

Difusión y absorción de luz en materiales no homogéneos: Modelo de Kubelka-Munk

Light scattering and absorption by non homogeneous materials: The Kubelka-Munk model

William E. Vargas

Escuela de Física y Centro de Investigación en Ciencia e Ingeniería de Materiales,
Universidad de Costa Rica, 2060 San José, Costa Rica

(*) Email: william.vargascastro@ucr.ac.cr

Recibido / Received: 08/11/2010. Revisado / Revised: 09/01/2011. Aceptado / Accepted: 11/01/2011

RESUMEN:

El modelo de Kubelka-Munk es utilizado en la descripción de reflexión difusa de materiales dispersores y absorbentes de energía electromagnética. La derivación original del modelo, basada en intensidades de radiación difusa, es resumida tomando en consideración la presencia de recubrimientos laminados gruesos sobre sustratos transparentes o semi-transparentes, hasta llegar a obtener la llamada reflexión de Kubelka-Munk, R_{KM} . Posteriormente el mismo modelo es considerado dentro de una formulación de flujos radiativos difusos, pudiéndose incorporar el efecto de reflexiones en la interfaz iluminada y la presencia del sustrato. La equivalencia entre formulaciones basadas en intensidades y en flujos de radiación difusa es claramente mostrada en este artículo. La aplicación estándar del modelo es discutida haciendo énfasis en cómo se modifican los coeficientes efectivos de dispersión y absorción, S y K respectivamente, al ser determinados estos a partir de mediciones de reflexión difusa, tomando en consideración las reflexiones en la interfaz iluminada. El carácter sistemático de las derivaciones se constituye en una preparación para ser introducido en modelos más elaborados que consideran flujos colimados además de los de radiación difusa, así como la presencia de radiación difusa no isotrópica

Palabras clave: Reflexión Difusa, Modelo de Kubelka-Munk, Métodos de Inversión, Coeficiente de Dispersión, Coeficiente de Absorción.

ABSTRACT:

The Kubelka-Munk model is used to describe diffuse reflection by light scattering and absorbing materials. The former derivation of the model, based on diffuse intensities, is summarized taking into account thick coatings on transparent or semitransparent substrates, until the so called Kubelka-Munk reflectance is obtained. The same model is then considered within a formulation of radiative diffuse fluxes, incorporating the effect of reflections at the illuminated interface and of the substrate. The equivalence between derivations based on intensities and on diffuse fluxes is clearly shown in this paper. The standard application of the model is discussed with emphasis on how the effective scattering and absorption coefficients, S and K respectively, change when they are obtained from diffuse reflection measurements, taking into account reflections at the illuminated interface. The systematic character of the derivations will allow to be introduced into more complex models which consider diffuse and collimated fluxes as well as anisotropic diffuse radiation.

Key words: Diffuse Reflection, Kubelka-Munk Model, Inversion Methods, Scattering Coefficient, Absorption Coefficient.

REFERENCES AND LINKS

- [1] D. P. Arndt, R. M. A. Azzam, J. M. Bennett, J. P. Borgogno, C. K. Carniglia, W. E. Case, J. A. Dobrowolski, U. J. Gibson, T. T. Hart, F. C. Ho, V. A. Hodgkin, W. P. Klapp, H. A. Macleod, E. Pelletier, M. K. Purvis, D. M. Quinn, D. H. Strome, R. Swenson, P. A. Temple, T. F. Thonn, "Multiple determination of the optical constants of thin-film coating materials", *Appl. Opt.* **23**, 3571-3596 (1984).
- [2] W. E. Vargas, D. E. Azofeifa, N. Clark, "Retrieved optical properties of thin films on absorbing substrates from transmittance measurements by application of a spectral projected gradient method", *Thin Solid Films* **425**, 1-8 (2003).
- [3] G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, O. Hunderi, "Effective medium models for the optical properties of inhomogenous materials", *Appl. Opt.* **20**, 26-30 (1981).
- [4] D. Bedeaux, J. Vlieger, *Optical Properties of Surfaces*, Imperial College Press, London (2004).
- [5] W. E. Vargas, D. E. Azofeifa, N. Clark, X. Márquez, "Collective response of silver islands on a dielectric substrate when normally illuminated with electromagnetic radiation", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 025309 (2008).
- [6] O. A. Herrera-Sancho, D. Castro-González, J. A. Araya-Pochet, W. E. Vargas-Castro, "Ultra thin films of gadolinium deposited by evaporation in ultra high vacuum conditions: composition, growth and morphology", *Appl. Surf. Sci.* **257**, 3510-3518 (2011).
- [7] S. Chandrasekhar, *Radiative Transfer*, Dover, New York (1960).
- [8] M. Hébert, R. D. Hersch, J. M. Becker, "Compositional reflectance and transmittance model for multilayer specimens", *J. Opt. Soc. Am. A* **24**, 2628-2644 (2007).
- [9] P. Kubelka, F. Munk, "Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche", *Z. Techn. Phys.* **12**, 593-601 (1931).
- [10] P. Kubelka, "New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. Part I", *J. Opt. Soc. Am.* **38**, 448-457 (1948).
- [11] A. Ishimaru, *Wave Propagation and Scattering in Random Media*, Academic Press, New York (1978).
- [12] J. D. Lindberg, L. S. Laude, "Measurements of the absorption coefficient of atmospheric dust", *Appl. Opt.* **13**, 1923-1927 (1974).
- [13] J. D. Lindberg, "Absorption coefficient of atmospheric dust and other strongly absorbing powders: an improvement on the method of measurement", *Appl. Opt.* **14**, 2813-2815 (1975).
- [14] D. G. Phillips, F. W. Billmeyer, "Predicting reflectance and color of paint films by Kubelka-Munk analysis", *J. Coat. Technol.* **48**, 30-36 (1976).
- [15] D. C. Rich, "Computed-Aided design and manufacturing of the color of decorative and protective coatings", *J. Coat. Technol.* **67**, 53-60 (1995).
- [16] M. K. Gunde, J. K. Logar, Z. C. Orel, B. Orel, "Application of the Kubelka-Munk theory to thickness-dependent diffuse reflectance of black paints in the mid-IR", *Appl. Spectroscopy* **49**, 623-629 (1995).
- [17] M. K. Gunde, J. K. Logar, Z. C. Orel, B. Orel, "Optimum thickness determination to maximise the spectral selectivity of black pigmented coatings for solar collectors", *Thin Solid Films* **277**, 185-191 (1996).
- [18] W. E. Vargas, "Two-flux radiative transfer model under non isotropic propagating diffuse radiation", *Appl. Opt.* **38**, 1077-1085 (1999).
- [19] W. E. Vargas, G. A. Niklasson, "Applicability conditions of the Kubelka-Munk theory", *Appl. Opt.* **36**, 5580-5586 (1997).
- [20] A. Roos, C. G. Ribbing, "Interpretation of integrating sphere signal output for non-Lambertian samples", *Appl. Opt.* **27**, 3833-3837 (1988).
- [21] W. E. Vargas, "Inversion methods from Kubelka-Munk analysis", *J. Opt. A: Pure & Appl. Opt.* **4**, 452-456 (2002).
- [22] W. E. Vargas, "Generalized four-flux radiative transfer model", *Appl. Opt.* **37**, 2615-2623 (1998).
- [23] F. Curiel, W. E. Vargas, R. G. Barrera, "Visible spectral dependence of the scattering and absorption coefficients of pigmented coatings from inversion of diffuse reflectance spectra", *Appl. Opt.* **41**, 5969-5978 (2002).
- [24] C. M. Chu, S. W. Churchill, "Representation of the angular distribution of radiation scattered by a spherical particle", *J. Opt. Soc. Am.* **45**, 958-962 (1955).

- [25] J. Reichman, "Determination of absorption and scattering coefficients for non homogeneous media. 1: theory", *Appl. Opt.* **12**, 1811-1815 (1973).
- [26] E. P. Shettle, J. A. Weinman, "The transfer of solar irradiance through inhomogeneous turbid atmospheres evaluated by Eddington's approximation", *J. Atmos. Sci.* **27**, 1048-1055 (1970).
- [27] C. F. Bohren, D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley, New York (1983).
- [28] B. Maheu, J. N. Letoulouzan, G. Gouesbet, "Four-flux models to solve the scattering transfer equation in terms of Lorenz-Mie parameters", *Appl. Opt.* **23**, 3353-3362 (1984).
- [29] P. Chylek, "Mie scattering into the backward hemisphere", *J. Opt. Soc. Am.* **63**, 1467-1471 (1973).
- [30] W. E. Vargas, G. A. Niklasson, "Forward average path-length parameter in four-flux radiative transfer models", *Appl. Opt.* **36**, 3735-3738 (1997).
- [31] A. C. Keiman, R. G. Barrera, "Análisis de algoritmos empleados en los procedimientos de igualación del color para películas poliméricas", *Información Tecnológica* **21**, 61-68 (2010).
- [32] A. B. Murphy, "Modified Kubelka-Munk model for calculation of the reflectance of coatings with optically-rough surfaces", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, 3571-3581 (2006).
- [33] A. B. Murphy, "Optical properties of an optically rough coating from inversion of diffuse reflectance measurements", *Appl. Opt.* **46**, 3133-3143 (2007).
- [34] A. Escobedo Morales, E. Sánchez Mora, U. Pal, "Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of unsupported nanostructures", *Rev. Mex. Fis.* **S53**, 18-22 (2007).
- [35] A. B. Murphy, "Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting", *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **91**, 1326-1337 (2010).
- [36] Y. Borensztein, L. Delannoy, A. Djedidi, R. G. Barrera, C. Louis, "Monitoring of the plasma resonance of gold nanoparticles in Au/TiO₂ catalyst under oxidative and reducing atmospheres", *J. Phys. Chem. C* **114**, 9008-9021 (2010).
- [37] J. H. Joseph, W. J. Wiscombe, "The delta-Eddington approximation for radiative flux transfer", *J. Atmos. Sci.* **33**, 2452-2459 (1976).

1. Introducción

Cuando la luz incide sobre un material, parte de su energía es reflejada por éste, otra fracción puede ser absorbida al penetrar el material y propagarse por él, y podría tenerse una fracción de energía que emerge del medio por aquella sección del mismo opuesta a la sección de incidencia. En qué medida sea reflejada, absorbida o transmitida la luz depende de la naturaleza misma del material, de la geometría de la muestra sobre la cual incide, así como de la frecuencia o longitud de onda de la luz incidente, de la dirección de incidencia, y de su estado de polarización. Tratándose de un material macroscópicamente homogéneo, la interacción entre la luz y éste se describe mediante el índice de refracción complejo del material. Este índice se constituye en una propiedad macroscópica asociada a la estructura microscópica del medio, y su valor es determinado por las contribuciones que en un material específico puedan tener los electrones libres, los electrones ligados de la banda de valencia, o aquellos electrones ligados

que se encuentran en estados cuánticos más internos.

Desde la segunda mitad del siglo XX ha sido de notable interés tecnológico caracterizar distintos materiales en términos de su índice de refracción. Al tenerse la información de la dependencia espectral de este índice, se puede modelar o predecir el comportamiento óptico de dispositivos específicos en términos de cuánta energía electromagnética reflejarán, absorberán o transmitirán éstos. El desarrollo de filtros solares, ventanas con recubrimientos que las hacen más o menos transparentes según las necesidades que se tengan, materiales absorbentes de luz solar, etc. son solo algunas de las aplicaciones que se han estructurado haciendo uso del conocimiento del índice de refracción de los materiales involucrados. Una gran variedad de métodos se han desarrollado para obtener las partes real e imaginaria del índice de refracción de distintos materiales, a partir de mediciones de reflexión y transmisión para diferentes longitudes de onda [1,2].

En las últimas décadas ha llegado a ser de notable interés científico y tecnológico el considerar las propiedades ópticas de materiales no homogéneos en los cuales la luz, además de que pudiera ser absorbida, es dispersada o redistribuida angularmente al propagarse por el medio. La estructura de estos materiales puede ser granular [ver Fig. 1(a)] o fibrosa, o consistir de microscópicas islas interconectadas entre sí [ver Fig. 1(c)]. Dependiendo del tamaño medio característico de las inclusiones que le dan al material su carácter no homogéneo, se tienen distintos modelos que permiten interpretar las propiedades ópticas de este tipo de medios. Cuando las inclusiones son pequeñas comparadas con la longitud de onda de la luz incidente, la dispersión o redistribución angular de la luz al propagarse por el medio puede ser ignorada y este es considerado como un medio efectivo cuyo índice de refracción es determinado por el índice de refracción de las inclusiones y el índice del medio que las contiene

[3]. Este es el caso de materiales cuya estructura está en el orden de algunas decenas de nanómetros, al ser iluminados con luz visible. El límite de películas ultra-delgadas metálicas requiere una consideración especial que incorpore en forma explícita la interacción de cada isla metálica con la radiación incidente, entre ellas y con el sustrato [4-6]. Cuando las inclusiones tienen tamaños comparables a la longitud de onda de la luz incidente, los efectos de dispersión no pueden ser ignorados. Ejemplo de ello lo constituyen los polímeros pigmentados con gránulos cuyo tamaño es del orden de unas décimas de micrómetro, iluminados con luz visible. Se requiere entonces de modelos que tomen en consideración cómo cada una de las inclusiones dispersa y absorbe la luz que incide sobre ella, y cómo el efecto de todas las inclusiones llega a determinar el flujo neto de energía en uno y otro sentido, respecto a la dirección de incidencia [7].

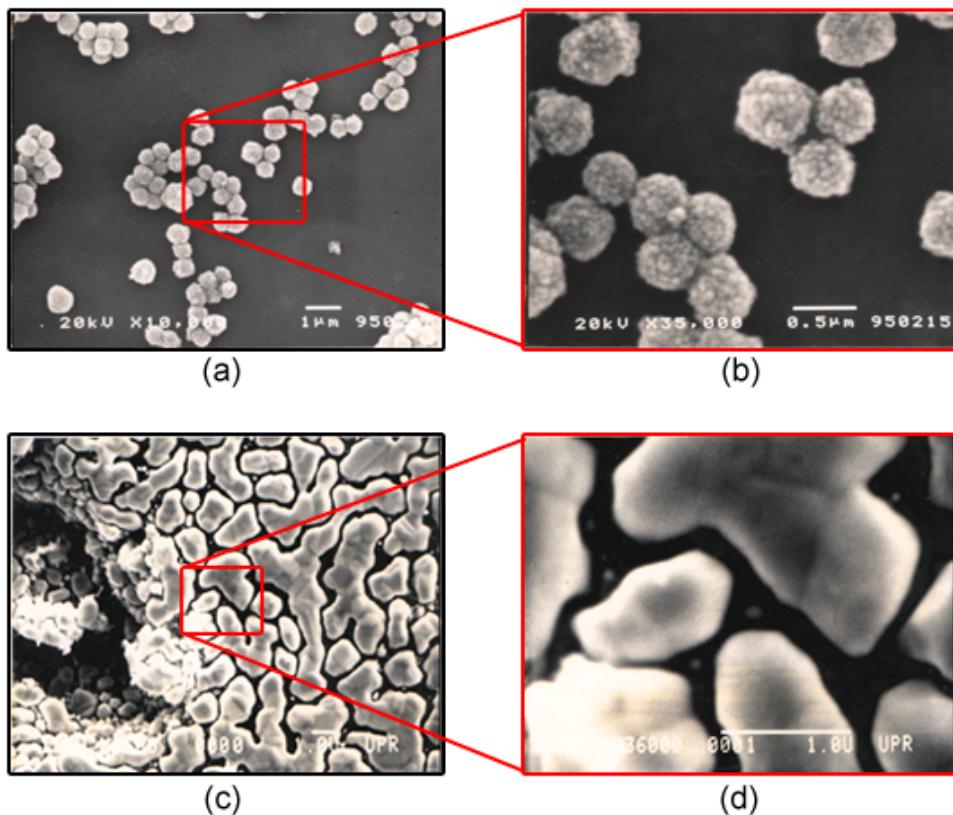


Fig. 1. Micrografías de microscopio electrónico de barrido tomadas a: (a y b) recubrimientos de pigmentos de TiO₂ en un polímero de unos 50 μm de espesor y con un diámetro medio de los pigmentos de unos 0.30 μm, (c y d) película de islas metálicas de Au inmersas en una matriz de Al₂O₃.

Los modelos de flujo radiativo son muy usados para describir las propiedades ópticas de materiales dispersores y absorbentes de luz. Estudiaremos a través de este artículo uno de los primeros modelos formulados: el de Kubelka-Munk. A pesar de haber sido establecido bastante tiempo atrás, en 1931, este modelo sigue siendo utilizado en distintas aplicaciones que involucran la reflexión de luz difusa al incidir ésta sobre un medio no homogéneo [8]. La razón de su uso continuado radica en la simplicidad del modelo, así como en la facilidad de hacer que éste represente situaciones experimentales reales; junto con el hecho mismo de que sus predicciones están dentro de rangos aceptables cuando se les compara con mediciones experimentales.

En la sección 2 de este artículo se expone, en términos muy generales, la perspectiva experimental asociada a la medición de reflexión y transmisión de luz por parte de medios materiales no homogéneos. La sección 3 contiene una exposición de la derivación original del modelo de Kubelka-Munk, incluyendo buena parte de los detalles algebraicos y de integración que no están explícitamente indicados en los artículos originales [9,10]. La sección 3 termina enfatizando la relación entre intensidad y flujo de radiación difusa. Las sub-secciones 3.1 y 3.2 se enfocan en la inclusión de los efectos del sustrato sobre el cual pudiera estar depositado el recubrimiento no homogéneo. La sección 4 contiene la correspondiente derivación del modelo de Kubelka-Munk partiendo del equilibrio entre flujos difusos [11], y las subsecciones 4.1 y 4.2 contienen las derivaciones que introducen, mediante condiciones de frontera, los efectos del sustrato y de reflexiones externas e internas en la interfaz iluminada. Finalmente en la sección 4.3 se incorporan los efectos de reflexiones múltiples en las interfaces del sustrato. La sección 5 introduce una aplicación estándar del modelo de Kubelka-Munk, ya sea para evaluaciones directas de reflexión difusa (sub-sección 5.1) o en estudios de inversión de espectros de reflexión difusa (sub-sección 5.2). La sección 6 incluye una especie de resumen de las distintas relaciones que existen entre los coeficientes de Kubelka-Munk y parámetros determinados por la microestructura del medio no homogéneo, misma que

llega a determinar el comportamiento espectral de secciones eficaces de dispersión y absorción, factores de isotropía y de anisotropía. Un resumen de lo contenido en el artículo, enfatizando la importancia de la derivación sistemática hecha aquí cuando se tiene en mente la consideración de modelos más complejos, es dado en la sección 7. El modelo de Kubelka-Munk ha tenido múltiples aplicaciones relacionadas con propiedades de absorción en atmósferas contaminadas [12,13], reflexión en polímeros pigmentados [14,15], y recubrimientos absorbentes de radiación solar [16,17]. Extensiones del modelo han sido recientemente desarrolladas a fin de considerar anisotropía en los patrones de radiación difusa que se propagan por el material no homogéneo [18,19].

2. Perspectiva experimental

Cuando la luz incide sobre un material, una parte de ella es reflejada, otra fracción podría ser absorbida por el material, y dependiendo de la forma y tamaño de la muestra iluminada cabe la posibilidad de que una fracción de la luz incidente se transmita a través del material. Los físicos estudian estos procesos utilizando materiales en forma de recubrimientos muy finos, a los cuales denominan películas delgadas o recubrimientos. Los procesos de reflexión, absorción y transmisión de la luz determinan en gran medida la apariencia de los objetos que nos rodean. En qué grado se dan estos tres procesos físicos depende de factores tales como: longitud de onda o frecuencia y polarización de la luz incidente, material específico que es iluminado, y grosor del mismo. Mediante dispositivos denominados espectrofotómetros se mide la fracción de energía reflejada ($R \leq 1$), y la fracción de energía transmitida ($T \leq 1$) a través de una muestra específica (ver Fig. 2), siendo, por conservación de energía, la absorción $A=1-(R+T)$. Típicamente el grosor de una película ($h_p \approx 50$ nm) es mucho menor que el grueso del sustrato ($h_s \approx 1$ mm) en el cual ésta ha sido depositada. Al variar la longitud de onda de la luz incidente λ , en general también varían las fracciones de energía reflejada y transmitida. Al desplegar en forma gráfica $R(\lambda)$ y $T(\lambda)$ se obtienen los llamados espectros medidos. La Fig.

3 muestra los espectros de reflexión y transmisión para una película de paladio, y para longitudes de onda contenidas en el llamado espectro solar: del ultravioleta cercano al infrarrojo cercano, pasando por el visible. La medición de espectros de reflexión y transmisión requiere procedimientos de normalización, lo que usualmente implica tomar como referencia espectros de materiales que han sido previamente caracterizados ópticamente.

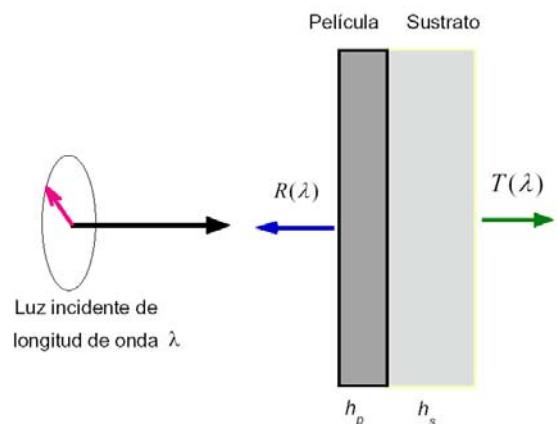


Fig. 2. Incidencia normal de luz, cuya longitud de onda es λ , sobre la interfaz de una película delgada de espesor h_p depositada sobre un sustrato grueso, indicándose esquemáticamente las fracciones de luz reflejada y transmitida ($R(\lambda)$ y $T(\lambda)$ respectivamente) a través del sistema película-sustrato.

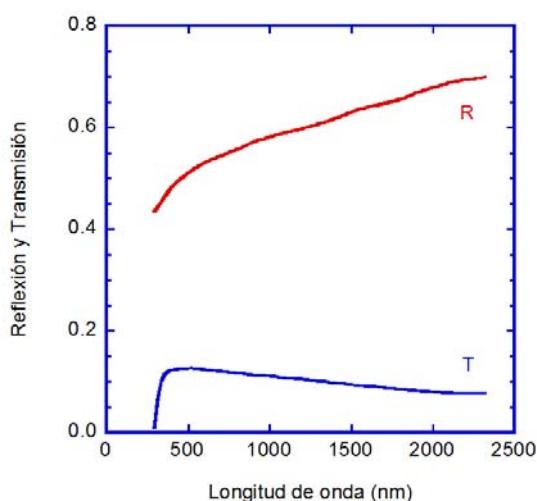


Fig. 3. Espectros de reflexión (R) y transmisión (T) de una película de paladio de 200 Å de espesor, depositada sobre un sustrato de vidrio e iluminada en forma perpendicular a su superficie (incidencia normal).

El calcular la absorción a partir de la reflexión y de la transmisión supone propagación unidireccional de la luz por el medio material iluminado. Esta suposición es válida cuando la rugosidad en las interfaces de la película es muy pequeña, comparada con la longitud de onda de la luz incidente, y cuando la morfología interna de las películas es homogénea, lo cual se consigue mediante técnicas de crecimiento que llevan a la presencia de películas cristalinas crecidas sobre sustratos cristalinos, o quasi-homogénea como sucede en películas poli-cristalinas sobre sustratos amorfos, caracterizadas por tamaños de grano muy pequeños al ser comparados con la longitud de onda de la luz incidente. En cualquiera de estos casos se supone que las interfaces de la película y del sustrato son perfectamente planas, y la descripción teórica de los espectros de reflexión y transmisión se fundamenta en el formalismo de Fresnel, el cual supone el cálculo de amplitudes de reflexión y transmisión asociadas a cada una de las interfaces presentes en el sistema. Esto a su vez requiere conocer los índices de refracción de los materiales involucrados.

En nuestro entorno también existen materiales que poseen una estructura no homogénea; ejemplos de ellos son: las pinturas que contienen pequeños pigmentos algunos de los cuales son absorbentes de luz solar, porciones contaminadas de la atmósfera, el fluido sanguíneo, el medio interestelar, etc. En todos estos casos se tienen pequeños gránulos de un material inmersos en un medio que por lo demás se considera homogéneo. Al propagarse la luz por un material no homogéneo, debido a su interacción con los pequeños corpúsculos, ésta se redistribuye angularmente dando origen a lo que se denomina radiación difusa. En qué medida se da la redistribución es algo que depende del tipo de material del que estén hechos los corpúsculos, de su tamaño promedio, de su concentración y forma característica, así como de la frecuencia o longitud de onda de la luz que incide sobre el material no homogéneo. Mucha investigación se realiza con objeto de diseñar materiales no homogéneos que redistribuyan la luz en una forma específica deseada. La Fig. 4 nos muestra cómo en este tipo de materiales, además de las componentes directas o unidireccionales de

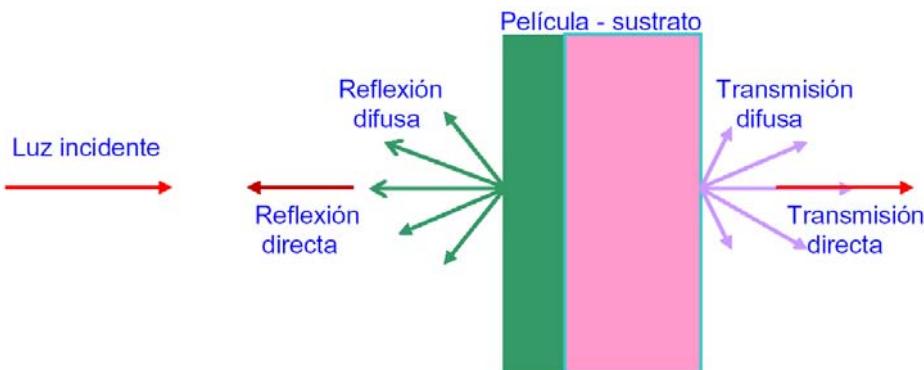


Fig. 4. Componentes directas (unidireccionales) y difusas de la reflexión y transmisión al ser iluminada una película no homogénea.

transmisión y reflexión, se presentan componentes difusas debido a los procesos de dispersión de la luz al interaccionar con los gránulos de materia. La medición experimental de las componentes difusas requiere de espectrofotómetros con una esfera integradora que "recoge" la radiación difusa.

2.1. Medición experimental de la reflexión y transmisión de luz por medios no homogéneos.

El medir experimentalmente la fracción del flujo de radiación difusa que es reflejada y transmitida por una muestra dada requiere del uso de un espectrofotómetro con esfera integradora [20]. La esfera integradora es una cavidad esférica cuya pared interior ha sido recubierta con un material blanco de muy poca absorción y alta reflexión difusa de luz, esto es, un material que se asemeja en lo posible a un difusor ideal. Para aplicaciones en el visible e infrarrojo cercano, usualmente se utilizan óxido de magnesio o sulfato de bario como materiales que recubren esa pared interior de la esfera. Si la luz que incide sobre la muestra es unidireccional (colimada), al propagarse por el medio no homogéneo existirán en general contribuciones de luz directa o unidireccional propagándose en uno u otro sentido respecto a la dirección de incidencia, además de las componentes difusas. En tal caso los espectros de reflexión y transmisión total pueden ser considerados mediante modelos de cuatro flujos radiativos. Cuando el medio homogéneo es altamente dispersivo, u ópticamente muy grueso, la componente de radiación directa que se propaga en sentido contrario a la dirección de incidencia

es prácticamente nula, y modelos de tres flujos radiativos pueden ser aplicados.

La esfera integradora permite la medición tanto de espectros de reflexión y transmisión total (R y T respectivamente), como de sus componentes difusas (R_d y T_d) y directas (R_c y T_c), según se muestra en los diagramas de la Fig. 5. La absorción de luz por parte de un recubrimiento no homogéneo es obtenida a partir de $A=1-(R_c+R_d+T_c+T_d)$. La Fig. 5(a) muestra el diagrama de la esfera integradora operando en modo de transmisión: luz colimada incide normalmente sobre la muestra en A. La luz transmitida posee dos componentes: la luz difusa generada por dispersión múltiple debido a interacción con las inclusiones de la muestra que le dan el carácter de medio no homogéneo, y la directa que corresponde a aquella fracción de la luz que atraviesa la muestra sin experimentar procesos de dispersión. La luz difusa es varias veces reflejada en distintas secciones del recubrimiento interno de la esfera, hasta ser enfocada en el detector localizado cerca del centro de la esfera, en D. La luz directa es especularmente reflejada en un espejo ubicado en el lado opuesto al puerto de entrada, en B, y es enviada a C donde puede dejarse escapar de la esfera integradora o ser absorbida por un objeto negro en forma de embudo. En este modo de operación lo que finalmente llega al detector es solo la componente difusa de la luz transmitida, T_d . Si en C se coloca un espejo ($C=B$), llegará al detector el total de la luz transmitida a través de la muestra, T . Por diferencia entre ambos espectros, se calcula la componente directa: $T_c=T-T_d$. En el modo de reflexión, ilustrado en la

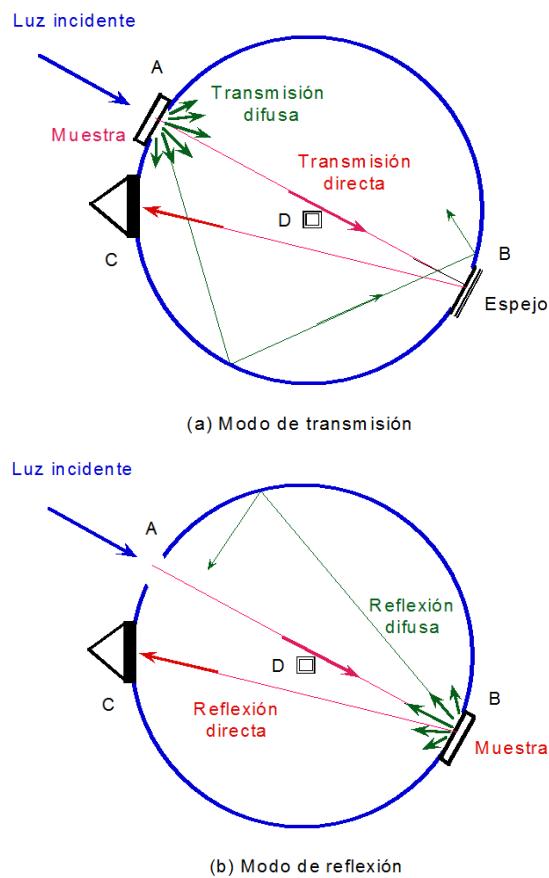


Fig. 5. Modos de operación de una esfera integradora cuando la muestra es iluminada normalmente con radiación colimada: (a) medición de transmisión difusa y transmisión total, (b) medición de reflexión difusa y reflexión total.

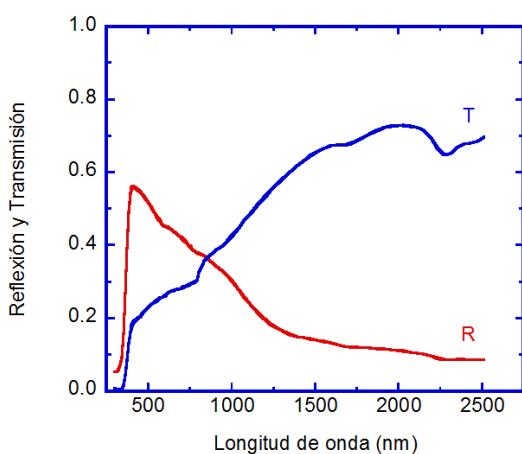


Fig. 6. Espectros de reflexión total (R) y transmisión total (T) de un recubrimiento polimérico pigmentado con partículas de dióxido de silicio recubiertas con dióxido de titanio. El espesor del recubrimiento es de 47 μm , y el diámetro medio de los pigmentos compuestos es de 0.5 μm , con una fracción de peso de los pigmentos de 0.10.

Fig. 5(b), la muestra se coloca en B. Dependiendo de si en C se coloca un bloqueador o un espejo, se puede medir la reflexión difusa R_d o la reflexión total R . La componente colimada se obtiene también por diferencia: $R_c = R - R_d$. La Fig. 6 muestra espectros de reflexión y transmisión de un recubrimiento polimérico conteniendo pigmentos compuestos de TiO_2 y SiO_2 , medidos mediante una esfera integradora en los modos de operación recién descritos.

La esfera integradora también puede utilizarse para producir radiación altamente isotrópica incidiendo sobre la muestra. En ese caso, la esfera posee un puerto de entrada para el rayo de luz colimada que, luego de múltiples reflexiones en la pared de la cavidad, generará un campo de radiación difusa dentro de ésta. Una fracción de esa energía difusa ha de incidir sobre la muestra. Parte de la radiación reflejada difusamente por la muestra es colectada en el detector, de modo que suponiendo una distribución isotrópica de toda la radiación reflejada por la muestra, se puede determinar la fracción total de luz difusa reflejada. Para normalizar las mediciones, se utiliza como espectro de referencia el que corresponde al material que recubre la pared interior de la esfera integradora. En la Fig. 7 se muestra el esquema de funcionamiento de una esfera integradora para medición de reflexión difusa bajo incidencia de luz difusa isotrópica sobre una muestra no homogénea.

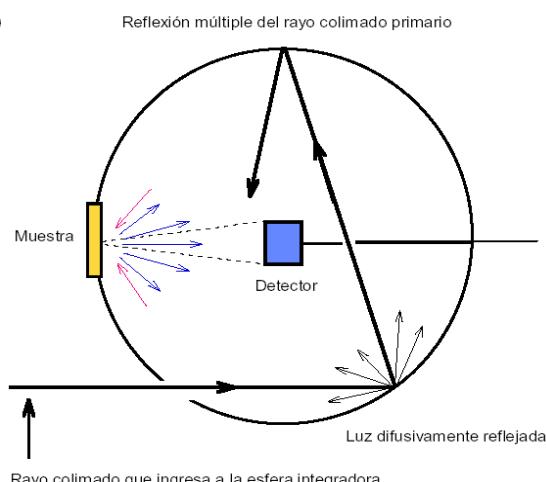


Fig. 7. Diagrama que muestra el principio de operación de una esfera integradora utilizada para realizar mediciones de reflexión difusa bajo incidencia de luz difusa sobre la muestra.

3. El modelo de Kubelka-Munk (KM)

Inicialmente formulado en 1931, en este modelo se considera una película de material no homogéneo, de espesor h , la cual es iluminada con radiación difusa semi-isotrópica no polarizada, de modo que dentro del material se dan dos flujos de radiación difusa: uno propagándose hacia delante respecto a la dirección de incidencia normal y el otro propagándose en sentido contrario. Estos flujos surgen de múltiples procesos de dispersión de la radiación incidente sobre los corpúsculos de materia [9,10]. La intensidad de la radiación difusa propagándose en uno u otro sentido decrece debido a ser dispersada parcialmente en sentido contrario correspondiente, y a ser absorbida. Este grado de decaimiento es determinado por los coeficientes efectivos de dispersión, S , y de absorción, K . La intensidad de la radiación difusa que se propaga en uno u otro sentido también se incrementa, debido a ser dispersada parcialmente en el mismo sentido radiación difusa que viaja en sentido opuesto. Este efecto es determinado por el coeficiente efectivo de dispersión, S . Ambos coeficientes efectivos, definidos positivos y con dimensiones inversas de longitud, se suponen independientes de las coordenadas espaciales. Los coeficientes S y K , denominados coeficientes de Kubelka-Munk, son característicos de cada material y podríamos pensar en ellos como coeficientes efectivos que determinan el grado de dispersión y absorción por unidad de longitud, de la intensidad de radiación difusa propagándose por el material no homogéneo. Dentro del contexto original del modelo de KM no hay forma de evaluar S y K a partir de la micro-estructura del material.

El modelo de KM supone que la intensidad de radiación difusa es isotrópica, esto es, $I(z, \mu)$ se supone de hecho independiente de μ , donde $\mu = \cos\theta$ con θ como la coordenada polar mediante la cual se especifica la dependencia angular de la radiación difusa, respecto a la normal a la interfaz iluminada, y z la profundidad física a través del material a partir de la interfaz iluminada. El punto de partida del modelo de KM lo constituyen, para una longitud de onda dada de la luz incidente, las siguientes ecuaciones diferenciales lineales acopladas [10]:

$$-\frac{dI}{dx} = -(S + K)I + SJ, \quad (1a)$$

$$\frac{dJ}{dx} = -(S + K)J + SI, \quad (1b)$$

donde $x = h - z$ es la profundidad a través del medio material, medida a partir de la interfaz no iluminada de éste. $I(x)$ [$J(x)$] corresponde a la intensidad de la radiación difusa propagándose hacia delante [atrás]. A partir de la interfaz iluminada del material, $I(x)$ disminuye debido a los procesos de dispersión múltiple y absorción, en tanto que aumenta debido a contribuciones a partir de la radiación difusa que, propagándose hacia atrás, es múltiplemente dispersada hacia adelante. Obsérvese que en el sistema lineal de ecuaciones diferenciales, cuya estructura fenomenológica es plausible, se supone que el grado de decaimiento de $I(x)$ es idéntico al grado de decaimiento de $J(x)$ en ambos casos debido a dispersión múltiple y absorción. También se supone que el grado de amplificación de $I(x)$ debido a dispersiones múltiples de la radiación difusa propagándose hacia atrás [$J(x)$], es igual al grado de intensificación de $J(x)$ debido a dispersiones múltiples de la radiación difusa propagándose hacia delante [$I(x)$]. Estas suposiciones *a priori* establecen lo que denominamos la *condición de simetría*.

Siguiendo la derivación de Kubelka [10], y definiendo $a = (S + K)/S$, las Ecs. (1) pueden escribirse de la siguiente forma:

$$-\frac{1}{S} \frac{dI}{dx} = -aI + J, \quad (2a)$$

$$\frac{1}{S} \frac{dJ}{dx} = -aJ + I, \quad (2b)$$

Consideremos un plano paralelo a las interfaz del medio ubicado a una distancia x de la interfaz no iluminada. Podemos pensar que sobre este plano *incide* radiación difusa propagándose hacia delante cuya intensidad es $I(x)$, siendo $J(x)$ aquella que a partir de ese plano se propaga en sentido contrario. Así al definir $r(x) = J(x)/I(x)$ se obtiene la fracción de energía difusa *reflejada* a una cierta profundidad a través del material. A partir de las Ecs. (2), y teniendo en cuenta que $J(x) = r I(x)$, se muestra que

$$\frac{1}{S} \frac{dr}{dx} = r^2 - 2ar + 1 = (r - a)^2 - b^2, \quad (3)$$

con $b=(a^2-1)^{1/2}$. La Ec. (3) puede ser fácilmente integrada para obtener r en función de x . Debemos hacer notar que la definición de $r(x)$ se aplica para todo $0 \leq x \leq h$. En particular $r(x=h)$ nos da la reflexión intrínseca del material siendo $I(x=h)=I_o$ la intensidad del patrón de radiación difusa que incide sobre el mismo. Es aquí donde se introduce una de las condiciones básicas que definen este modelo de KM: el medio material no homogéneo es iluminado con radiación difusa semi-isotrópica, esto es, radiación difusa que se propaga hacia delante, y cuya intensidad no presenta ninguna dependencia angular.

3.1. Película no homogénea sobre un sustrato transparente

Consideremos una lámina de material no homogéneo depositada sobre un sustrato transparente. En el lenguaje de los físicos del estado sólido se diría que se tiene una película no homogénea depositada sobre un sustrato transparente. En este caso $r(x=0)=0$ y la Ec. (3) puede ser integrada fácilmente [10]:

$$Sx = \int_0^r \frac{dr}{(r-a)^2 - b^2}, \quad (4)$$

donde r corresponde a la *reflexión intrínseca* a una profundidad x del material, a partir de la interfaz no iluminada de éste. Utilizando la identidad

$$\begin{aligned} \int \frac{dy}{y^2 - b^2} &= \frac{1}{2b} \ln \left(\frac{y-b}{y+b} \right) + C \\ &= -\frac{1}{b} \coth^{-1} \left(\frac{y}{b} \right) + C, \end{aligned} \quad (5)$$

con $y^2 > b^2$, siendo C una constante de integración, se puede mostrar que

$$r = \frac{\sinh(bSx)}{a \sinh(bSx) + b \cosh(bSx)}. \quad (6)$$

A partir de este resultado, e integrando las Ecs. (2) con $J(x)=rI(x)$, se llegan a obtener las expresiones de la intensidad de radiación difusa propagándose hacia delante y hacia atrás:

$$\begin{aligned} I(x) &= \text{const} \cdot [a \sinh(bSx) + b \cosh(bSx)] = \\ &= I_o \left[\frac{a \sinh(bSx) + b \cosh(bSx)}{a \sinh(bSh) + b \cosh(bSh)} \right], \end{aligned} \quad (7a)$$

$$J(x) = \text{const} \cdot \sinh(bSx) = R_o I_o \left[\frac{\sinh(bSx)}{\sinh(bSh)} \right], \quad (7b)$$

respectivamente, y donde $R_o=r(x=h)$ corresponde a la reflexión intrínseca de la película.

La Fig. 8 despliega la dependencia de la intensidad de la radiación difusa a través de un medio no homogéneo iluminado con radiación difusa semi-isotrópica. Un caso límite de la Ec. (6), evaluada en $x=h$, se obtiene al considerar una película de espesor infinito. En este caso $R_o \rightarrow R_\infty$ donde la *reflectividad* del material no homogéneo es dada por:

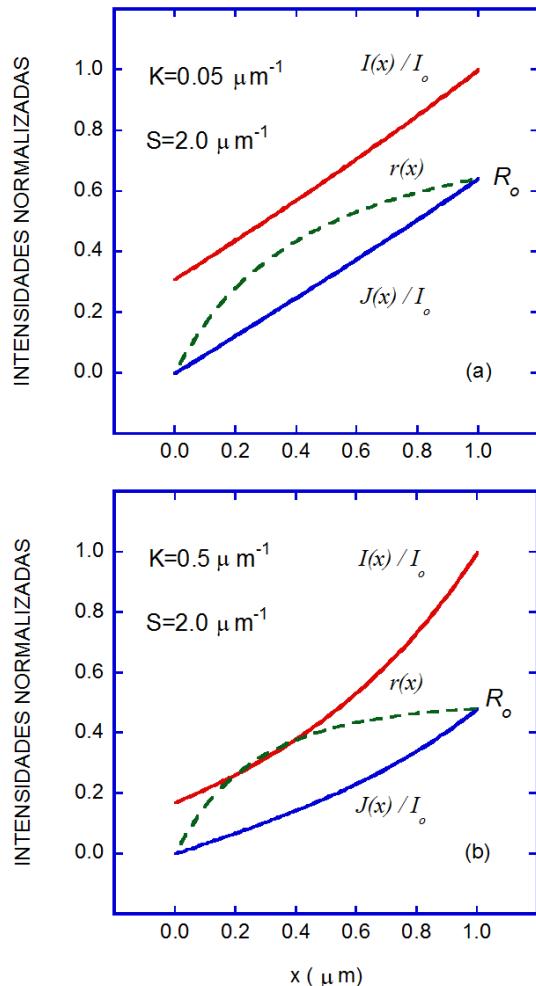


Fig. 8. Variación de la intensidad normalizada de la radiación difusa con la profundidad a través del medio dispersor y absorbente, cuyo espesor se ha fijado en 1 μm , para dos valores distintos del coeficiente efectivo de absorción: (a) $K=0.05 \mu\text{m}^{-1}$, y (b) $K=0.5 \mu\text{m}^{-1}$, con $S=2.0 \mu\text{m}^{-1}$ en ambos casos. La línea discontinua corresponde a $r(x)$.

$$R_\infty = \frac{1}{a+b} = a - b. \quad (8a)$$

Para un material dado no absorbente de luz se tiene que $R_\infty=1$, y si hay algún grado de absorción entonces $R_\infty<1$. Para ese mismo material, con un espesor finito, $r(x)< R_\infty$. A partir de la Ecs. (3) y (8) se muestra que

$$\frac{1}{S} \frac{dr}{dx} = \left[r - \frac{1}{R_\infty} \right] [r - R_\infty] \geq 0, \quad (8b)$$

dado que $r<1$, y donde la igualdad en la Ec. (8b) se satisface solo cuando la derivada se evalúa en $x=h$ y se está considerando un material no absorbente. El hecho de que $dr/dx \geq 0$ implica que $dr/dz \leq 0$, lo que es esperado para un material en el cual los gránulos que le dan el carácter de no homogéneo, y la matriz que los contiene, se consideran no emisores de radiación electromagnética. También este hecho es consistente con la condición impuesta a la variable de integración y en la expresión (5).

La transmisión intrínseca de la película, a través de la interfaz $x=0$, se obtiene a partir de la Ec. (7a):

$$T_o = \frac{I(x=0)}{I_o} = \frac{b}{a \sinh(bSh) + b \cosh(bSh)}. \quad (9)$$

Utilizando las identidades $2a=1/R_\infty+R_\infty$ y $2b=1/R_\infty-R_\infty$, la Ec. (6) evaluada en $x=h$ y las Ecs. (8) y (9) permiten obtener formas alternativas para la reflexión y transmisión difusa intrínsecas de una película sobre sustrato transparente:

$$R_o = \frac{R_\infty (1 - e^{-2bSh})}{1 - R_\infty^2 e^{-2bSh}}, \quad (10a)$$

$$T_o = \frac{(1 - R_\infty^2) e^{-bSh}}{1 - R_\infty^2 e^{-2bSh}}. \quad (10b)$$

Debe hacerse notar que las soluciones incluidas en esta sección también se aplican al caso de una película carente de sustrato alguno, o depositada sobre un sustrato negro, esto es, un sustrato que absorbe toda la radiación difusa que incide sobre él.

3.2. Película no homogénea sobre sustrato semitransparente

Retornamos a la Ec. (3), al considerar una situación más general en la cual la película no homogénea se encuentra sobre un sustrato que

refleja de manera difusa parte de la radiación difusa que incide sobre él. Se tiene entonces que [10]:

$$Sh = \int_{R_g}^R \frac{dr}{(r-a)^2 - b^2}, \quad (11)$$

siendo R_g la reflexión difusa del sustrato y $R=j(x=h)/I_o$ la reflexión difusa intrínseca de la película al ser iluminada con radiación difusa semi-isotrópica. Al realizar la integración, de nuevo con ayuda de la relación (5), e invirtiendo para despejar R , se obtiene la llamada reflexión difusa de Kubelka-Munk:

$$R = R_{KM} = \frac{1 - R_g [a - b \coth(bSh)]}{a + b \coth(bSh) - R_g}. \quad (12a)$$

Para materiales no absorbentes de luz $K=0$, $a=1$ y $b=0$ siendo la forma límite de la reflexión de Kubelka-Munk en este caso

$$R_{KM} = \frac{Sh(1 - R_g) + R_g}{Sh(1 - R_g) + 1}. \quad (12b)$$

Se puede observar que la Ec. (6) es un caso particular de la Ec. (12a) cuando se supone que $R_g=0$. La evaluación numérica de R requiere del conocimiento del parámetro a y por tanto de S y K , lo cual a menudo no se tiene en aplicaciones específicas del modelo de Kubelka-Munk. Por el contrario, es común contar con mediciones de R_o , T_o y R , y las fórmulas previamente derivadas son utilizadas para obtener S y K a partir de dichas mediciones espectro-fotométricas. En una sección posterior nos referiremos con más detalle a la aplicación estándar del modelo de Kubelka-Munk.

Finalizamos esta sección con una nota adicional sobre la forma en que se han definido en la exposición previa la reflexión y transmisión. En principio estos dos parámetros se definen en términos de flujos y no directamente en función del cociente entre intensidades. Por ejemplo, la reflexión difusa bajo iluminación difusa es dada por

$$R = \frac{-2\pi \int_{-1}^0 \mu j(x=h, \mu) d\mu}{2\pi \int_0^1 \mu I_o(\mu) d\mu}, \quad (13)$$

con μ definido según se comentó al inicio de la sección 3. Esta ecuación previa se reduce a $R=J(x=h)/I_o$ cuando los patrones de radiación difusa incidente y dispersada hacia atrás son semi-isotrópicos, y la forma en que se han utilizado las definiciones de reflexión y transmisión en el contexto del modelo de Kubelka-Munk es consistente con las expresiones formales de estos parámetros en términos de flujos de energía asociados a los correspondientes vectores de Poynting.

4. El modelo de Kubelka-Munk en términos de flujos

Una forma alternativa de desarrollar el modelo de KM es partiendo de un sistema de ecuaciones diferenciales escritas en términos de flujos de radiación difusa [11]:

$$\frac{dF_I}{d\tau} = -(S'+K')F_I + S'F_J, \quad (14a)$$

$$-\frac{dF_J}{d\tau} = -(S'+K')F_J + S'F_I, \quad (14b)$$

donde $\tau=(s+k)z$ es la profundidad óptica medida desde la interfaz iluminada, s y k son coeficientes intrínsecos de dispersión y absorción respectivamente, $S'=S/(s+k)$ y $K'=K/(s+k)$ son coeficientes efectivos (sin dimensiones) de dispersión y absorción, y donde F_I y F_J corresponden a los flujos propagándose hacia delante y hacia atrás respectivamente.

La interacción entre la onda electromagnética incidente y uno cualquiera de los corpúsculos de materia depende de las secciones eficaces de dispersión y absorción de éstos, C_{sca} y C_{abs} respectivamente. En la aproximación de dispersión independiente, se supone que los corpúsculos están distanciados unos de otros lo suficiente como para que las secciones eficaces de uno cualquiera de ellos no se modifiquen por la presencia de gránulos cercanos. Dentro de esta aproximación los coeficientes intrínsecos de dispersión y absorción por unidad de longitud son proporcionales a la concentración de gránulos, a saber: $s=(N/V_s)C_{sca}=fC_{sca}/V$ y $k=(N/V_s)C_{abs}=fC_{abs}/V$ siendo $f=NV/V_s$ la fracción de volumen ocupado por los gránulos en el material no homogéneo, V el volumen de cada uno de éstos, y V_s el volumen

de la muestra. En términos de s y k el espesor óptico de la muestra es dado por $\tau'=(s+k)h$.

Las soluciones a las Ecs. (14) son de la forma

$$F_I(\tau) = A_1 e^{-\alpha\tau} + A_2 e^{\alpha\tau}, \quad (15a)$$

$$F_J(\tau) = C_1 e^{-\alpha\tau} + C_2 e^{\alpha\tau}, \quad (15b)$$

siendo α un número real definido positivo. Insertando estas soluciones en las ecuaciones diferenciales previas se obtienen las siguientes relaciones entre las constantes involucradas:

$$S'C_1 = A_1(S'+K'-\alpha), \quad (16a)$$

$$S'C_2 = A_2(S'+K'+\alpha), \quad (16b)$$

$$S'A_1 = C_1(S'+K'+\alpha), \quad (16c)$$

$$S'A_2 = C_2(S'+K'-\alpha), \quad (16d)$$

Dividiendo la Ec. (16a) entre (16c) se muestra que $\alpha=(K'(K'+2S'))^{1/2}=bS'$ lo que implica que $\alpha\tau'=bSh$, de modo que $C_1=(a-b)A_1=R_\infty A_1$ y $C_2=(a+b)A_2=A_2/R_\infty$. Las soluciones generales pueden por tanto escribirse de la forma:

$$F_I(\tau) = Ae^{-\alpha\tau} + Be^{\alpha\tau}, \quad (17a)$$

$$F_J(\tau) = R_\infty Ae^{-\alpha\tau} + \frac{B}{R_\infty} e^{\alpha\tau}, \quad (17b)$$

con $A=A_1$ y $B=A_2$. Para obtener las propiedades ópticas intrínsecas del material, al ser iluminado este con radiación difusa semi-isotrópica, se aplican las siguientes condiciones de frontera: $F_I(\tau=0)=F_o$ y $F_J(\tau=\tau')=0$, donde F_o es el flujo correspondiente a la intensidad de radiación semi-isotrópica incidente. A partir de estas condiciones de frontera se obtienen las constantes A y B explícitamente:

$$A = \frac{F_o}{1 - R_\infty^2 e^{-2\alpha\tau'}}, \quad (18a)$$

$$B = \frac{-F_o R_\infty^2 e^{-2\alpha\tau'}}{1 - R_\infty^2 e^{-2\alpha\tau'}}, \quad (18b)$$

de modo que los flujos de radiación difusa propagándose hacia delante y hacia atrás son dados respectivamente por:

$$F_I(\tau) = F_o \left[\frac{e^{-\alpha\tau} - R_\infty^2 e^{-\alpha\tau'} e^{-\alpha(\tau'-\tau)}}{1 - R_\infty^2 e^{-2\alpha\tau'}} \right], \quad (19a)$$

$$F_J(\tau) = F_o R_\infty \left[\frac{e^{-\alpha\tau} - e^{-\alpha\tau'} e^{-\alpha(\tau-\tau')}}{1 - R_\infty^2 e^{-2\alpha\tau'}} \right]. \quad (19b)$$

A partir de estas expresiones de los flujos difusos pueden obtenerse formas explícitas de la reflexión $[R_o = F_J(\tau=0)/F_o]$ y transmisión $[T_o = F_I(\tau=\tau')/F_o]$, llegando éstas a ser idénticas a las derivadas previamente [Ecs. (10)]. Estas expresiones de los flujos de radiación difusa son válidas para un recubrimiento depositado sobre un sustrato transparente o completamente negro.

4.1. Reflexiones en la interfaz no iluminada

En la sección previa se han obtenido los flujos de radiación difusa propagándose hacia delante y hacia atrás, a partir de los cuales se obtienen las propiedades ópticas intrínsecas del material no homogéneo. En primera instancia se desea tomar en cuenta el efecto de reflexiones en la interfaz no iluminada, esto es, el efecto del sustrato sobre el cual se encuentra depositado el recubrimiento. Para ello las condiciones de frontera en este caso estarán dadas por: $F_I(\tau=0)=F_o$ y $F_J(\tau=\tau')=R_g F_I(\tau=\tau')$ donde F_o es el flujo de radiación difusa incidente y R_g es la reflexión difusa efectiva del sustrato. Sustituyendo las Ecs. (17) en estas relaciones de frontera, se obtienen las formas explícitas de las constantes A y B las cuales llegan a estar dadas por

$$A = \frac{F_o (1 - R_g R_\infty) e^{\alpha\tau'}}{R_\infty (R_g - R_\infty) e^{-\alpha\tau'} + (1 - R_g R_\infty) e^{\alpha\tau'}}, \quad (20a)$$

$$B = \frac{F_o R_\infty (R_g - R_\infty) e^{-\alpha\tau'}}{R_\infty (R_g - R_\infty) e^{-\alpha\tau'} + (1 - R_g R_\infty) e^{\alpha\tau'}}. \quad (20b)$$

La reflexión estará dada por $R=F_J(\tau=0)/F_o$ llegando a ser su forma explícita:

$$R = R_{KM} = \frac{R_\infty (1 - R_g R_\infty) e^{\alpha\tau'} + (R_g - R_\infty) e^{-\alpha\tau'}}{R_\infty (R_g - R_\infty) e^{-\alpha\tau'} + (1 - R_g R_\infty) e^{\alpha\tau'}}, \quad (21)$$

la cual de hecho se puede mostrar, es idéntica a la expresión (12a) previamente obtenida. La transmisión a través de la interfaz película-sustrato es dada por $T=\Sigma_1 F_I(\tau=\tau')/F_o$ llegando a ser de la forma:

$$T = T_{KM} = \frac{\Sigma_1 (1 - R_\infty^2)}{R_\infty (R_g - R_\infty) e^{-\alpha\tau'} + (1 - R_g R_\infty) e^{\alpha\tau'}}, \quad (22)$$

donde Σ_1 toma en consideración las reflexiones múltiples de la radiación difusa en las interfaz sustrato-película y sustrato-aire. La Ec. (22) puede escribirse de la siguiente manera:

$$T = T_{KM} = \frac{\Sigma_1 b}{(a - R_g) \sinh(bSh) + b \cosh(bSh)}. \quad (23)$$

La ecuación previa especifica la transmisión a través de la interfaz $\tau=\tau'$. La transmisión que es posible medir es aquella que se da a través de la interfaz correspondiente a $\tau+\tau_s$ donde τ_s es el espesor óptico del sustrato.

4.2. Reflexiones en la interfaz iluminada

Hasta ahora solo se han considerado las propiedades ópticas intrínsecas de una película no homogénea iluminada con radiación difusa, esto es, la reflexión y transmisión que surgen producto de procesos de dispersión múltiple al propagarse la radiación a través del material. Se ha supuesto que la película posee interfaces planas de modo que usualmente se tendrán variaciones abruptas del índice de refracción al propagarse la radiación a través de estas interfaces. Asociado a estos cambios en el índice de refracción se tendrán fracciones de energía electromagnética reflejada y transmitida. Al considerar este hecho, las condiciones de frontera llegan a ser:

$$F_I(\tau=0) = (1 - r_d^e) F_o + r_d F_J(\tau=0), \quad (24a)$$

$$F_J(\tau=\tau') = R_g F_I(\tau=\tau'), \quad (24b)$$

donde r_d^e , r_d , y R_g son coeficientes de reflexión de la radiación difusa en las interfaces involucradas y según las direcciones de incidencia indicadas en la Fig. 9. Insertando las soluciones (17) en las condiciones de contorno previas se obtiene la forma explícita de las constantes A y B , a saber,

$$A = \frac{F_o (1 - r_d^e) (1 - R_g R_\infty)}{(1 - r_d R_\infty) (1 - R_g R_\infty) - (R_\infty - r_d) (R_\infty - R_g) e^{-2\alpha\tau'}}, \quad (25a)$$

$$B = \frac{-F_o R_\infty (1 - r_d^e) (R_\infty - R_g) e^{-2\alpha\tau'}}{(1 - r_d R_\infty) (1 - R_g R_\infty) - (R_\infty - r_d) (R_\infty - R_g) e^{-2\alpha\tau'}}. \quad (25b)$$

Los flujos de radiación difusa llegan a estar dados por:

$$F_I(\tau) = (1-r_d^e)F_o \left[\frac{(1-R_g R_\infty)e^{-\alpha\tau} - R_\infty(R_\infty - R_g)e^{-\alpha\tau'}e^{-\alpha(\tau'-\tau)}}{(1-r_d R_\infty)(1-R_g R_\infty) - (R_\infty - r_d)(R_\infty - R_g)e^{-2\alpha\tau'}} \right], \quad (26a)$$

$$F_J(\tau) = (1-r_d^e)F_o \left[\frac{R_\infty(1-R_g R_\infty)e^{-\alpha\tau} - (R_\infty - R_g)e^{-\alpha\tau'}e^{-\alpha(\tau'-\tau)}}{(1-r_d R_\infty)(1-R_g R_\infty) - (R_\infty - r_d)(R_\infty - R_g)e^{-2\alpha\tau'}} \right]. \quad (26b)$$

La reflexión y transmisión efectivas, $R_{dd} = r_d^e + (1-r_d)F_J(\tau=0)/F_o$ y $T_{dd} = \Sigma_l F_I(\tau=\tau')/F_o$, son dadas por las siguientes expresiones:

$$R_{dd} = r_d^e + \frac{(1-r_d^e)(1-r_d^e)[R_\infty(1-R_g R_\infty) - (R_\infty - R_g)e^{-2\alpha\tau'}]}{(1-r_d R_\infty)(1-R_g R_\infty) - (R_\infty - r_d)(R_\infty - R_g)e^{-2\alpha\tau'}}, \quad (27a)$$

$$T_{dd} = \Sigma_l \frac{(1-r_d^e)e^{-\alpha\tau'}(1-R_\infty^2)}{(1-r_d R_\infty)(1-R_g R_\infty) - (R_\infty - r_d)(R_\infty - R_g)e^{-2\alpha\tau'}}. \quad (27b)$$

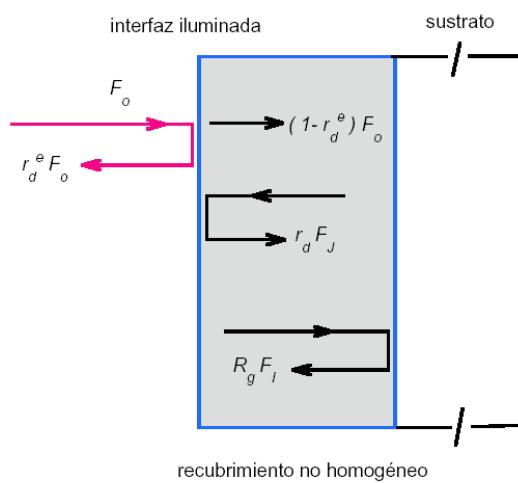


Fig. 9. Condiciones de contorno para los flujos de radiación difusa [F_I y F_J] propagándose a través de una película no homogénea sobre la cual incide un flujo de radiación difusa semi-isotrópica, siendo r_d^e , r_d , y R_g los coeficientes de reflexión involucrados en las interfaces.

Utilizando las expresiones (21) y (22) se muestra que las ecuaciones previas se pueden escribir de la forma:

$$R_{dd} = r_d^e + \frac{(1-r_d^e)(1-r_d^e)R_{KM}}{1-r_d R_{KM}}, \quad (28a)$$

$$T_{dd} = \frac{(1-r_d^e)T_{KM}}{1-r_d R_{KM}}. \quad (28b)$$

Los coeficientes efectivos de reflexión para radiación difusa, r_d^e y r_d , son evaluados a partir del formalismo de Fresnel.

4.3. Reflexiones múltiples en el sustrato

Cuando una película ha sido depositada sobre un sustrato la radiación que se propaga por éste, luego de atravesar la película, podría sufrir reflexiones múltiples en las interfaces sustrato-aire y sustrato-película. De ahí que la forma explícita de la reflexión difusa del sustrato, R_g , será determinada, no solo por la reflexión primaria de radiación difusa en la interfaz película-sustrato sino también, por sucesivas reflexiones, según se indica en la Fig. 10. El flujo neto de radiación difusa reflejada en la interfaz película-aire estará dado por las siguientes contribuciones:

$$F_J(\tau') = \{r_d' + (1-r_d')(1-r_d'')r_d''' \chi^2 + (1-r_d')(1-r_d'')r_d'''^2 r_d'' \chi^4 + (1-r_d')(1-r_d'')r_d'''^3 (r_d'')^2 \chi^6 + \dots\} F_I(\tau'), \quad (29)$$

donde $\chi = \exp(-\alpha_d h_s)$ describe el grado de decaimiento por absorción de la intensidad de radiación difusa al propagarse por el sustrato homogéneo. A partir de la expresión previa se puede mostrar, siendo $F_J(\tau') = R_g F_I(\tau')$, que

$$R_g = r_d' + \frac{(1-r_d')(1-r_d'')r_d''' e^{-2\alpha_d h_s}}{1-r_d'' r_d''' e^{-2\alpha_d h_s}}. \quad (30)$$

con α_d como el coeficiente de absorción de radiación difusa por unidad de longitud del sustrato, y h_s es el espesor del mismo. En ausencia de sustrato r_d''' es nulo y simplemente tenemos la igualdad $R_g = r_d'$. Mediante un procedimiento similar, sumando las reflexiones

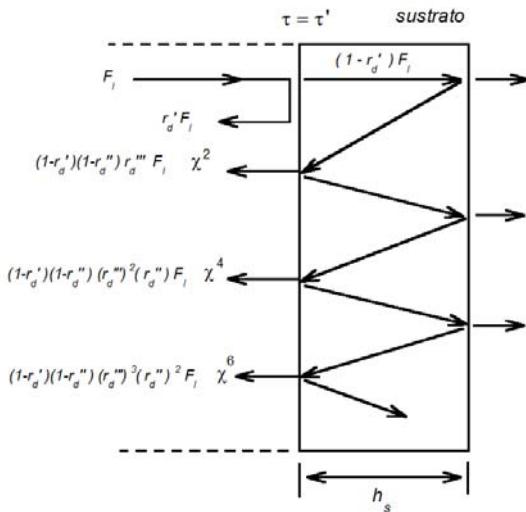


Fig. 10. Reflexiones múltiples de la radiación difusa en las interfaces sustrato-película y sustrato-aire llegándose a producir una reflexión difusa efectiva por parte del sustrato.

sucesivas que se dan en la interfaz sustrato-película y que producen la intensidad de radiación resultante transmitida, se obtiene que

$$\Sigma_1 = \frac{(1-r_d')}{1-r_d''r_d'''e^{-2\alpha_d h_s}}. \quad (31)$$

Las expresiones que se han obtenido, y se obtendrán al considerar otros modelos, que involucran el factor de reflexiones múltiples Σ_1 corresponden a transmisión a través de la interfaz película-sustrato. Las expresiones correspondientes a transmisión a través de la interfaz sustrato-aire, que es más susceptible de medición, se obtienen sustituyendo Σ_1 por Σ_2 siendo

$$\Sigma_2 = \frac{(1-r_d')(1-r_d''')e^{-\alpha_d h_s}}{1-r_d''r_d'''e^{-2\alpha_d h_s}}, \quad (32)$$

el factor de reflexiones múltiples involucrado en la relación $F_i(\tau' + \tau_s) = \Sigma_2 F_i(\tau')$, con τ_s como el espesor óptico del sustrato, que describe el flujo de radiación difusa emergente a través del sustrato, a partir de aquel flujo que ha atravesado la interfaz película-sustrato (ver Fig. 10).

5. Aplicación del modelo de Kubelka-Munk

Siendo muy utilizado en el diseño y caracterización óptica de pinturas, el modelo KM tiene una aplicación estándar que parte de la Ec. (12a), al ser medidas experimentalmente la reflexión difusa R_o de un recubrimiento depositado sobre un sustrato negro [$R_g=0$], y la reflexión difusa R_1 al estar depositado el mismo tipo de recubrimiento sobre un sustrato blanco [$R_g=1$]. En tales casos, para un valor dado de la longitud de onda de la luz incidente, se tiene que:

$$R_o = \frac{1}{a+y}, \quad (33a)$$

$$R_1 = \frac{1-a+y}{a+y-1}, \quad (33b)$$

con $y = b \coth(bSh)$ y siendo h el grosor de la película [21]. A partir de estas ecuaciones de R_o y R_1 se puede invertir para mostrar que

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_o)(1-R_1)}{2R_o}. \quad (34a)$$

Cuando la película tiende a ser muy gruesa ($h \rightarrow \infty$) entonces $R_o \rightarrow R_1 \rightarrow R_\infty$, obteniéndose así la muy conocida fórmula de Kubelka-Munk:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty}. \quad (34b)$$

Una vez obtenida la razón entre K y S , y por tanto los valores de a y b , y contándose con mediciones del espesor h del recubrimiento, a partir de las Ecs. (33) se llega a obtener una ecuación explícita para el coeficiente efectivo de dispersión:

$$S = \frac{1}{bh} \coth^{-1} \left(\frac{1-aR_o}{bR_o} \right). \quad (35)$$

El método que hemos expuesto, para obtener los coeficientes efectivos de dispersión y absorción a partir de mediciones experimentales, no toma en consideración la reflexión primaria de la radiación difusa incidente en la interfaz iluminada, ni la reflexión interna de la radiación difusa que se propaga hacia atrás, al incidir en la interfaz película-aire. Al considerar estos efectos, y partiendo de la Ec. (28a) se obtiene:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_o)(1-R_1)}{2R_o} F, \quad (36a)$$

con

$$F = \frac{R_o(1-r_d)^2}{(R_o-r_d^e)[(1-r_d)(1-r_d^e)+r_d(R_1-r_d^e)]}, \quad (36b)$$

donde ahora R_o y R_1 corresponden a mediciones experimentales susceptibles de ser modeladas con la Ec. (28a), evaluada al considerar respectivamente un sustrato negro y otro blanco. El coeficiente efectivo de dispersión llega a estar dado por:

$$S = \frac{1}{bh} \coth^{-1} \left(\frac{(1-r_d)(1-r_d^e) - (a-r_d)(R_o-r_d^e)}{b(R_o-r_d^e)} \right). \quad (37)$$

5.1. El problema directo

Tanto la reflexión difusa como los coeficientes efectivos de dispersión y absorción pueden ser evaluados directamente si se tiene información sobre la micro-estructura del medio granular: tamaño medio y concentración de los corpúsculos, composición de éstos, y su índice de refracción así como el índice de refracción del medio que los contiene; junto con la longitud de onda de la luz incidente y el espesor del medio laminar. El sustrato también debe ser caracterizado por su índice de refracción y su espesor (ver Fig. 11).

La Fig. 12(a) nos muestra tres espectros de reflexión para un recubrimiento de un polímero pigmentado con dióxido de titanio depositado sobre un sustrato de vidrio. La curva de segmentos corresponde a la reflexión intrínseca de Kubelka-Munk [ver Ec. (12a)], la curva de segmentos con círculos corresponde a la reflexión efectiva no tomando en consideración absorción por parte de la matriz que contiene las partículas, y la curva continua despliega el espectro de reflexión al tomar en cuenta absorción por parte de la matriz. Como se aprecia, el efecto de reflexiones en la interfaz iluminada es reducir la reflexión respecto a su valor intrínseco. La Fig. 12(b) despliega la dependencia espectral del coeficiente efectivo de dispersión, S . Sus valores más apreciables corresponden al visible, con una estructura propia de la excitación de modos multipolares de

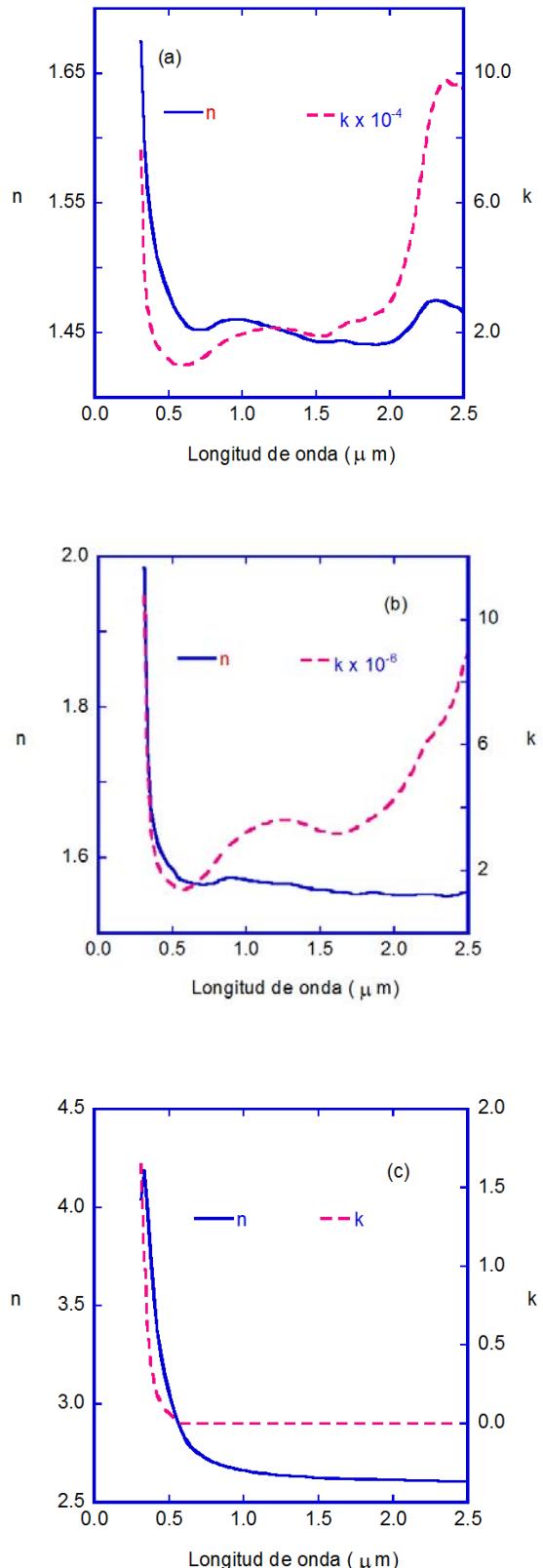


Fig. 11. Constantes ópticas (n y k) para los materiales que conforman el sistema dispersor: (a) el polímero o matriz, (b) el sustrato de vidrio, y (c) el dióxido de titanio del cual están conformados los pigmentos.

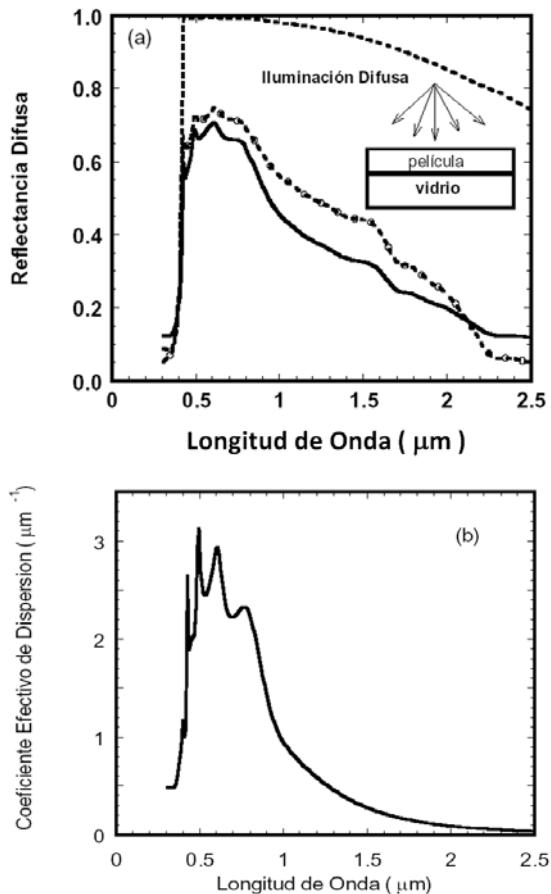


Fig. 12. (a) Reflexión difusa de un recubrimiento plástico de 50 μm de espesor, contenido en pigmentos de dióxido de titanio, depositado sobre un sustrato grueso de vidrio. El diámetro de los pigmentos y su fracción de volumen han sido fijados en 0.30 μm y 0.19 respectivamente. La línea de segmentos representa la reflexión de Kubelka-Munk sin considerar absorción por parte del polímero, efecto que si es tomado en cuenta al evaluar la curva de segmentos con círculos. La línea continua incluye las reflexiones en la interfaz iluminada. (b) Dependenciapectral del coeficiente efectivo de dispersión, S , de la película considerada en la Fig. 12(a).

bajo orden en los campos eléctricos dispersados por los corpúsculos, y con valores decrecientes hacia el infrarrojo cercano debido a que en esta región el tamaño de las partículas, relativo a la longitud de onda incidente, disminuye haciéndose éstas menos efectivas en términos del grado de dispersión. La figura 13 nos permite comparar reflexiones difusas al ser iluminado el material en forma difusa o colimada con incidencia normal. En general la reflexión difusa bajo incidencia difusa es mayor que la reflexión difusa bajo incidencia normal colimada, lo cual

se debe a que la incidencia difusa implica también direcciones de incidencia a grandes ángulos, y esto ya de por sí lleva a valores más apreciables del coeficiente efectivo de reflexión difusa, r_d^e , respecto al valor que corresponde al coeficiente de reflexión bajo incidencia normal colimada, r_c . Para el ejemplo mostrado en la figura 12 los valores de estos coeficientes, a $\lambda=0.55 \mu\text{m}$, son 0.015 y 0.075 respectivamente. Para $\lambda_o=1.5 \mu\text{m}$ ellos toman los valores respectivos de 0.06 y 0.18. La evaluación de las componentes de reflexión colimada y difusa (R_{cc} y R_{cd} respectivamente), ha sido llevada a cabo mediante un modelo de cuatro flujos, que toma en cuenta, además de las componentes difusas de la radiación, componentes colimadas propagándose en uno y otro sentido a través del material [22].

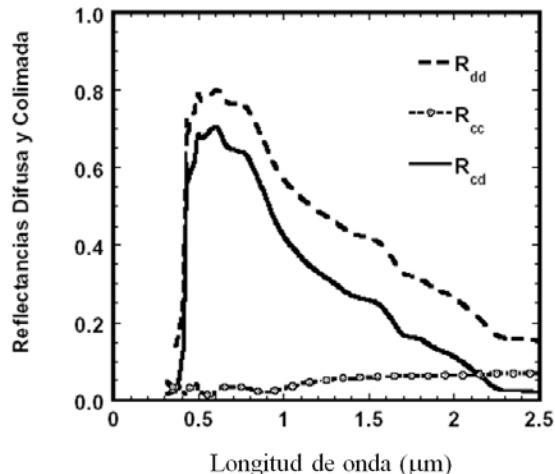


Fig. 13. Reflexiones difusas [bajo incidencia colimada normal (línea continua) y difusa (línea de segmentos)] de una película pigmentada con dióxido de titanio, de 50 μm de espesor. La línea segmentada con círculos corresponde a la reflexión colimada bajo incidencia normal colimada. El diámetro de los pigmentos y su fracción de volumen han sido considerados como 0.30 μm y 0.36.

5.2. El problema inverso

En este caso se cuenta con información experimental que consiste en espectros de reflexión difusa para recubrimientos depositados sobre un sustrato perfectamente absorbente o negro ($R_g=0$), y para el mismo tipo de recubrimientos sobre un sustrato perfectamente reflector o blanco ($R_g=1$). Mediante lo expuesto en la sección 5, a partir de

tales medidas se obtiene la razón K/S y luego los valores específicos de los coeficientes efectivos de dispersión y absorción. En la literatura se encuentran variantes del procedimiento, siendo muy común ignorar los efectos de las reflexiones en la interfaz iluminada. Con el propósito de ilustrar el efecto que tienen estas reflexiones, vamos a partir de dos espectros experimentales simulados, mostrados en la Fig. 14(a). Aplicando los dos procedimientos de inversión discutidos previamente, la dependencia espectral de K/S , mostrada en la Fig. 14(b), ha sido obtenida mediante las Ecs. (34a) y (36). Como se observa, al desestimar las reflexiones en la interfaz iluminada los valores de K/S son levemente subestimados en aquellas regiones espectrales de baja reflexión, en este caso en el ultravioleta cercano y en el infrarrojo cercano. La reflexión difusa es baja en el ultravioleta debido a la fuerte absorción por parte del dióxido de titanio, y a las contribuciones del polímero y el vidrio. En el infrarrojo la reflexión difusa es baja debido a la reducida capacidad de dispersión que tienen los pigmentos en esta zona, y a un leve incremento en la absorción del polímero.

Los valores de K/S son sobreestimados en las regiones espectrales de alta reflexión y baja absorción: el visible e infrarrojo en este caso como se muestra en la Fig. 14(b). Al completar los procedimientos de inversión, aplicando las Ecs. (35) y (37) para obtener el coeficiente efectivo de dispersión, y luego el de absorción [$K=(K/S)S$], se han obtenido los espectros mostrados en la Fig. 15. Como se observa en la Fig. 15(a) los valores de S son un tanto sobreestimados en las regiones de absorción (el ultravioleta cercano y el infrarrojo cercano), mientras que sus valores son subestimados en las regiones de alta reflexión, desplegándose aun la estructura debida a las excitaciones de bajo orden multipolar. Según lo desplegado en la Fig. 15(b), el efecto de ignorar las reflexiones en la frontera iluminada es muy pequeño en el ultravioleta cercano donde la absorción por los pigmentos es más significativa. En la región espectral donde la absorción es debida a la matriz, en el visible y en el infrarrojo, los valores de K son sobreestimados. Debido a las reflexiones de la radiación difusa, estos valores resultan ser menores de los obtenidos al ignorar las reflexiones.

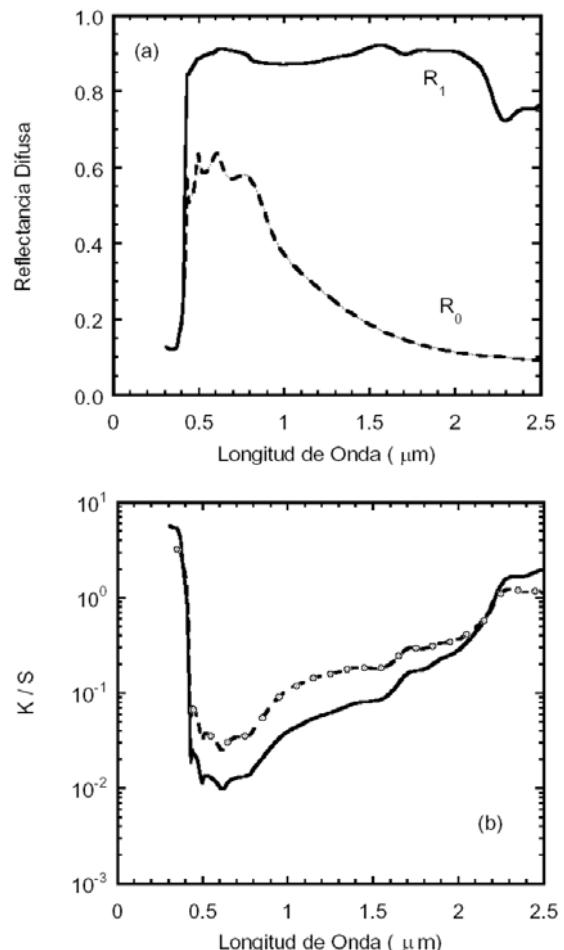


Fig. 14. (a) Espectros de reflexión difusa de una película pigmentada con dióxido de titanio, de 50 μm de espesor, depositada sobre sustrato blanco (R_0 , con $R_g=1$) y sobre sustrato negro (R_1 , con $R_g=0$). (b) Dependencia espectral de la razón entre K y S , obtenida a partir de las mediciones espetrales mostradas en la Fig. 14(a). La línea de trazos con círculos corresponde a valores de K/S obtenidos sin considerar las reflexiones en la frontera iluminada, mientras que para la línea continua estas reflexiones han sido tomadas en consideración.

El método de inversión propuesto en esta sección se enfoca hacia obtener la dependencia espectral de los coeficientes efectivos de dispersión y absorción S y K , suponiendo conocidos los coeficientes de reflexión de la radiación difusa en la interfaz iluminada, r_d^e y r_d . Dentro de un esquema de inversión más general, estos coeficientes de reflexión también debieran ser obtenidos a partir de las mediciones experimentales de reflexión difusa. En este sentido un esquema basado en la aplicación de un método del gradiente espectral ha sido recientemente publicado [23].

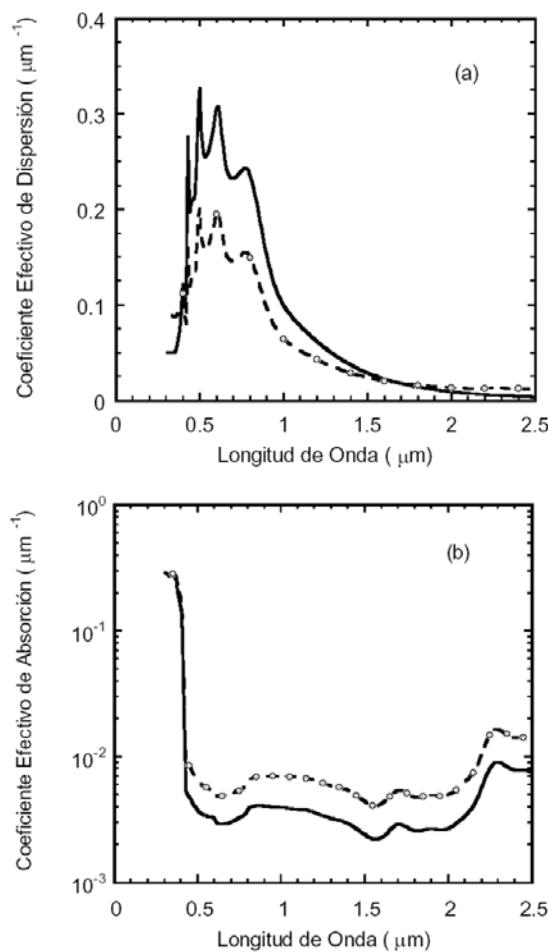


Fig. 15. Coeficientes efectivos de dispersión y absorción, por unidad de longitud, obtenidos a partir de los espectros de reflexión mostrados en la Fig. 14(a), y mediante aplicación de las Ecs. (34) a (37). Las líneas de trazo con círculos corresponden a valores de K y S obtenidos sin considerar las reflexiones en la frontera iluminada, mientras que para la línea continua estas reflexiones han sido tomadas en consideración.

6. Coeficientes efectivos de Kubelka-Munk y coeficientes intrínsecos de dispersión y absorción

El modelo de dos flujos radiativos de Kubelka-Munk describe las propiedades ópticas de una película no homogénea iluminada con radiación difusa semi-isotrópica. Los grados de dispersión y absorción de la radiación propagándose por el material son tratados en forma fenomenológica por medio de los respectivos coeficientes de dispersión y absorción, no estableciéndose

explícitamente ninguna correlación entre dichos coeficientes y la micro-estructura del material. Recientes formulaciones de modelos de dos flujos radiativos han llevado a tomar en consideración cualquier grado de anisotropía de la radiación difusa propagándose hacia delante y hacia atrás, así como al establecimiento de relaciones explícitas que permiten evaluar los coeficientes efectivos de dispersión y absorción a partir de información que especifica la micro-estructura del material [18,19]. Ishimaru ha mostrado que el modelo de Kubelka-Munk puede ser obtenido a partir de la ecuación de transferencia radiativa suponiendo precisamente patrones de radiación difusa isotrópicos [11]. Reescribiendo su derivación, se llega a mostrar que los coeficientes efectivos de dispersión y absorción de Kubelka-Munk llegan a estar dados por:

$$S = 2(1 - \sigma_d^{(i)})s, \quad K = 2k, \quad (38)$$

donde $\sigma_d^{(i)}$ es la fracción de energía dispersada hacia delante por una cualquiera de las partículas en el medio no homogéneo, cuando incide sobre ella radiación difusa isotrópica. Esta fracción puede ser evaluada a partir de los coeficientes involucrados en la expansión de la función de fase [24], misma que describe la dependencia angular de la intensidad de la radiación dispersada por cada corpúsculo del medio no homogéneo.

Dentro del contexto del modelo de tres flujos radiativos de Reichman [25], se considera una película no homogénea sobre la que incide radiación colimada a cierto ángulo de incidencia, y el modelo considera además de los dos flujos de radiación difusa isotrópica propagándose en sentidos contrarios, uno de radiación colimada propagándose hacia adelante, respecto a la dirección de incidencia. Dentro del formalismo del modelo de Reichman, los coeficientes efectivos de Kubelka-Munk llegan a estar dados por las mismas Ecs. (38). El modelo de tres flujos radiativos de Eddington también considera los mismos flujos radiativos involucrados en el modelo de Reichman, pero aproxima en primer orden la dependencia angular de los patrones de radiación difusa que se propagan en uno u otro sentido por el medio no homogéneo [26]. Dentro de este modelo, los coeficientes de Kubelka-Munk llegan a estar dados por:

$$S = \frac{3}{4}(1-g)s - \frac{k}{4}, \quad K=2k, \quad (39)$$

donde g es el denominado factor de isotropía cuyo valor numérico, entre -1 y 1 , describe el grado de isotropía que pudiera tener la radiación dispersada por los corpúsculos del medio no homogéneo [27].

El modelo de cuatro flujos radiativos de Maheu-Letoulouzant y Gouesbet considera los tres flujos radiativos antes mencionados, más uno colimado que se propaga en sentido contrario a la dirección de incidencia [28]. Este flujo adicional se origina en la reflexión especular del flujo de radiación colimada que viaja hacia adelante, en la interfaz no iluminada de la película o recubrimiento. Dentro del contexto de éste modelo, los coeficientes efectivos de Kubelka-Munk son expresados *a priori* en la forma:

$$S = \varepsilon(1-\sigma_c)s, \quad K=\varepsilon k, \quad (40)$$

donde σ_c es la fracción de energía dispersada hacia delante por una cualquiera de las partículas en el medio no homogéneo, cuando incide sobre ella radiación colimada [29], y ε es el parámetro de distancia efectiva recorrida por la radiación difusa, relativa a la recorrida por la luz colimada [30]. Éste parámetro, con valores entre 1 y 2 , se constituye en un factor que brinda información concisa acerca del grado de anisotropía de la radiación difusa, y en el contexto del modelo MLG se supone igual para ambos flujos de radiación difusa lo que significa que el modelo incorpora *a priori* la condición de simetría [$\varepsilon_i = \varepsilon_j \equiv \varepsilon$]. Para patrones de radiación isotrópica, el valor de ε es precisamente 2 . Las expresiones previas para S y K han sido generalizadas por Vargas al considerar la propagación de radiación difusa no isotrópica [18]. Se ha mostrado que los coeficientes de Kubelka-Munk llegan a estar dados por:

$$S = \bar{\varepsilon}(1-\bar{\sigma}_c)s, \quad K = \bar{\varepsilon}k, \quad (41)$$

donde $\bar{\varepsilon}$ es la media geométrica entre los factores de anisotropía asociados a los 2 flujos de radiación difusa presentes [$\bar{\varepsilon} = (\varepsilon_i \varepsilon_j)^{1/2}$], y $\bar{\sigma}_d$ es la media aritmética de las fracciones de energía dispersadas por una de las partículas del medio [$\bar{\sigma}_d = (\sigma_i + \sigma_j)/2$], cuando incide sobre ella

radiación difusa semi-isotrópica propagándose en uno u otro sentido.

7. Conclusiones

El presente artículo pretende tener un carácter tutorial para aquellos que se introducen en el tema de modelos de transferencia radiativa, ya sea a través de recubrimientos no homogéneos o a través de medios atmosféricos. Las derivaciones se han expuesto con detalle y de forma sistemática para que los procedimientos sirvan de base al considerar modelos de flujos radiativos más elaborados, en los cuales se toman en cuenta aspectos como la incidencia de luz colimada y difusa, y anisotropía en los patrones de radiación difusa que se propaga por el medio material considerado. Se ha mostrado cómo es aplicado el modelo de Kubelka-Munk, al considerar polímeros pigmentados, en la determinación de la dependencia espectral de los coeficientes efectivos de dispersión y absorción, así como el efecto que tiene en estos parámetros el ignorar las reflexiones de luz difusa en la interfaz iluminada. Otras aplicaciones recientes aplicaciones del modelo de Kubelka-Munk, además de las mencionadas al final de la introducción, involucran análisis de los procedimientos seguidos en la igualación de color por películas poliméricas pigmentadas [31], incorporación de los efectos de rugosidad en las interfaces [32,33], determinación de brecha óptica en semiconductores a partir de mediciones de reflexión difusa [34,35], y monitoreo de la frecuencia de resonancia de plasmones de superficie en nano-partículas de oro. [36]. Las derivaciones aquí ilustradas dentro del contexto de modelo de Kubelka-Munk son análogas a las que se deben seguir en otros modelos de transferencia radiativa para obtener expresiones explícitas de los flujos de radiación, sus intensidades asociadas, y para la reflexión y transmisión de luz a través de materiales laminados no homogéneos. A manera de ejemplos, en el modelo de tres flujos radiativos de Reichman se considera incidencia no normal de luz colimada y se supone propagación de radiación difusa isotrópica [25], en el modelo de Eddington la luz colimada incide normalmente y se consideran tres flujos radiativos: dos difusos y el colimado propagándose hacia delante

respecto a la dirección de incidencia. Este modelo incorpora, en primer orden, una dependencia angular de la radiación difusa que se propaga por el material, así como en la función de fase que caracteriza dependencia angular de la intensidad relativa de la radiación dispersada por uno de los corpúsculos presentes en el material no homogéneo [26]. El modelo delta-Eddington incorpora la posibilidad de tener funciones de fase altamente asimétricas [37]. El modelo de cuatro flujos radiativos de Maheu-Letoulouzan-Gouesbet (modelo MLG) considera incidencia normal, y la presencia además de un flujo colimado viajando en sentido contrario a la dirección de incidencia [28]. Como se mencionó, este modelo supone la condición de simetría, esto es, que los patrones de radiación difusa hacia delante y hacia atrás poseen el mismo grado de anisotropía, la cual es caracterizada por el parámetro de distancia relativa efectiva recorrida por la radiación difusa. El modelo de cuatro flujos radiativos de Vargas es una generalización del modelo MLG, no estando sujeto a la condición de simetría e incorporando correspondientes parámetros que caracterizan el grado de anisotropía de la intensidad de radiación propagándose en uno u

otro sentido a través del medio no homogéneo [22].

Agradecimientos

El autor desea expresar su sincero agradecimiento a aquellos colegas que han contribuido a enriquecer y a madurar sus conocimientos en cuanto a la descripción de las propiedades ópticas de materiales no homogéneos: Gunnar A. Niklasson del Departamento de Ciencia de Materiales en la Universidad de Uppsala (Suecia), Rubén G. Barrera del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), y Fernando Curiel del Centro de Investigación en Polímeros (CIP) ubicado en Ciudad de México. El autor también desea expresar su agradecimiento a la Universidad de Costa Rica por el apoyo brindado para la realización de su trabajo de investigación, así como a colegas y amigos del Centro de Investigación en Ciencia e Ingeniería de Materiales (CICIMA) de la Universidad de Costa Rica.