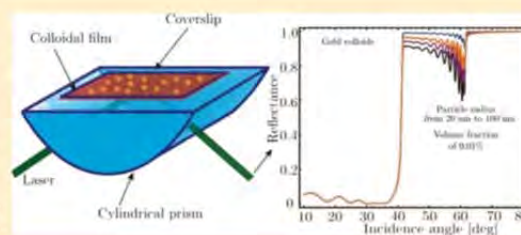
Gesuri Morales-Luna,[†] Augusto García-Valenzuela,^{*,†,‡} and Rubén G. Barrera[‡]

[†]Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-186, Ciudad de México 04510, Mexico

[‡]Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 20-364, Ciudad de México 01000, Mexico

Supporting Information

ABSTRACT: We study the optical reflectivity of confined colloidal films as a function of the angle of incidence in an internal reflection configuration. Two effective medium models and an extended coherent-scattering model for thin colloidal films are compared against experimental measurements with gold, latex, and titanium dioxide colloids. A derivation of the coherent scattering model for confined colloidal films used in this work is presented in a comprehensive way. The model lies within the framework of the multiple-scattering theory and is valid for any angle of incidence and for colloids of small or large particles compared to the wavelength of light, however, only for small and moderately small particles' volume fraction. Reflectivity versus angle of incidence curves for an opaque colloidal film in an internal reflection configuration show the effects of two critical angles. Within the two critical angles, there is a high sensitivity to the presence of colloidal particles, while the volume of colloidal samples needed is in the microliter range. Upon comparing theory with experiment, no model fitting was done in any case. The experimental setup and its calibration procedure are discussed. The results provide physical insight into applications involving optical properties of colloidal systems.





Research Article

Vol. 26, No. 10 | 14 May 2018 | OPTICS EXPRESS 12660

Optics EXPRESS

Analytical modeling of optical reflectivity of random plasmonic nano-monolayers

ALEJANDRO REYES-CORONADO,^{1*} GESURI MORALES-LUNA,²
OMAR VÁZQUEZ-ESTRADA,³ AUGUSTO GARCÍA-VALENZUELA,² AND
RUBÉN G. BARRERA³

¹Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Av. Universidad #3000, Mexico City, 04510, Mexico

²Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Av. Universidad 3000, Apartado Postal 70-186, Ciudad de México, Mexico

³Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Apdo. Postal 20-364, Mexico City, 01000, Mexico

*coronado@ciencias.unam.mx

Abstract: In this paper, we compare three different models that have been used to interpret reflectivity measurements of supported monolayers of nanoparticles. Two of them: (i) isotropic Maxwell Garnett and (ii) anisotropic two-dimensional-dipolar model are based on an effective-medium approach, while the third one (iii) coherent-scattering model, lies within the framework of multiple-scattering theory. First, we briefly review, on physical grounds, the foundations of each model and write down the corresponding formulas for the calculation of the reflectivity. In the two-dimensional-dipolar model, the dilute limit of the pair-correlation function (also called hole-correlation function) is always used in the calculation of the effective optical response. Then we use these formulas to plot and analyze graphs of the reflectivity of a monolayer of gold nanoparticles on a glass substrate, as a function of several relevant parameters, for two different commonly used experimental configurations. Finally, we discuss the importance of our results and how they can be used to infer the limits of validity of each model.

© 2018 Optical Society of America under the terms of the OSA Open Access Publishing Agreement

IOP Publishing

Measurement Science and Technology

Meas. Sci. Technol. **28** (2017) 125203 (7pp)<https://doi.org/10.1088/1361-6501/aa8fbc>

Viability and fundamental limits of critical-angle refractometry of turbid colloids

Gesuri Morales-Luna  and Augusto García-Valenzuela

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

E-mail: gesuri.morales@ccadet.unam.mx

Received 27 July 2017, revised 22 September 2017

Accepted for publication 28 September 2017

Published 21 November 2017



CrossMark

Abstract

This paper addresses a long-standing concern of whether one can measure the refractive index of a turbid colloid as if it were an equivalent homogeneous medium using standard techniques. We analyze the accuracy of determining the effective refractive index of turbid colloids when measuring the critical angle by reflection of light in an internal reflection configuration and then using Snell's law. It is assumed that the critical angle is taken as the inflection point of the reflectance curve and that the effective refractive index of the turbid colloid is well approximated by the van de Hulst approximation. Experimental measurements are used to show the viability of measuring the inflection point of an angular-reflectance curve with highly turbid colloids. The refractive index of aqueous suspensions of TiO₂ and latex particles (sizes in the range of 100–500 nm) were determined with an accuracy of ± 0.0025 . Then, a multiple-scattering model for the coherent reflection of light from turbid colloids is used to produce 2D maps of the estimated error in determining the effective refractive index of turbid colloids by the critical angle method as a function of the size and volume-filling fraction of the colloidal particles.



Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

Materials Today: Proceedings 3 (2016) 2599–2607

materialstoday:
PROCEEDINGS

www.elsevier.com/locate/procedia

6th International conference on Advanced Nano Materials

A possible optical gauge for supervising particle size in nanofluids

A. García-Valenzuela*, G. Morales-Luna, R. Márquez-Islas, and O. Vázquez-Estrada

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

Abstract

We examine theoretically using the ratio between the real and imaginary parts of the effective refractive increment in metallic nanofluids as a particle size monitor. We refer to this ratio as X and show it can be a sensitive gauge of the particles' size once these are larger than a few nanometers in radius. The parameter X is independent of the particles' concentration as long as measurements are performed within the independent-scattering regime and it could be a viable candidate for monitoring in real time the growth and generation of nanoparticles during the fabrication processes of nanofluids. We present graphs of X as a function of wavelength for gold, silver and copper nanofluids made of spherical nanoparticles of different radii and suspended in water. We identify the range in wavelengths for which the proposed effective parameter is sensitive to the particle size and analyze whether it is measurable with current instrumentation. We also study the limits in particles' concentration due to dependent-scattering effects. Effects of particles shape are briefly discussed.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Selection and Peer-review under responsibility of the Conference Committee of 6th International Conference on Advanced Nano Materials.



Abstract

Principles of Refractive-Index and Optical-Extinction Sensing of Microliter Samples of Nanocolloids †

Gesuri Morales-Luna and Augusto Garcia-Valenzuela *

Centro de Ciencia Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-186, Ciudad de México 04510, Mexico; gesuri.morales@ccadet.unam.mx

* Correspondence: augusto.garcia@ccadet.unam.mx

† Presented at the 5th International Symposium on Sensor Science (ISS 2017), Barcelona, Spain, 27–29 September 2017.

Published: 6 December 2017

We analyze theoretically and experimentally a new way of sensing the real and imaginary parts of the effective refractive index of nanocolloids by coherent reflectance from a confined film of a liquid sample. The method is suitable for developing compact sensors with high resolution. We perform a theoretical analysis using a recently developed coherent-scattering model for a turbid colloidal film, which considers absorption and scattering by the particles as well as surface effects. The configuration to measure the coherent reflectance of light from the sample consists of an optical prism in contact with a nanocolloid layer of the sample backed with a glass slide. In this configuration, there are two critical angles for light incident from the prism side, one between the prism's glass and the air outside, and another one between the prism and the nanocolloid sample. The model predicts a high sensitivity of the reflectance to the optical properties of the nanocolloid just before and at the critical angle, to the imaginary and the real part of the effective refractive index, respectively. We also present experimental reflectance measurements of gold and TiO₂ nanocolloids in the proposed configuration and demonstrate the high sensitivity of both measurements. We illustrate the method for chemical sensing by monitoring changes in pH and temperature of nanocolloids.

Sensitivity of optical reflectance to the deposition of plasmonic nanoparticles and limits of detection

Omar Vázquez-Estrada,^{a,*} Gesuri Morales-Luna,^a
Alejandro Reyes-Coronado,^b Alipio Calles-Martínez,^b and
Augusto García-Valenzuela^a

^aUniversidad Nacional Autónoma de México, Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Apartado Postal 70-186, Ciudad de México 04510, México

^bUniversidad Nacional Autónoma de México, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Ciudad Universitaria, Av. Universidad 3000, Ciudad de México 04510, México

Abstract. We studied the limits of optical reflectance to detect plasmonic nanoparticles (NPs) embedded in air and supported by a glass substrate, in an internal reflection configuration. We used a recently derived multiple-scattering model for the coherent reflectance of a disordered monolayer of particles supported on a flat surface to calculate the sensitivity of optical reflectance variations to the presence of plasmonic NPs. We considered gold and silver NPs with radii up to 50 nm and studied the sensitivity as a function of the angle of incidence, wavelength, particle size, and polarization of light. Using our own measurements of noise, we estimated the minimum detectable surface-coverage by the particles. The highest sensitivity is found around the critical angle between the glass substrate and air, for transverse-magnetic polarization, and at wavelengths of light near the plasmon resonance of the particles. We provide estimates of the minimum number of particles per unit area detectable from reflectivity variations and set the basis for single particle detection. © 2016 Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) [DOI: [10.1117/1.JNP.10.026019](https://doi.org/10.1117/1.JNP.10.026019)]

Bibliografía

- [1] J. Rheims, J. Köser, and T. Wriedt. Refractive-index measurements in the near-ir using an abbe refractometer. *Meas. Sci. Technol.*, 8:601–605, 1977.
- [2] P. Schellekens, J. Spronck, E. van de Pasch, and A.C.H. van der Wolf. Design and results of a new interference refractometer based on a commercially available laser interferometer. *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, 35(1), 1986.
- [3] Sergio Calixto, Martha Rosete-Aguilar, David Monzón-Hernández, and Vadlimir P. Minkovich. Capillary refractometer integrated in a microfluidic configuration. *Applied Optics*, 47(6), 2008.
- [4] Onofri F A, Krzysiek M, Mrocza J, Ren K F, Radev S, and Bonnet J. Optical characterization of bubbly flows with near-critical-angle scattering technique. *Exp. Fluids*, 47:721–732, 2009.
- [5] M Mohammadi. Colloidal refractometry: meaning and measurement of refractive index for dispersions; the science that time forgot. *Advances in Colloid and Interface Science*, 62(1):17–29, 1995.
- [6] H. Contreras-Tello and A. García-Valenzuela. Refractive index measurement of turbid media by transmission of backscattered light near the critical angle. *Applied Optics*, 53(21), 2014.
- [7] P. S. Huang and J. Ni. Angle measurement based on the internal-reflection effect using elongated critical-angle prisms. *Applied Optics*, 35(13), 1996.
- [8] R. G. Barrera, A. Reyes-Coronado, and A. García-Valenzuela. Nonlocal nature of the electrodynamic response of colloidal systems. *Phys. Rev. B* 75, 184202:1–19, 2007.
- [9] R. G. Barrera and A. García-Valenzuela. Coherent reflectance in a system of random mie scatterers and its relation to the effective-medium approach. *J. Opt. Soc. Am. A*, 20:296, 2003.

-
- [10] E. Gutiérrez-Reyes, A. García-Valenzuela, and R. G. Barrera. Extension of fresnel's formulas for turbid colloidal suspensions: A rigorous treatment. *J. Phys. Chem. B*, 118:6015–6031, 2014.
- [11] L. Bossard-Giannesini, H. Cruguel, E. Lacaze, and O. Pluchery. Plasmonic properties of gold nanoparticles on silicon substrates: Understanding fano-like spectra observed in reflection. *App. Phys. Lett.*, 109:111901, 2016.
- [12] C. Sönnichsen, S. Geier, N. E. Hecker, G. von Plessen, J. Feldmann, H. Ditlbacher, B. Lamprecht, J. R. Krenn, F. R. Aussenegg, V. Z-H. Chan, J. P. Spatz, and M. Möller. Spectroscopy of single metallic nanoparticles using total internal reflection microscopy. *App. Phys. Lett.*, 77:2949, 2000.
- [13] V. A. Loiko, V. P. Dick, , and V. I. Molochko. Monolayers of discrete scatterers: comparison of the single-scattering and quasi-crystalline approximations. *J. Opt. Soc. Am. A*, 15:2351–2354, 1998.
- [14] P.R. Jarvis and G. H. Meeten. Critical-angle measurement of refractive index of absorbing materials: an experimental study. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 19:296–298, 1986.
- [15] G. H. Meeten and A. N North. Refractive index measurement of turbid colloidal fluids by transmission near the critical angle. *Measurement Science and Technology*, 2(5), 1991.
- [16] G. H. Meeten and A. N. North. Refractive index measurement of absorbing and turbid fluids by reflection near the critical angle. *Meas. Sci. Technol.*, 6(214), 1995.
- [17] J. J. Penninkhof, A. Moroz, A. van Blaaderen, and A Polman. Optical properties of spherical and oblate spheroidal gold shell colloids. *The Journal of Physical Chemistry C*, pages 4146–4150, 2008.
- [18] Alberto Parola, Roberto Piazza, and Vittorio Degiorgio. Optical extinction, refractive index, and multiple scattering for suspensions of interacting colloidal particles. *The Journal of Chemical Physics*, page 124902, 2014.
- [19] Roy Pike and Pierre Sabatier. *Scattering. Scattering and Inverse Scattering in Pure and Applied Science*. Academic Press, A Harcourt Science and Technology Company, 2002.
- [20] Bernadette Philips-Invernizzi, Daniel Dupont, and Claude Caze. Bibliographical review for reflectance of diffusing media. *Opt. Eng.*, 40(6):1–11, 2001.
- [21] M. I. Stockman. Nanoplasmonics: the physics behind the applications. *Phys. Today*, 64:39–44, 2011.

- [22] J. Homola. Surface plasmon resonance sensors for detection of chemical and biological species. *Chem. Rev.*, 108:462–493, 2008.
- [23] W. Cai, H. Hofmeister, and T. Rainer. Surface effect on the size evolution of surface plasmon resonances of ag and au nanoparticles dispersed within mesoporous silica. *Phys. E*, 11:339–344, 2001.
- [24] Katie E. Chong, Henry W. Orton, Isabelle Staude, Manuel Decker, Andrey E. Miroshnichenko, Igal Brener, Yuri S. Kivshar, and Dragomir N Neshev. Refractive index sensing with fano resonances in silicon oligomers. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, pages 375, 2090, 2017.
- [25] Markus Retsch, Marcus Schmelzeisen, Hans-Jürgen Butt, and Edwin L Thomas. Visible mie scattering in nonabsorbing hollow sphere powders. *Nano Letters*, 11(3):1389–1394, 2011.
- [26] Mary S. Golden, Andrew C. Bjonnes, and Rosina M Georgiadis. Distance- and wavelength-dependent dielectric function of au nanoparticles by angle-resolved surface plasmon resonance imaging. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(19):8837–8843, 2010.
- [27] Yuliy V. Bludov and Mikhail I Vasilevskiy. Resonant excitation of confined excitons in nanocrystal quantum dots using surface plasmon-polaritons. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(25):13738–13744, 2012.
- [28] Roy Rotstein, Aym Berges, Samir Mitragotri, Daniel E. Morse, and Martin Moskovits. Angle-dependent light scattering by highly uniform colloidal rod-shaped microparticles: Experiment and simulation. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 54(18):1889–1895, 2016.
- [29] A. D. Sinelnik, K. B. Samusev, S. Yu. Lukashenko, Yu. S. Kivshar, M. F. Limonov, and M. V Rybin. Light scattering at dielectric metasurfaces. *JETP Letters*, 105(6):352–356, 2017.
- [30] G. Xu et al. Influence of dielectric properties of a substrate upon plasmon resonance spectrum supported ag nanoparticles. *Appl. phys. Lett.*, 88:0431141, 2006.
- [31] A. V. Kabashin et al. Plasmonic nanorod metamaterials for biosensing. *Nat. Mater*, 8:867–871, 2009.
- [32] T. Allsop et al. Formation and characterization of ultra-sensitive surface plasmon resonance sensor based upon a nano-scale corrugated multi-layered coated d-shaped optical fiber. *IEEE J. Quantum Electron*, 48:394–405, 2012.

- [33] L. He et al. Colloidal au-enhanced surface plasmon resonance for ultrasensitive detection of dna hybridization. *J. Am. Chem. Soc.*, 122:9071–9077, 2000.
- [34] Cecilia Noguez, J Beránek, AL González, and AS Barnard. Size, shape, stability, and color of plasmonic silver nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(17):9128–9136, 2014.
- [35] Benjamin E. Reed, Roy G. Grainger, Daniel M. Peters, and Andrwe J. A. smith. Retrieving the real refractive index of mono- and polydisperse colloids from reflectance near the critical angle. *Optics Express*, 24(3), 2016.
- [36] Beatriz Tuoriniemi, Jania nd Moreira and Gulnara Safina. Determining number concentrations and diameters of polystyrene particles by measuring the effective refractive index of colloids using surface plasmon resonance. *Langmuir*, 32(41):10632–10640, 2016.
- [37] A. García-Valenzuela, Roberto Márquez-Islas, and Rubén G. Barrera. Reducing light-scattering losses in nanocolloids by increasing average inter-particle distance. *Applied Physics A*, 123(84):1–8, 2017.
- [38] G. B. Alexander and R. K Iler. Colloidal silica-determination of particle sizes. *The Journal of Physical Chemistry*, 57(9):932–934, 1953.
- [39] O. Peña-Rodríguez et al. Configuring au and ag nanorods for sensing applications. *J. Opt. Soc. Am. B*, 28:714–720, 2011.
- [40] M. Pal et al. Synthesis and photocatalytic activity of yb depoed tio2 nanoparticles under visible light. *J. Nano Res.*, 5:193–200, 2009.
- [41] N. Pradhana, A. Palb, and T. Pal. Silver nanoparticle catalyzed reduction of aromatic nitro compounds. *Colloid Surf. A*, 196:247–257, 2002.
- [42] A. García-Valenzuela and R. G. Barrera. Electromagnetic response of a random half-space of mie scatterers within the effective-field approximation and the determination of the effective optical coefficients. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2002.
- [43] W. R. Calhoun, H. Maeta, A. Combs, L. M. Bali, and S. Bali. Measurement of the refractive index of highly turbid media. *Opt. Lett.*, 35(1224-1226), 2010.
- [44] S. Shah, S. Memon, A.A. Shah, and S. Abbasi. Extinction coefficient foa fog attenuation via non-linear medium. *SindhUniv. Res. Jour. (Sci. Ser.)*, 48(3):675–678, 2016.

- [45] J. C Maxwell Garnett. Colours in metal glasses, in metallic films, and in metallic solutions. ii. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, 205:237–288, 1906.
- [46] R. Ruppin. Evaluation of extended maxwell-garnett theories. *Optics Communications*, 182(4):273–279, 2000.
- [47] X. Yang, H. Yu, X. Guo, Q. Ding, T. Pullerits, R. Wang, G. Zhang, W. Liang, and M. Sun. Plasmon-exciton coupling of monolayer mos₂-ag nanoparticles hybrids for surface catalytic reaction. *Materials Today Energy*, 5:72–78, 2017.
- [48] C. Noguez. Optical properties of isolated and supported metal nanoparticles'. *Optical Materials*, 27:1204–1211, 2005.
- [49] Y. Battie, A. E. Naciri, W. Chamorro, and D. Horwat. Generalized effective medium theory to extract the optical properties of two-dimensional nonspherical metallic nanoparticle layers. *J. Phys. Chem. C*, 118:4899–4905, 2014.
- [50] S. Gwo, C-Y. Wang, H-Y. Chen, M-H. Lin, L. Sun, X. Li, W-L. Chen, Y-M. Chang, and H. Ahn. Plasmonic metasurfaces for nonlinear optics and quantitative sers. *ACS Photonics*, 3:1371–1384, 2016.
- [51] L. Bossard-Giannesini, H. Cruguel, E. Lacaze, and O. Pluchery. Plasmonic properties of gold nanoparticles on silicon substrates: Understanding fano-like spectra observed in reflection. *App. Phys. Lett.*, 109:111901, 2016.
- [52] K. Kubiak, Z. Adamczyk, J. Maciejewska, and M. Oćwieja. Gold nanoparticle monolayers of controlled coverage and structure. *J. Phys. Chem. C*, 120:11807–11819, 2016.
- [53] G. Hajisalem, Q. Min, R. Gelfand, and R. Gordon. Effect of surface roughness on self-assembled monolayer plasmonic ruler in nonlocal regime. *Opt. Express*, 22:9604–9610, 2014.
- [54] A. Gopinath, S. V. Boriskina, B. M. Reinhard, and L. Dal Negro. Deterministic aperiodic arrays of metal nanoparticles for surface-enhanced raman scattering (sers). *Opt. Express*, 17:3741–3753, 2009.
- [55] Y. Bellouard, E. Block, J. Squier, and J. Gobet. Plasmon-less surface enhanced raman spectra induced by self-organized networks of silica nanoparticles produced by femtosecond lasers. *Opt. Express*, 25:9587–9594, 2017.
- [56] J. Dai, F. Ye, Y. Chen, M. Muhammedand M. Qiu, and M. Yan. Light absorber based on nano-spheres on a substrate reflector. *Opt. Express*, 21:6697–6706, 2013.

- [57] J. P. López-Neira, J. M. Galicia-Hernández, A. Reyes-Coronado, E. Pérez, and F. Castillo-Rivera. Surface enhanced raman scattering of amino acids assisted by gold nanoparticles and gd^{3+} ions. *J. Phys. Chem. A*, 119:4127–4135, 2015.
- [58] T. Okamoto, I. Yamaguchi, and T. Kobayashi. Local plasmon sensor gold colloid monolayers deposited upon glass substrates. *Opt. Lett.*, 25:372–374, 2000.
- [59] O. Vázquez-Estrada, G. Morales-Luna, A. Reyes-Coronado, A. Calles-Martínez, and A. García-Valenzuela. Sensitivity of optical reflectance to the deposition of plasmonic nanoparticles and limits of detection. *J. Nanophotonics*, 10:026019, 2016.
- [60] J. Caoa, T. Suna, and K. T. V. Grattana. Gold nanorod-based localized surface plasmon resonance biosensors: a review. *Sens. Actuators B*, 195:332–351, 2014.
- [61] X. D. Hoa, A. G. Kirk, and M. Tabrizian. Towards integrated and sensitive surface plasmon resonance biosensors: a review of recent progress. *Biosens. Bioelectron*, 23:151–161, 2007.
- [62] M. A. Garcia. Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 44:283001, 2011.
- [63] Alejandro Reyes-Coronado, Gesuri Morales-Luna, Omar Vázquez-Estrada, Augusto García-Valenzuela, and R. G. Barrera. Analytical modeling of optical reflectivity of random plasmonic nano-monolayers. *Opt. Express*, 26, 2018.
- [64] G. H. Meeten, A. N. North, and F. M. Willmouth. Error in critical-angle measurement of refractive index of optically absorbing materials. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 17:642–643, 1984.
- [65] H. C. van de Hulst. *Light Scattering in random media*. New York: Academic Press, 1978.
- [66] Craig F. Bohren and Donald R. Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*. Wiley Science Paperback series, 1983.
- [67] A. García-Valenzuela, R. G. Barrera, C. Sánchez-Pérez, A. Reyes-Coronado, and E. R Méndez. Coherent reflection of light from a turbid suspension of particles in an internal-reflection configuration: Theory versus experiment. *Opt. Express*, 13 (6723), 2005.
- [68] Gesuri Morales-Luna, Humberto Contreras-Tello, Augusto García-Valenzuela, and Rubén G. Barrera. Experimental test of reflectivity formulas for turbid colloids: Beyond the fresnel reflection amplitudes. *J. Phys. Chem. B*, 120:583–595, 2016.

-
- [69] A. García-Valenzuela, C. Sánchez-Pérez, A. Reyes-Coronado, and R. G. Barrera. On the measurement of the effective refractive index of biological colloids. In *Progress In Electromagnetics Research Symposium 2005, Hangzhou, China*, 2005.
- [70] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. John Wiley and Sons, third edition, 1999.
- [71] L. Tsang; J. Kong. *Scattering of Electromagnetic Waves: Advanced topics*. Wiley Interscience Publications, 2001.
- [72] A. Sommerfeld. *Partial Differential Equations in Physics*. Academic Press, New York, New York, 1949.
- [73] Milton Abramowitz. *Handbook of mathematical functions*. Dover Publications Inc., 1970.
- [74] Leonard Eyges. *The Classical Electromagnetic Field*. Dover Publications, New York, 1972.
- [75] Emil Bron, Marx Wolf. *Principles of Optics*. Cambridge University Press, 1999.
- [76] Lakhtakia A. *The Ewald-Oseen extinction theorem and the extended boundary condition method*. In: *The world of applied electromagnetism*. Springer Cham, 2017.
- [77] L.L. Foldy. The multiple scattering of waves. *Phys. Rev.*, 67:107–119, 1945.
- [78] M. Lax. Multiple scattering of waves. *Rev. Mod. Phys.*, 23:287–310, 1951.
- [79] M. Lax. Multiple scattering of waves. *Phys. Rev.*, 85:621–629, 1952.
- [80] A. García-Valenzuela, Mari Carmen Peña-Gomar, and Joel Villatoro. Sensitivity analysis of angle-sensitive detectors based on a film resonator. *Opt. Eng.*, 41: 1084–1092, 2003.
- [81] Gesuri Morales-Luna. Reflectividad de coloides turbios: Teoría-experimento. Master's thesis, Instituto de Física de la UNAM, 2015.
- [82] Landau and Lifshitz. *Electrodinámica de los medios continuos*, volume 8. Reverté, 1981.
- [83] F. A. Curiel-Villasana. *Predicción de propiedades ópticas de películas inhomogéneas por medio de modelos de transferencia radiativa y su aplicación*. PhD thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, Mayo 2004.
- [84] P. B. Johnson and R. W. Christy. Optical constants of the noble metals. *Phys. Rev. B*, 6:4370–4379, 1972.

- [85] N. Sultanova, S. Kasarova, and I. Nikolov. Dispersion properties of optical polymers. *Acta Phys. Pol. A*, 116:585–587, 2009.
- [86] J. R. Devore. Refractive indices of rutile and sphalerite. *J. Opt. Soc. Am.*, 41:416–419, 1951.
- [87] G. M. Hale and M. R. Querry. Optical constants of water in the 200-nm to 200- μ m wavelength region. *Appl. Opt.*, 12:555–563, 1973.
- [88] A. García-Valenzuela; R. G. Barrera; E. Gutierrez-Reyes. Rigorous theoretical framework for particle sizing in turbid colloids using light refraction. *Opt. Express*, 16, 2008.
- [89] C. Sánchez-Pérez; A. García-Valenzuela; R. Y. Sato-Berrú; J. O. Flores-Flores; R. G. Barrera. Sizing colloidal particles from their contribution to the effective refractive index: Experimental results. *J. of Phys.: Conf. Ser.*, 274, 2011.
- [90] J. H. Lambert. *Photometry, or, On the measure and gradations of light, colors, and shade*. Augsburg („Augusta Vindelicorum”), Germany: Eberhardt Klett, 1760.
- [91] Beer. Determination of the absorption of red light in colored liquids. *Annalen der Physik und Chemie*, 86:78–88, 1852.
- [92] Roberto Márquez-Islas; A. García-Valenzuela. On the extinction coefficient of light in non-absorbing nanoparticle suspensions. *Appl. Opt.*, 57(13), 2018.
- [93] R. Márquez-Islas; C. Sánchez-Pérez; A. García-Valenzuela. Determination of refractive index, size, and concentration of nonabsorbing colloidal nanoparticles from measurements of the complex effective refractive index. *Opt. Lett.*, 39(3), 2014.
- [94] L. R. Volpatti and A. K. Yetisen. Commercialization of microfluidic devices. *Trends in Biotechnology*, 32(7):347–350, 2014.
- [95] Y Ghallab and W. Badawy. Sensing methods for dielectrophoresis phenomenon: from bulky instruments to lab-on-a-chip. *IEEE Circuits and Systems Magazine*, 4(3):5–15, 2004.
- [96] A. Manz, N. Graber, and H. M. Widmer. Miniaturized total chemical analysis systems: A novel concept for chemical sensing. *Sens. Actuators B*, 1:244–248, 1990.
- [97] R. G. Barrera, M. del Castillo-Mussot, and G. Monsivais. Optical properties of two-dimensional disordered systems on a substrate. *Phys. Rev. B*, 43:13819–13826, 1991.

-
- [98] A. García-Valenzuela, E. Gutiérrez-Reyes, and R. G. Barrera. Multiple-scattering model for the coherent reflection and transmission of light from a disordered monolayer of particles. *J. Opt. Soc. Am. A*, 29:1161–1179, 2012.
- [99] A. Shivola. *Electromagnetic mixing formulas*. Pergamon, 1969.
- [100] Gesuri Morales-Luna, Augusto García-Valenzuela, and R. G. Barrera. Optical coherent reflection from a confined colloidal film: Modeling and experiment. *J. Phys. Chem. B*, 2018.
- [101] Gesuri Morales-Luna and Augusto García-Valenzuela. Viability and fundamental limits of critical-angle refractometry of turbid colloids. *Meas. Sci. Technol.*, 28:125203, 2017.