

ÍNDICE DE CONTENIDO

1. Constante dieléctrica	2
2. Modelo de dispersión.....	2
2.1 Concepto	2
2.2 Desarrollo de las expresiones del modelo	3
2.3 Parámetros iniciales del modelo.....	5
2.3.1 Obtención del coeficiente de amortiguamiento.....	7
2.3.2 Obtención de la masa efectiva (m^*).....	7
3. Índice de refracción complejo	7
3.1 Concepto	7
3.2 Revisión bibliográfica	8
4. Interrelación entre el índice de refracción y la constante dieléctrica	11
5. Bibliografía	13

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Esquema de la similitud entre el modelo mecánico y el modelo atómico	3
Figura 3.1. Recopilación del índice de refracción del hollín, habiendo sido calculados los de Yon et al. y C&C con correlaciones y los de D&S, L&T, H&V y S&C con el modelo de dispersión.	9
Figura 3.2. Esquema de la tendencia de la grafitización y de un cierto grado de compactación.	10
Figura 3.3. Valores de la parte real e imaginaria del índice de refracción a 532 nm.	10
Figura 3.4. Comparación del índice de refracción del hollín y del grafito.....	11
Figura 4.1. Comparación de los valores del índice de refracción y la constante dieléctrica empleando el modelo de dispersión con los parámetros de Lien & Tien	12

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Constantes del modelo de dispersión empleadas por diversos autores para el hollín.	5
Tabla 2.2. Constantes del modelo de dispersión empleadas para el grafito.	6

1. Constante dieléctrica

A la hora de realizar estudios de comportamiento óptico, es necesario conocer propiedades ópticas de los materiales. Sin embargo, en ocasiones, es más apropiado obtener las propiedades dieléctricas de ciertas sustancias debido a su configuración y características, pudiéndose pasar de esas propiedades a las propiedades ópticas a través de unas relaciones que se detallan en el apartado 4.

La constante dieléctrica se define como la propiedad macroscópica propia de un material que indica la medida en que la distribución de carga eléctrica puede ser distorsionada o polarizada en presencia de un campo eléctrico dado, esto es, la rotación de las moléculas polares de la partícula tiende a alinearse en la dirección del campo eléctrico.

Al aplicar un campo eléctrico sobre el material se produce un desfase entre la densidad de flujo electrónica y el campo eléctrico a causa de la inercia de los dipolos lo que genera una pérdida de energía en forma de calor. Esta pérdida de energía representa la parte imaginaria de la parte compleja de la constante dieléctrica, mientras que la parte real es la medida de la energía acumulada por la polarización inducida.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{real}(\omega) + i \cdot \varepsilon_{imag}(\omega) \quad (1.1)$$

Se trata de un parámetro importante, ya que define el grado de polarización eléctrica y se ve afectado por la estructura electrónica de las moléculas que componen el material. Además, tal y como se observa en la expresión (1.1) la constante dieléctrica depende de la frecuencia.

Este parámetro es un número adimensional independiente de cada material al cuál se le conoce también con el nombre de permitividad relativa, dado que es el cociente entre la capacitancia del medio dieléctrico (C) y la del vacío (C_0).

Algunas de las aplicaciones en las que se emplea es para conocer las interacciones moleculares existentes en componentes líquidos y al igual que en estudios de radar para analizar los espectros.

La constante dieléctrica se puede obtener a través de técnicas experimentales con medidas espectroscópicas o gracias al empleo del modelado matemático, aplicando modelos tales como el modelo de dispersión también llamado modelo de osciladores lineales o el modelo de Clausius-Mossoti.

2. Modelo de dispersión

2.1 Concepto

Se debe tener en cuenta que las propiedades químicas y ópticas de los compuestos carbonosos dependen de cómo las nubes electrónicas interactúan con el campo electromagnético. Por este motivo, existe una forma diferente de hallar la constante dieléctrica del hollín basándose en su nanoestructura. Para ello, se emplea el denominado modelo de dispersión, introducido por Stull & Plass [25] y posteriormente empleado por Dazell & Sarofim [26], Lee & Tien [27], Habib & Vervisch [28] y Stagg & Charalampopoulos [29].

Para entender el modelo de dispersión es necesario recordar que las nubes de electrones (e^-) que se encuentran en las moléculas están en estado de equilibrio. No obstante, si se les aplica un campo electromagnético (E), este equilibrio se ve afectado, ya que la nube se deforma a la misma frecuencia del campo.

Este modelo se basa en la aproximación clásica del modelo del oscilador de Lorentz-Drude a la radiación electromagnética. El comportamiento que se observa en el átomo se puede suponer que se comporta de forma similar a la ley de Hooke, ya que entre el núcleo y el electrón el átomo actúa como si tuviese un muelle restaurando la posición del amortiguador. Se produce de esta manera un dipolo inducido (μ) de sentido contrario al desplazamiento del electrón. En la Figura 2.1 se muestra un esquema de la analogía del comportamiento anteriormente descrito.

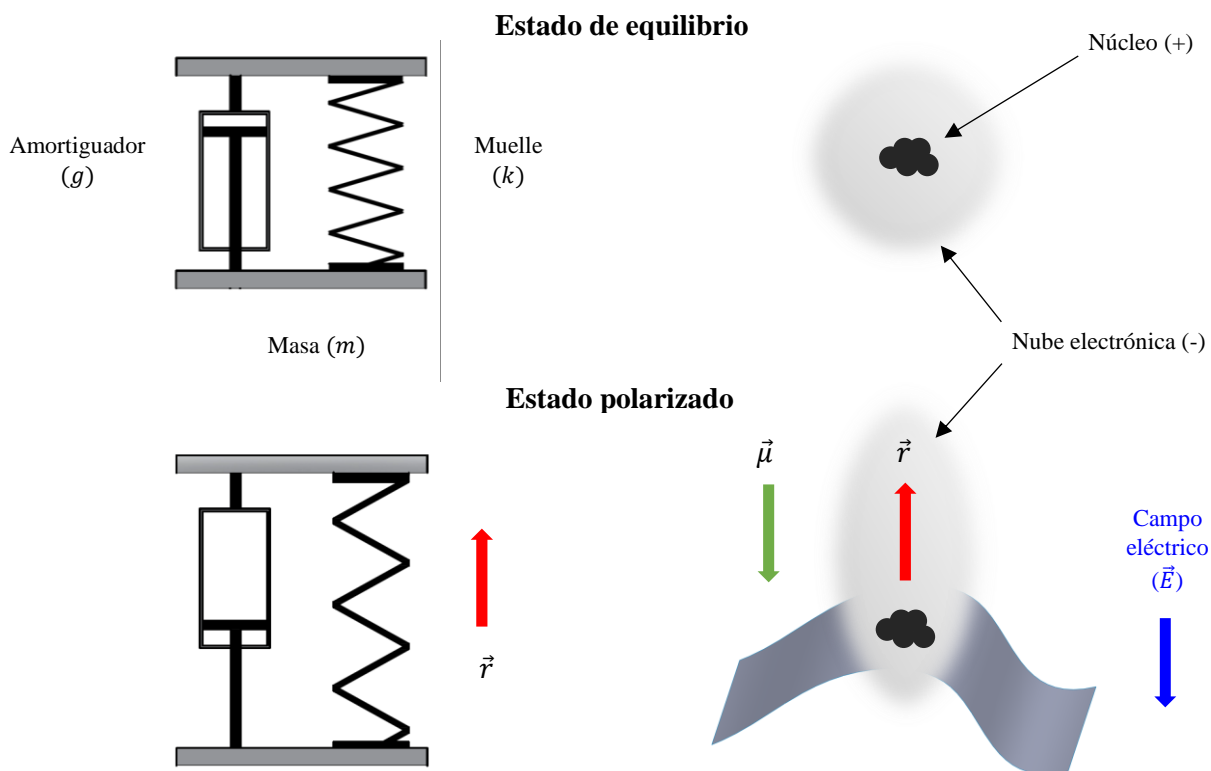


Figura 2.1. Esquema de la similitud entre el modelo mecánico y el modelo atómico

2.2 Desarrollo de las expresiones del modelo

La ecuación diferencial que gobierna el comportamiento del modelo del oscilador armónico es la expresión (2.1) donde el primer término recoge la fuerza de la aceleración (con m_e la masa del electrón), el segundo la fuerza de fricción (considerando el coeficiente de amortiguación (g)) y el tercer término la fuerza de restauración, donde ω_{res} es la frecuencia de resonancia ($\sqrt{k/m}$) o frecuencia natural.

$$m_e \frac{\partial \vec{r}}{\partial t^2} + m_e g \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} + m_e \omega_{res}^2 \vec{r} = -e \vec{E} \quad (2.1)$$

La solución de la ecuación diferencial se obtiene aplicando la transformada de Fourier para pasar del dominio del tiempo al de la frecuencia. Simplificando la expresión resultante se llega a la ecuación (2.2).

$$\vec{r}(\omega) = -\frac{e}{m_e} \frac{\vec{E}(\omega)}{[\omega_{res}^2 - \omega^2 - ig\omega]} \quad (2.2)$$

Multiplicando la distancia ($\vec{r}(\omega)$) por la carga eléctrica se obtiene el momento dipolar eléctrico ($\vec{\mu}(\omega) = -e\vec{r}(\omega)$).

$$\vec{\mu}(\omega) = \frac{e^2}{m_e} \frac{\vec{E}(\omega)}{[\omega_{res}^2 - \omega^2 - ig\omega]} \quad (2.3)$$

Si se realiza el sumatorio de todos los momentos dipolares por unidad de volumen se obtiene la polarización ($\vec{P}(\omega)$), considerando que n es la densidad electrónica.

$$\vec{P}(\omega) = \frac{n e^2}{m_e} \frac{\vec{E}(\omega)}{[\omega_{res}^2 - \omega^2 - ig\omega]} \quad (2.4)$$

Dado que un material se polariza en presencia de un campo eléctrico, se puede emplear la constante de proporcionalidad que relaciona ambos conceptos, esto es, la susceptibilidad eléctrica ($\chi_e(\omega)$), para obtener la permitividad a partir de la polarización con las expresiones (2.5) y (2.6).

$$\vec{P}(\omega) = \epsilon_0 \chi_e(\omega) \vec{E}(\omega) \quad (2.5)$$

$$\epsilon(\omega) = 1 + \chi_e(\omega) \quad (2.6)$$

Tras realizar las transformaciones indicadas, se obtiene la expresión (2.7):

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{n \frac{e^2}{m_e \epsilon_0}}{\omega_{res}^2 - \omega^2 - ig\omega} \quad (2.7)$$

donde e y m_e son la carga y masa del electrón, respectivamente, ϵ_0 la permitividad eléctrica del vacío y ω la frecuencia de la radiación incidente ($\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$).

La expresión (2.7) es válida en el caso de tener un solo tipo de oscilador independiente. No obstante, en una molécula hay tantos osciladores como tipo de enlaces químicos, por lo que se debe extrapolar la expresión aplicando el principio de superposición. De esta forma, los electrones son tratados como osciladores lineales que interactúan con la radiación. Las propiedades ópticas del material se obtienen sumando las interacciones de los diferentes tipos de e^- [30]. Por ese motivo también se le llama al modelo de dispersión modelo de osciladores lineales.

La expresión completa para múltiples osciladores es la (2.8)

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{e^2}{m_e \epsilon_0} \sum_{j=1}^{n_{total}} \left[\frac{n_j}{\omega_{res,j}^2 - \omega^2 - ig_j\omega} \right] \quad (2.8)$$

donde n_{total} es el número de tipos de e^- u osciladores en función del modo de oscilación, englobando tanto a los pares enlazados como a los electrones libres de conducción y ϵ_0 es la permitividad del vacío.

Multiplicando y dividiendo por la conjugada del complejo se obtiene la expresión (2.9), que coincide con la expresión que se recoge en numerosos trabajos como el de Stull & Plass en 1960 [25], el de Dazell & Sarofim en 1969 [26], el de Habib & Vervisch en 1988 [28] y el de Dombrovsky & Leonid en 2011 [31].

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{e^2}{m_e \varepsilon_0} \sum_{j=1}^{n_{total}} \left[\frac{n_j (\omega_{res,j}^2 - \omega^2 + i\omega g_j)}{(\omega_{res,j}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 g_j^2} \right] \quad (2.9)$$

Cabe decir que los materiales carbonosos como el grafito suelen tener tres tipos de electrones en función de su tipo de enlace (osciladores): las uniones sp^2 , los electrones π y los electrones libres de conducción. Por este motivo, en la expresión (2.10) se separa la serie de la expresión (2.9) en la parte de los tipos de electrones enlazados y en un término diferente que tiene en cuenta los electrones de conducción (n_c) con la masa equivalente de los electrones libres ($m_{lc.eq}$) y sin frecuencia de resonancia ($\omega_{res(n_l)} = 0$)

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{e^2}{m_e \varepsilon_0} \sum_{j=1}^{n_b} \left[\frac{n_j}{\omega_{res,j}^2 - \omega^2 - i g_j \omega} \right] - \left[\frac{e^2}{m_{lc.eq} \varepsilon_0} \frac{n_c}{\omega^2 + i g_c \omega} \right] \quad (2.10)$$

donde n_b es el número de tipos de enlaces que afectan a los electrones enlazados (el subíndice b viene de “bound” en la literatura inglesa), n_c es el número de electrones libres o de conducción y n_j es el número de electrones en órbita por unidad de volumen (también denominado densidad electrónica).

La constante dieléctrica obtenida se puede separar en sus partes real (ε_{real}) e imaginaria (ε_{imag}) gracias a las expresiones (2.11) y (2.12).

$$\varepsilon_{real}(\omega) = 1 + \left\{ \frac{e^2}{m_e \varepsilon_0} \sum_{j=1}^{n_b} \frac{n_j (\omega_{res,j}^2 - \omega^2)}{(\omega_{res,j}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 g_j^2} \right\} - \left\{ \frac{e^2}{m_{lc.eq} \varepsilon_0} \frac{n_c}{\omega^2 + g_c^2} \right\} \quad (2.11)$$

$$\varepsilon_{imag}(\omega) = 1 + \left\{ \frac{e^2}{m_e \varepsilon_0} \sum_{j=1}^{n_b} \frac{n_j g_j}{(\omega_{res,j}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 g_j^2} \right\} - \left\{ \frac{e^2}{m_{lc.eq} \varepsilon_0} \frac{n_c g_c}{\omega^2 + g_c^2} \right\} \quad (2.12)$$

2.3 Parámetros iniciales del modelo

Por lo tanto, conociendo los tipos de enlaces electrónicos que tiene el material, la densidad electrónica de cada tipo, el coeficiente de amortiguamiento y la frecuencia de resonancia, se pueden obtener los valores de la constante dieléctrica para una longitud de onda dada.

Este procedimiento fue aplicado por Dazell & Sarofim en 1969 [26], quienes realizaron una comparación entre el ajuste de los datos medidos de forma experimental y los obtenidos a través del modelo de dispersión empleando los parámetros descritos en la Tabla 2.1 donde c indica que se trata del tipo de electrones de conducción.

Tabla 2.1. Constantes del modelo de dispersión empleadas por diversos autores para el hollín.

	Oscilador	n (e^-/m^3)	g (s^{-1})	ω_{res} (s^{-1})
Dazell & Sarofim [26]	c	$4.06 \cdot 10^{27}$	$6.00 \cdot 10^{15}$	0
	1	$2.69 \cdot 10^{27}$	$6.00 \cdot 10^{15}$	$1.25 \cdot 10^{15}$
	2	$2.86 \cdot 10^{28}$	$7.25 \cdot 10^{15}$	$7.25 \cdot 10^{15}$
Lee & Tien [27]	c	$4.00 \cdot 10^{25}$	$1.20 \cdot 10^{15}$	0
	1	$4.07 \cdot 10^{27}$	$5.90 \cdot 10^{15}$	$1.25 \cdot 10^{15}$

	2	$4.47 \cdot 10^{28}$	$5.60 \cdot 10^{15}$	$7.25 \cdot 10^{15}$
Habib & Vervisch [28]	<i>c</i>	$7.00 \cdot 10^{24}$	$1.20 \cdot 10^{15}$	0
	1	$1.67 \cdot 10^{27}$	$7.00 \cdot 10^{15}$	$1.25 \cdot 10^{15}$
	2	$1.83 \cdot 10^{28}$	$7.25 \cdot 10^{15}$	$7.25 \cdot 10^{15}$
Stagg & Charalampopoulos [29]	<i>c</i>	$2.30 \cdot 10^{23}$	$1.20 \cdot 10^{15}$	0
	1	$3.38 \cdot 10^{27}$	$7.3 \cdot 10^{15}$	$1.25 \cdot 10^{15}$
	2	$3.72 \cdot 10^{28}$	$9.50 \cdot 10^{15}$	$7.25 \cdot 10^{15}$

Con los valores de la Tabla 2.1 también se ha realizado el cálculo con el modelo de dispersión (Figura 3.1) para un rango de longitudes de onda (300 – 2000 nm) y se han obtenido los mismos resultados que los que se muestran en el artículo de Dazell & Sarofim. Posteriormente, Lee & Tien en 1981 [27], Habib & Vervisch en 1988 [28] y Stagg & Charalampopoulos en 1993 [29] también determinaron el índice de refracción, pero con otras constantes para cada oscilador. Cabe decir que los valores de ω_{res} fueron determinados en primer lugar por Stull & Plass [25], y posteriormente modificados por Dazell & Sarofim. Éstos son los que han sido empleado los autores posteriormente y los que se recogen en la Tabla 2.1.

Aparte de los parámetros empleados de los osciladores, existe otra diferencia entre el cálculo de Dazell & Sarofim y los otros autores. Dazell & Sarofim realizaron un ajuste experimental del número de electrones libres, asumiendo que la masa efectiva de cada uno de ellos era la masa del electrón. Por el contrario, Lee & Tien asumieron que la masa efectiva de los electrones libres en el hollín equivalía a la teórica del grafito, $m_{c.eq}$, que corresponde a una dieciochoava parte de la masa del electrón.

En un principio, se considera que el modelo propuesto por Dazell & Sarofim es más fiable que el de Lee & Tien porque tiene una contrastación experimental. Sin embargo, se ha observado que los valores obtenidos por los diferentes autores que han trabajado con el hollín reflejan la consecuencia de que se trata de un material pulverulento siendo imposible evitar la presencia de huecos de aire entre los aglomerados, lo que puede resultar en una reducción de aproximadamente un 20 % de los valores reales e imaginarios del índice de refracción [31].

Además del hollín, también se ha empleado el modelo de dispersión para determinar la constante dieléctrica del grafito, con los parámetros de Stagg & Charalampopoulos [29] mostrados en la Tabla 2.2. Los resultados obtenidos del índice de refracción se observan en la Figura 3.4.

Tabla 2.2. Constantes del modelo de dispersión empleadas para el grafito.

	Oscilador	$n (e^-/m^3)$	$g (s^{-1})$	$\omega_{res} (s^{-1})$
Stagg & Charalampopoulos [29]	<i>c</i>	$2.63 \cdot 10^{26}$	$1.20 \cdot 10^{15}$	0
	1	$1.31 \cdot 10^{28}$	$6.30 \cdot 10^{15}$	$1.25 \cdot 10^{15}$
	2	$1.44 \cdot 10^{29}$	$1.12 \cdot 10^{16}$	$7.25 \cdot 10^{15}$

De todo esto se extrae que para obtener el índice de refracción del hollín es necesario conocer los osciladores que éste contiene. A diferencia de los electrones que presenta el grafito, el hollín también presenta enlaces sp^3 , entre otros. En consecuencia, es necesario evaluar el hollín mediante espectroscopía XRD (difracción de rayos X), espectroscopía Raman y otras técnicas para determinar las impurezas y poder ver cómo afecta al hollín con el objetivo de obtener un índice de refracción con mayor exactitud y poder relacionar las propiedades nanoestructurales con las ópticas.

2.3.1 Obtención del coeficiente de amortiguamiento

Varias posibilidades:

- La inversa del tiempo medio entre choques
- Ecuación 4 de artículo de LEE-TIEN (conocida la m^* y la l (longitud libre media) valores de Tanuma2009)

2.3.2 Obtención de la masa efectiva (m^*)

Varias posibilidades:

- 1/18 masa electrón
- Conocida la conductividad
- Sacar la l de Tanuma2009 -> poner g de $1.2 \cdot 10^{15}$ (sacado de nuestro excel y corroborado con datos experimentales) -> sacar m^* grafito con ecuación 4 lee-tien
- SI no tenemos la conductividad, podemos saber % pi-pi o ratio sp2/sp3 y relacionar d_{002} y La con la conductividad y sacar m^*
- Correlación entre los valores obtenidos y conocidos del grafito y del diamante (EXCEL) de la conductividad y de la m^* de estos dos materiales

3. Índice de refracción complejo

3.1 Concepto

El índice de refracción complejo describe como la luz se propaga a través de un medio. Como se comenta, este índice es un número complejo. Su parte real (n) cuantifica cuánto se reduce la velocidad de la luz dentro del medio, y la parte imaginaria (k), indica la cantidad de atenuación cuando la onda electromagnética se propaga a través del material [34]. Tanto la parte real como la parte imaginaria del índice de refracción son dependientes de la longitud de onda de la luz incidente.

$$m = n + i \cdot k \quad (3.1)$$

La parte real del índice de refracción cuantifica la velocidad de fase, ya que se obtiene del cociente entre la velocidad de la luz en el vacío ($c_0 = 3 \cdot 10^8 m/s$) y la velocidad de la luz en el medio (c).

$$n = \frac{c_0}{c} \quad (3.2)$$

Esta parte real analiza el fenómeno de la refracción, esto es, el comportamiento de la luz al pasar de un material a otro en el que se produce una modificación de la velocidad de la luz y de la dirección de propagación al cambiar de medio.

Por otro lado, la parte imaginaria hace referencia al coeficiente de extinción de luz que se determina en función de la longitud de onda (λ) y del coeficiente de atenuación (α) empleado en la ley de Beer-Lambert de la transmisión. El valor de k suele tomar valores positivos, lo que indica que el medio absorbe luz, mientras que, si el valor es nulo, el material no se ve afectado por la luz que lo atraviesa.

$$k = \frac{\alpha \cdot \lambda}{4\pi} \quad (3.3)$$

A la hora de poder determinar el índice de refracción complejo existen varias formas de obtención, ya sea a través de técnicas experimentales como la reflectancia o el ángulo de fase del haz de luz; medidas indirectas de eficiencias de dispersión y extinción o mediante el modelado matemático con las correlaciones del ajuste experimental o empleando el concepto de la brecha óptica. Además, cabe decirse, que el índice de refracción también se puede determinar partiendo de la constante dieléctrica conocida, como se explica en el apartado 4.

Dado que el índice de refracción del hollín es un parámetro importante para determinar las propiedades ópticas del mismo, se ha realizado una nueva revisión bibliográfica ampliando la obtenida por Díaz [6] y Rubio [7] al incorporar los valores recogidos en los estudios realizados por otros autores de forma experimental (como los valores de Yon et al. [35] o los de Chang & Charalampopoulos [36]) y se han empleado modelos teórico, como es el caso del modelo de dispersión o de osciladores lineales para pasar de la constante dieléctrica al índice de refracción empleando los parámetros de Dalzell & Sarofim [26], Lee & Tien [27], Habib & Vervisch [28] y Stagg & Charalampopoulos [29].

3.2 Revisión bibliográfica

A continuación, se muestran las gráficas resultantes del índice de refracción de los valores revisados en la bibliografía, el determinado con las correlaciones antes indicadas y con el paso de la constante dieléctrica obtenida con los parámetros propuestos por diversos autores para el modelo de dispersión.

Las líneas continuas hacen referencia a la parte real (n) del índice de refracción y las líneas discontinuas a la parte imaginaria (k).

Por otro lado, para poder evaluar los valores que tienen un mayor rango, se muestra la Figura 3.1 en la que los primeros valores son las correlaciones de Rubio y la de Chang & Charalampopoulos. Cabe decir que Dalzell & Sarofim (D&S) [26] utilizaron el modelo de dispersión (que se explica en el apartado 2) y lo ajustaron con sus valores experimentales (hasta 806 nm). Posteriormente, extendieron los resultados hasta 2000 nm con el modelo de dispersión. Igualmente, en 1981, Lee & Tien (L&T) [27] emplearon este modelo, al igual que Habib & Vervisch (H&V) [28] en 1988 y Stagg & Charalampopoulos (S&C) en 1993 [29] también, para obtener la constante dieléctrica.

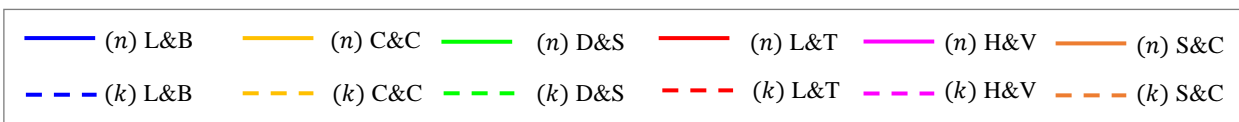
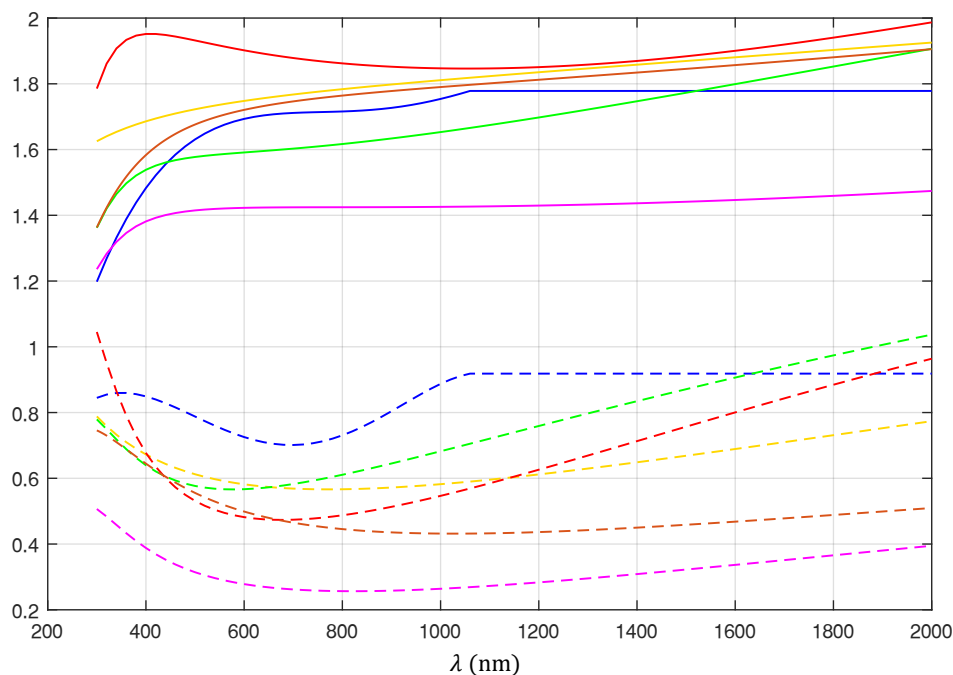


Figura 3.1. Recopilación del índice de refracción del hollín, habiendo sido calculados los de Yon et al. y C&C con correlaciones y los de D&S, L&T, H&V y S&C con el modelo de dispersión.

La dispersión observada en los resultados experimentales se debe, según Bond & Bergstrom [30], a dos posibles causas. La primera de ellas se basa en los diferentes niveles de compactación de las muestras ensayadas. En efecto, con el fin de evitar los huecos de aire, se comprime el aglomerado para evitar que los valores de la parte real e imaginaria del índice de refracción disminuyan por la presencia de aire. Por lo tanto, para obtener un índice de refracción con mayor exactitud, es necesario emplear una de las reglas de mezcla existentes en las que se tenga en cuenta la proporción de hollín y de aire en el hollín comprimido. Otro motivo de la dispersión de los valores es el grado de grafitización que presenta el hollín muestreado. En función de la temperatura del ensayo o de la altura de la llama a la que se tome la muestra, el hollín presenta un nivel de grafitización diferente.

Bond & Bergstrom [30] representaron la parte imaginaria respecto a la parte real, comparando los valores de diferentes autores y llegando a la conclusión de que existe un valor de índice de refracción ($m = 1.95 - i 0.79$ obtenido a 550 nm) al cuál confluyen los valores obtenidos tanto por compactación como por grafitización crecientes (ver Figura 3.2 y Figura 3.3)

Puede observarse que, aunque la compactación es la que más sube la parte imaginaria también la sube la grafitización.

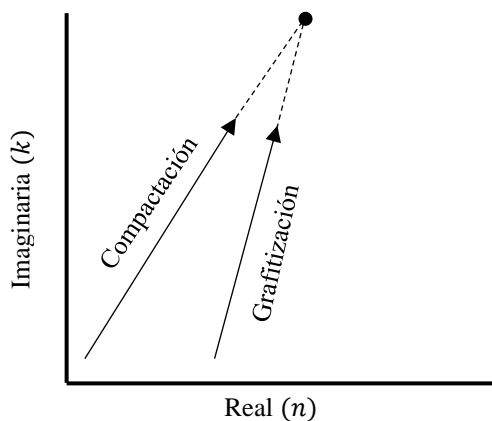


Figura 3.2. Esquema de la tendencia de la grafítización y de un cierto grado de compactación.

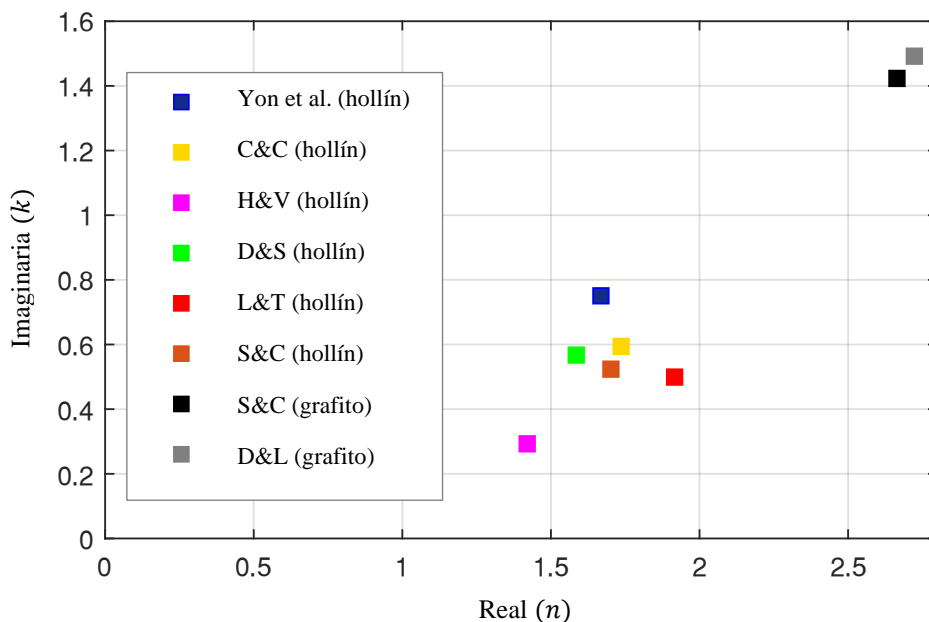


Figura 3.3. Valores de la parte real e imaginaria del índice de refracción a 532 nm.

El análisis realizado a 532 nm por Bond & Bergstrom podría ser aplicado a otras longitudes de onda. No obstante, estos autores añaden que este valor puede asumirse constante para todo el espectro visible, aunque esto contradice los resultados del modelo de dispersión, ya que muestran un mínimo en ese rango de la parte imaginaria del índice de refracción.

En la siguiente figura se añade el comportamiento del índice de refracción del grafito propuesto por Djurišić & Li (D&L) en 1999 [52] [53] y Stagg & Charalampopoulos (S&C) [29] antes descrito junto a los valores del índice de refracción de L&B, C&C, D&S, L&T y H&V de la Figura 3.2. Puede observarse que tal y como se ha comentado antes, el grafito presenta valores de la parte imaginaria y de la parte real mayores que los del hollín.

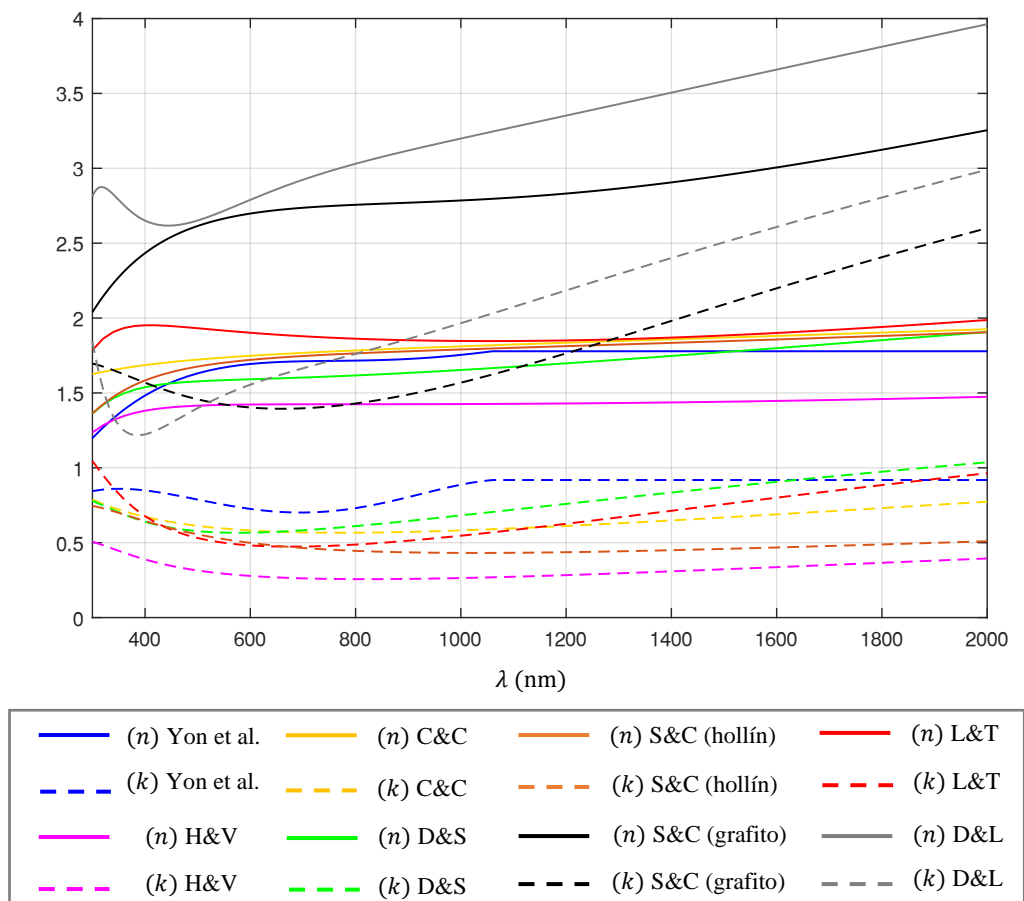


Figura 3.4. Comparación del índice de refracción del hollín y del grafito

4. Interrelación entre el índice de refracción y la constante dieléctrica

El empleo de un parámetro u otro depende de la situación y del rango en el que se haga el estudio. Por ejemplo, el índice de refracción se emplea para un rango de longitudes de onda menor como en el rango ultravioleta, el visible y el infrarrojo, mientras que la constante dieléctrica se emplea para longitudes de onda superiores (microondas y radio). Es por esto, que este parámetro se indique en función de la energía (en eV) o en función de la frecuencia expresada (en Hz).

Por lo tanto, el uso de uno u otro es indiferente, ya que a partir de medidas ópticas se pueden determinar las dieléctricas del material, y, también, midiendo propiedades dieléctricas del material se pueden deducir sus propiedades ópticas. La expresión que los relaciona consiste en que la constante dieléctrica es, básicamente, el cuadrado del índice de refracción. Esta relación fue propuesta por Maxwell, pero para la parte real de la constante dieléctrica, esto es, cuando son cuerpos transparentes ($k = 0$), aunque posteriormente se extendió la relación para el índice de refracción complejo.

$$\varepsilon = m^2 \tag{4.1}$$

En concreto, la parte real e imaginaria de ε se pueden deducir a partir de la parte real e imaginaria del índice de refracción [54].

$$\epsilon_{real} = n^2 - k^2 \tag{4.2}$$

$$\epsilon_{imag} = 2 k n \tag{4.3}$$

Por otro lado, conocida la permitividad, se puede despejar la parte real e imaginaria del índice de refracción.

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\epsilon_{real} + \sqrt{\epsilon_{real}^2 + \epsilon_{imag}^2}} \tag{4.4}$$

$$k = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{-\epsilon_{real} + \sqrt{\epsilon_{real}^2 + \epsilon_{imag}^2}} \tag{4.5}$$

En la Figura 4.1 se muestra la constante dieléctrica obtenida con el modelo de dispersión y las constantes propuestas por Lee & Tien y el índice de refracción gracias a las expresiones (4.4) y (4.5), para la parte real e imaginaria, respectivamente. El rango mostrado es de 300 a 2000 nm, es decir, de 4.13 a 0.62 eV. El paso de unas unidades a otras se realiza a través de la expresión (4.1).

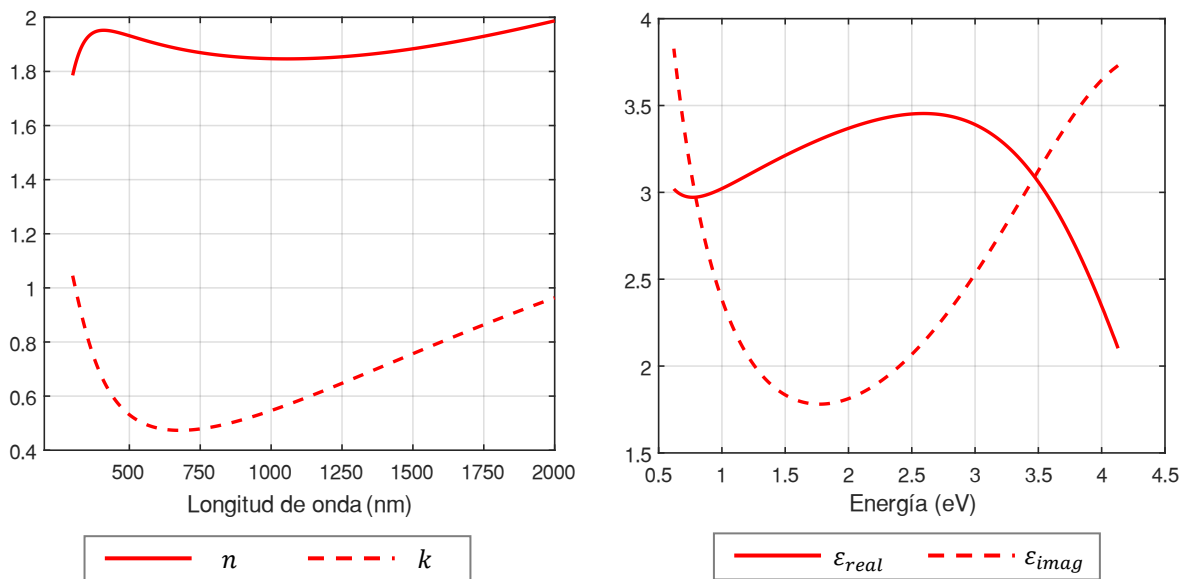


Figura 4.1. Comparación de los valores del índice de refracción y la constante dieléctrica empleando el modelo de dispersión con los parámetros de Lien & Tien



5. Bibliografía

- [1] R. Stull y G. Plass, «Emissivity of Dispersed Carbon Particles,» *Journal of the Optical Society of America*, vol. 50, nº 2, pp. 121-129, 1960.
- [2] W. Dazell y A. Sarofim, «Optical Constants of Soot and their Application to Heat-Flux Calculations,» *ASME*, pp. 100-104, 1969.
- [3] S. Lee y C. Tien, «Optical constants of soot in hydrocarbon flames,» *The Combustion Institute*, pp. 1159-1166, 1981.
- [4] Z. G. HABIB y P. Vervisch, « On The Refractive Index of Soot at Flame Temperature,» *Combustion Science and Technology*, vol. 59, nº 4-6, pp. 261-274, 1988.
- [5] B. Stagg y T. Charalampopoulos, «Refractive indices of pyrolytic graphite, amorphous carbon, and flame soot in the temperature range 25° to 600°C,» *Combustion and Flame*, vol. 94, pp. 381-396, 1993.
- [6] T. Bond y R. Bergstrom, «Light Absorption by Carbonaceous Particles: An Investigative Review.,» *Aerosol Sci. Tech.*, vol. 40, pp. 27-67., 2006.
- [7] L. A. Dombrovsky, «Radiative properties of soot particles,» *Thermopedia*, p. <http://www.thermopedia.com/content/148>, 2011.
- [8] G. V.G. Baranoski y A. Krishnaswamy, *Light and Skin Interactions: Simulations for Computer Graphics Applications*, Burlington, USA: Elsevier, Morgan Kaufmann, 2010.
- [9] J. Díaz, «Modelado de las propiedades ópticas de distintos aerosoles atmosféricos.» Trabajo Fin de Grado. Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial., Universidad de Castilla-La Mancha. Ciudad Real, 2017.
- [10] S. Rubio, *Modelado de la reflectancia de superficies nevadas contaminadas con partículas de hollín*, Trabajo Fin de Máster de Ingeniería Industrial: Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Ciudad Real. Universidad de Castilla-La Mancha, 2018.
- [11] F. Liu, J. Yon y A. Bescond, «On the radiative properties of soot aggregates-Part 2: Effects of coating.,» *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 172, pp. 134-145, 2015.
- [12] T. Charalampopoulos y H. Chang, «Determination of the Wavelength Dependence of Refractive Indices of Flame Soot,» *Royal Society*, vol. 430, pp. 577-591, 1990.
- [13] A. Djurišić y E. Li, «Optical properties of graphite,» *Journal of Applied Physics*, vol. 85, nº 10, pp. 7404-7410, 1999.
- [14] M. Polyanskiy, «RefractiveIndex.INFO,» 2008-2020. [En línea]. Available: <https://refractiveindex.info/?shelf=main&book=C&page=Djurisic-o>. [Último acceso: 12 12 2020].
- [15] I.F.Almog, M.S.Bradley y V.Bulovic, «The Lorentz Oscillator and its Applications,» de *Electromagnetic Energy: From Motors to Lasers*, Spring, 2011.

- [16] L. Gmachowski, «Calculation of the fractal dimension of aggregates,» *Colloids and Surfaces A*, vol. Physicochem. Eng. Aspects, n° 211, pp. 197-203, 2002.
- [17] Naumann K-H, «COSIMA—a computer program simulating the dynamics,» *Aerosol Science*, vol. 34, p. 1371–1397, (2003).
- [18] W. Vaan Saarloos, «On the hydrodynamic radius of fractal aggregates,» *Physica*, vol. 147A, pp. 280-296, (1987).
- [19] R. R. Botet, «Intrinsic anisotropy of clusters on cluster-cluster aggregation.,» *The institute of physics*, vol. Math. Gen., n° 19, pp. L907-L912., 1986.
- [20] O. R. R. Botet, «Optical anisotropy of an ensemble of aligned fractal aggregates,» *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, vol. 79–80, p. 569–576, 2003.
- [21] K. H. Naumann, «COSIMA—a computer program simulating the dynamics,» *Journal of Aerosol of Science*, vol. 34, p. 1371–1397, (2003).
- [22] P. Wiltzius, «Hydrodynamic Behavior of Fractal Aggregates,» *Physical Review Letters*, vol. 58, n° 7, pp. 710-713, 1987.
- [23] J. Kirkwood y J. Riseman, «The Intrinsic Viscosities and Diffusion Constants of Flexible Macromolecules in Solution,» *The Journal of Chemical Physical*, vol. 16, n° 6, pp. 565-573, 1948.
- [24] M. Lapuerta, F. J. Martos y G. Martín-González, «Geometrical determination of the lacunarity of agglomerates with integer,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 346, pp. 23-31, (2010).
- [25] A. Medalia y F. Heckman, «Morphology of aggregates-II. Size and shape factors of carbon black aggregates from electron microscopy.,» *Pergamon Press*, vol. Vol.7, pp. 567-582, 1969.
- [26] P. d. Gennes y J. Prost, *The physics of Liquid Crystals*, Oxford: Oxford Science Publication, 1993.
- [27] J. Rotne y S. Prague, «Variational Treatment of Hydrodynamic Interaction in Polymers,» *The journal of chemical physics*, vol. 50, n° 11, pp. 4831-4837, 1969.
- [28] Y. M. Harshe, L. Ehrl y M. Lattuada, «Hydrodynamic properties of rigid fractal aggregates of arbitrary morphology,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 352, p. 87–98, (2010).
- [29] B. Chopard, H. Nguyen y S. Stoll, «A lattice Boltzmann study of the hydrodynamic properties of 3D fractal aggregate,» *Mathematics and Computers in Simulation*, vol. 72, pp. 103-107, (2006).
- [30] P. L. Pushkar, J. W. Swan, J. F. Brady, N. J. Wagner y E. M. Furst, «Colloidal diffusion and hydrodynamic screening near boundaries,» *Soft Matter*, vol. 7, p. 6844, (2011).
- [31] A. V. Filippov, «Drag and Torque on Clusters of N Arbitrary Spheres at Low Reynolds Number.,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 229, n° 1, p. 184–195., (2000).
- [32] D. R. Huffman y C. F. Bohren, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Canada: Wiley Professional Paperback Edition Published, 1998.
- [33] R. Dobbins, G. Mulholland y N. Bryner, «Comparison of a fractal smoke optics model with light extinction measurements,» *Atmospheric Environment*, vol. 28, n° 5, pp. 889-897, 1994.



- [34] K.-H. Naumann, «COSIMA—a computer program simulating the dynamics,» *Journal of Aerosol Science*, vol. 34, pp. 1371-1397, 2003.
- [35] J.-Q. Zhao y Y.-Q. Hu, «Bridging technique for calculating the extinction efficiency of arbitrary shaped particles,» *Applied Optics*, vol. 42, n° 24, pp. 4937-4945, 2003.
- [36] H. e. a. Moosmüller, «Aerosol light absorption and its measurement: A review,» *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 110, pp. 844-878, 2009.
- [37] C. Sorensen, «Light scattering of fractal aggregates: A review.,» *Aerosol Science and Technology*, vol. 35, pp. 648-687, 2001.
- [38] A. Jones, «Light scattering for particle characterization.,» *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 25, pp. 1-53, 1999.
- [39] Xu, Yu-lin, «Electromagnetic scattering by an aggregate of spheres,» *Applied Optics*, vol. 34, n° 21, pp. 4573-4588, 1995.
- [40] M. e. a. Lagarrigue, «Approximation for the light scattering cross-section of optically hard aggregates.,» *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 113, pp. 704-714.
- [41] J. Tauc, R. Grigorovici y A. Vancu, «Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium,» *Phys.stat.sol*, vol. 15, pp. 627-637, 1966.
- [42] C. Russo, B. Apicella, A. Tregrossi, A. Ciajolo, K. Cuong Le, S. Török y P.-E. Bengtsson, «Optical band gap analysis of soot and organic carbon in premixed ethylene flames: Comparison of in-situ and ex-situ absorption measurements,» *Elsevier. Carbon*, vol. 158, pp. 89-96, 2019.
- [43] C. Russo, B. Apicella, J. Lighty, A. Ciajolo y A. Tregrossi, «Optical properties of organic carbon and soot produced in an inverse diffusion flame,» *Elsevier. Carbon*, vol. 124, pp. 372-379, 2017.
- [44] P. Minutolo, G. Gambi y A. D'Alessio, «The optical band gap model in the interpretation of the UV-Visible absorption spectra of rich premixed flames,» *Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute*, pp. 951-957, 1966.
- [45] C. Klusek, S. Manickavasagam y M. P. Mengüç, «Compendium of scattering matrix element profiles for soot agglomerates,» *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, Vols. %1 de %279-80, pp. 839-859, 2003.
- [46] C. Sorensen, «Light Scattering by fractal aggregates: A review.,» *Aerosol of Science and Technology*, vol. 35, n° 2, pp. 648-687, 2001.
- [47] Ü. Köylü y G. Faeth, «Optical Properties of overfire soot in buoyant turbulent diffusion flames at long residence times.,» *Journal of Heat Transfer*, vol. 116, pp. 152-159, 1994.
- [48] R. A. & M. C. M. Dobbins, «Absorption and scattering of light by polydisperse aggregates,» *Applied Optics*, vol. 30, n° 33, pp. 4747-4754, 1991.
- [49] F. Liu, J. Yon, A. Fuentes y G. J. Prem Lobo, «Review of recent literature on the light absorption properties of black carbon: Refractive index, mass absorption cross section, and absorption function,» *Aerosol Science and Technology*, vol. 54:1, pp. 33-51, 2020.

- [50] T. C. S. J. D. D. W. F. P. M. F. T. B. B. J. D. M. G. F. S. G. B. K. D. K. e. a. Bond, «Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assesment,» *Journal of Geophysical Research: Atmospheres.*, vol. 118, pp. 5380-5552, 2013.
- [51] M. Lapuerta, F. J. Martos y J. M. Herreros, «Effect of engine operating conditions on the size of primary particles composing diesel soot agglomerates,» *Journal of Aerosol Science*, vol. 38, pp. 455-466, 2007.
- [52] N. William, *Estadística para ingenieros*, Santa Fe, México: Mc Graw Hill, 2006.
- [53] P. R., «Scattering and extinction coefficients for small spherical aerosols.,» *J. Atmos. Sci.*, vol. 19, nº 2, p. 193, 1962.
- [54] A. A. P. J. J. V. C. F. G. G. P. S. C. E. D.-. Zhang Y, «Substantial brown carbon emissions from wintertime residential wood burning over France.,» *Science of the Total Environment* , vol. 743, p. 140752, 2020.
- [55] R. G. R. N. Bissonnette LR, «Multiple-scattering-based lidar retrieval: method and results of cloud probings.,» *Appl. Opt.*, vol. 44, nº 26, pp. 5565-5581, 2005.
- [56] «<https://www.aerodyne.com/particle-monitors-overview/>,» [En línea].
- [57] H. Moosmüller y C. Sorensen, «Single scattering albedo of homogeneous, spherical particles in the transition regime.,» *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, vol. 219, pp. 333-338, 2018.
- [58] S. P. C. D. Kerker M, «Range of validity of Rayleigh and Thomson limits for Lorenz-Mie scattering.,» *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 68, pp. 135-137, 1978.
- [59] F. J. Ku JC, «The Range of validity of the Rayleigh limit for computing Mie scattering and extinction efficiencies.,» *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, vol. 31, pp. 569-574, 1984.
- [60] B. R. M. F. Lapuerta M, «The effect of diesel engine conditions on the size and morphology of soot particles.,» *International Journal of Vehicle Design*, vol. 50, pp. 91-106, 2009.
- [61] *ASTM Designation: G 173-03. Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface (2012).*.
- [62] A. Kokhanowsky, «Optical Properties of Black Carbon Aggregates,» de *Volume 3: Radiative Transfer and Lighr Scattering.*, Springer, 2019.
- [63] A. Jones, «Light scattering for particle characterization,» *Progress in Energy and Combustion Science* , vol. 25, pp. 1-53, 1999.
- [64] M. Yurkin y A. Hoekstra, «The discrete dipole approximation: An overview and recent developments,» *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* , vol. 106, p. 558–589, 2007.
- [65] S. González, «Modelado del efecto de la distribución de tamaños de partículas sobre el oscurecimiento de superficies nevadas,» *Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial. Ciudad Real. Universidad de Castilla-La Mancha*, 2019.



- [66] E. Viera, «Desarrollo de una interfaz de usuario para la determinación de la dimensión fractal de aglomerados,» *Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial. Ciudad Real. Universidad de Castilla-La Mancha*, 2014.
- [67] G. Moya, «Modelado del número de coordinación de aglomerados tridimensionales y aplicación al análisis fractal,» *Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial. Ciudad Real. Universidad de Castilla-La Mancha.*, 2018.
- [68] J. Expósito, «Modelado geométrico para el análisis fractal de aglomerados de hollín emitidos en procesos de combustión,» *Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial. Ciudad Real. Universidad de Castilla-La Mancha.*, 2019.
- [69] F. Martos, «Caracterización morfológica de partículas diesel,» *Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial. Ciudad Real. Universidad de Castilla-La Mancha.*, 2006.
- [70] A. Einstein, «Investigations on the theory of brownian movement,» *Dover Publications, INC.*, pp. 1-18, 1956.
- [71] B. I. Magi, Q. Fu y J. Redemann, «A methodology to retrieve self-consistent aerosol optical properties using common aircraft measurements,» *Journal of Geophysical Research*, vol. 112, nº D24S12, pp. 1-15, 2007.
- [72] Y. Wu, T. Cheng, L. Zheng y H. Chen, «Effect of morphology on the optical properties of soot aggregated with spheroidal monomers.,» *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 168, 158, vol. 168, pp. 158-169, 2015.
- [73] M. Schnaiter, C. Linke, O. Möhler, K.-H. Naumann, H. Saathoff, R. Wagner y U. Schurath, «Absorption amplification of black carbon internally mixed with secondary organic aerosol,» *Journal of Geophysical Research*, vol. 110, nº D19204, pp. 1-11, 2005.
- [74] M. Schnaiter y C. Linke, «The Spectral Light Absorption Properties of Black and Brown Carbon Using Photoacoustic Spectroscopy,» de *Institute of Meteorology and Climate Research, Atmospheric Aerosol Research*, Karlsruhe Institute of Technology, 2016.
- [75] B. M. VAGLIECO, F. BERETTA y A. D'ALESSIO, «In Situ Evaluation of the Soot Refractive Index in the UV-Visible from the Measurement of the Scattering and Extinction Coefficients in Rich Flames,» *Combustion and Flame*, vol. 79, pp. 259-271, 1990.
- [76] H. Bockhorn, F. Fetting, U. Meyer, R. Reck y G. Wamemark, «Eighteenth Symposium (International) on Combustion,» de *The Combustion Institute*, 1137, 1981.
- [77] J. Mullins y A. Williams, «The optical properties of soot: a comparison between experimental and theoretical values,» *Fuel*, vol. 66, pp. 277-280, 1986.
- [78] T. L. Farias, Ü. Ö. Köylü y M. G. Carvalho, «Range of validity of the Rayleigh–Debye–Gans theory for optics of fractal aggregates.,» *Applied Optics*, vol. 35, nº 33, pp. 6560-6567, 1996.
- [79] D. Polder y J. Van Santen, «The effective permeability of mixtures of solids,» *Physica*, vol. XII, nº 5, pp. 257-271, 1946.
- [80] A. Sihvola, «Mixing Rules with Complex Dielectric Coefficients,» *Subsurface Sensing Technologies and Applications*, vol. 1, nº 4, pp. 393-415, 2000.

- [81] F. M. R. a. F. A. Ulaby, «Microwave remote sensing: Active and passive,» *Artech House, Norwood, Mass.*, vol. III, 1986.
- [82] H. Looyenga, «Dielectric constants of mixtures,» *Physica*, vol. 31, p. 401–406, 1965.
- [83] J. G. L. H. J. a. V. J. Birchak, «High dielectric constant microwave probes for sensing soil moisture,» *Proceedings of the IEEE*, vol. 62, n° 1, pp. 93-98, 1974.
- [84] K. Lumme y J. Rahola, «Light scattering by porous dust particles in the discrete-dipole approximation,» *The Astrophysical Journal*, pp. 653-667, 1994.
- [85] A. Sihvola y I. Lindell, «Polarizability and Effective Permittivity of Layered and Continuously Inhomogeneous Dielectric Spheres,» *Journal of Electromagnetic Waves and Applications*, vol. 3, n° 1, pp. 37-60, 1989.
- [86] M. Lagarrigue, S. Jacquier, J. Debayle, J. Pinoli y F. Grui, «Approximation for the light scattering cross-section of optically hard aggregates,» *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 113, pp. 704-714, 2012.
- [87] A. Álvarez, «Caracterización elipsométrica de materiales dieléctricos de aplicación en el desarrollo de sensores evanescentes de fibra óptica para el sector aeroespacial,» *Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid*, 2002.
- [88] G. A. & P. S. E. Kelesidis, «Soot light absorption and refractive index during agglomeration and surface growth.,» *Proceedings of the Combustion Institute.* , pp. 1-8, 2018.
- [89] J. Yon, F. L. A. Bescond, C. Caumont-Prim, C. Rozé, François-XavierOuf y A. Coppalle, «Effects of multiples cattering on radiative properties of soot fractal aggregates,» *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, vol. 133, pp. 374-381, 2014.
- [90] R. D. Mountain y G. W. Mulholland, «Light Scattering from Simulated Smoke Agglomerates,» *American Chemical Society*, vol. 4, n° 6, pp. 1321-1326, 1988.
- [91] M. I. & M. P. A. Mishchenko, «Peter Waterman and T-matrix methods.,» *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer,* vol. J123, pp. 2-7, 2013.
- [92] M. Mishchenko, L. Travis y A. Lacis, *Scattering, Absorption and Emission of Light by Small Particles*, New York: Cambridge, 2002.
- [93] M. Mischenko, J. Hovenier y L. Travis, *Light Scattering by Nonspherical Particles. Theory , Measurements and Applications.*, San Diego, California: Academic Press, 2000.
- [94] H. Moosmüller y C. Sorensen, «Small and large particle limits of single scattering albedo for homogeneous, spherical particles,» *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, vol. 204, pp. 250-255, 2018.
- [95] F. T.L., K. Ü.Ö y C. M.G., «Range of validity of the Rayleigh-Debye-Gans theory for optics of fractal aggregates,» *Applied Optics*, vol. 35, n° 33, pp. 6560-6567, 1996.
- [96] Fisher ME y B. RJ., « Theory of critical-point scattering and correlations. I. The Ising model.,» *Phys. Rev.*, vol. 156, n° 2, pp. 156-622, 1967.



- [97] B. BV y P. IC., «Optics of fractal clusters such as smoke.,» *Optica Acta*, vol. 33, nº 5, pp. 577-591, 1986.
- [98] Yon J, Rozé C, Girasoles T, Coppalle A y M. L., «Extension of RDG-FA for scattering prediction of aggregates of soot taking into account interactions of large monomers.,» *Part. Syst. Charact.*, vol. 25, nº 1, pp. 54-67, 2008.
- [99] M. H. A. W. G. M. S. J. C. E. H. J. D. P. O. T. W. D. Chakrabarty RK, «Light scattering and absorption by fractal-like carbonaceous chain aggregates: Comparisons of theories and experiments.,» *Appl. Opt.*, vol. 46, pp. 6990-7006, 2007.
- [100] P. V. Rysselberghe, «Remarks concerning the Clausius-Mossotti Law,» *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 36, nº 4, pp. 1152-1155, 1932.
- [101] A. Smith y R. Grainger, «Simplifying the calculation of light scattering properties for black carbon fractal aggregates,» *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 14, pp. 7825-7836, 2014.
- [102] G. Kelesidis, M. Kholghy, J. Zuercher, J. Robertz, M. Allemann, A. Duric y S. Pratsinis, «Light scattering from nanoparticle agglomerates,» *Powder Technology*, vol. 365, pp. 52-59, 2019.
- [103] M. Kahnert, «On the Discrepancy between Modeled and Measured Mass Absorption Cross Sections of Light Absorbing Carbon Aerosols,» *Aerosol Science and Technol*, vol. 44, nº 6, pp. 453-460, 2010.
- [104] K. Z. Markov y L. Preziosi, «Chapter 1: Elementary Micromechanics of Heterogenous Media,» de *Heterogeneous Media: Modelling and Simulation*, Boston, Birkhauser , 1999, p. 1-162.
- [105] V. Lucarini, K.-E. Peiponen, J. Saarinen y E. Vartiainen, *Kramers-Kronig Relations in Optical Materials Research*, Berlin: Springer, 2005.