



UNIVERSIDAD DE CASTILLA - LA MANCHA

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR
DE INGENIERÍA INDUSTRIAL**

CIUDAD REAL

TRABAJO FIN DE MÁSTER EN
INGENIERÍA INDUSTRIAL

N.º 21-4-325428

REVISIÓN DE MÉTODOS PARA EL CÁLCULO DE
LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DE AGLOMERADOS DE
HOLLÍN.



Autor/a:

SOFÍA GONZÁLEZ CORREA

Tutor/a:

MAGÍN LAPUERTA AMIGO

MARZO 2021

A Magín Lapuerta, mi director del proyecto, por su disponibilidad en cualquier momento y por su búsqueda de la perfección, que, a pesar de las horas invertidas, me ha permitido desarrollar mis habilidades y conocimientos.

A mis compañeros más cercanos del Máster y de la Escuela, por su colaboración y por las experiencias únicas que hemos compartido.

A mis amigos, todos y cada uno de ellos, que me ayudan a encontrar los momentos de descanso y diversión, tan necesarios para enfrentar mejor el día a día.

A mi familia y a mis padres, Armando y María José, mis dos pilares base que constantemente me apoyan, motivan y orientan en mis decisiones. Gracias por inculcarme los valores que defiendo actualmente.

A Gabriel, por su confianza, su comprensión y por hacerme reír cada día.

¡Muchas gracias!

*“En la vida siempre buscamos agradecimientos,
de personas que normalmente nos han ayudado,
mucho más de lo que nosotros podríamos haber imaginado,
cegados por creer que debemos admirarnos.*

*Es un error común negar el reconocimiento,
a personas que valen mucho más que nosotros por dentro,
y es que no cuesta nada darle nuestro agradecimiento,
a alguien que tanto nos ha dado sin lamento.”*

Anónimo.



ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS.....	V
ÍNDICE DE TABLAS.....	VII
NOMENCLATURA.....	IX
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Justificación.....	1
1.2 Objetivos	2
1.3 Antecedentes	2
1.4 Viabilidad.....	3
1.5 Estructura	3
2. CARACTERÍSTICAS DE LAS PARTÍCULAS Y AGLOMERADOS DE HOLLÍN.....	5
2.1 Introducción	5
2.2 Propiedades morfológicas	5
2.2.1 Radio máximo y fracción volumétrica	5
2.2.2 Momento de inercia de una esfera.....	9
2.2.3 Anisotropía.....	13
2.3 Propiedades hidrodinámicas.....	14
2.3.1 Radio hidrodinámico	14
2.3.2 Coeficiente de difusión.....	20
2.4 Propiedades ópticas.....	20
2.4.1 Eficiencias, secciones ópticas y secciones específicas.....	20
2.4.2 Constante dieléctrica	22
2.4.2.1 Concepto.....	22
2.4.2.2 Modelo de dispersión	23
2.4.2.3 Modelo de Clausius-Mossoti.....	27
2.4.3 Índice de refracción complejo	27
2.4.3.1 Concepto.....	27
2.4.3.2 Cálculo a través de correlaciones	28
2.4.3.3 Brecha óptica.....	29
2.4.3.4 Revisión bibliográfica	33
2.4.4 Interrelación entre el índice de refracción y la constante dieléctrica	37
2.4.5 Regímenes de Rayleigh y de Mie.....	38



2.5	Métodos de determinar las propiedades ópticas de aglomerados	42
2.5.1	Revisión de los métodos de cálculo de las propiedades ópticas	42
2.5.2	Aproximación de Rayleigh-Debye-Gans.....	44
2.5.3	Modelos de Medio Efectivo.....	47
3.	COMPARACIÓN DE LAS ECUACIONES EMPLEADAS PARA ESTIMAR LA EFICIENCIA DE ABSORCIÓN.....	51
3.1	Introducción.....	51
3.2	Evaluación de las ecuaciones aplicables en el régimen de Rayleigh.....	52
3.2.1	Comparación de las ecuaciones de la eficiencia de dispersión.....	52
3.2.2	Comparación de las ecuaciones de la eficiencia de absorción.....	53
3.3	Implicaciones para aglomerados de partículas de hollín	58
3.4	Efecto del índice de refracción	60
4.	MODIFICACIONES EN LA INTERFAZ DE OPTIPAR.....	63
4.1	Introducción.....	63
4.2	Diagrama de flujo de la interfaz	63
4.3	Mejoras en los métodos de cálculo respecto de las versiones anteriores.....	65
4.4	Mejoras en la interfaz respecto a las versiones anteriores	66
5.	RESULTADOS.....	67
5.1	Introducción.....	67
5.2	Resultados aplicando Rayleigh-Debye-Gans.....	67
5.2.1	Extensión de los resultados de eficiencia a secciones ópticas	67
5.2.2	Efecto del índice de refracción	69
5.3	Resultados aplicando Medio Efectivo	70
5.3.1	Efecto del radio máximo y la fracción volumétrica.....	70
5.3.2	Efecto de la regla de mezcla	71
6.	CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS.....	75
6.1	Conclusiones.....	75
6.2	Trabajos futuros	76
7.	BIBLIOGRAFÍA.....	79
ANEXO I. DISTRIBUCIÓN LOG-NORMAL, PROBABILIDAD DE EXCEDER EL MÁXIMO DIÁMETRO ADMISIBLE Y ERROR RESPECTO A LA SOLUCIÓN DE MIE		87
ANEXO II. MANUAL DEL USUARIO DEL OPTIPAR.....		89
AII.1	Introducción al programa	89
AII.2	Pantalla inicial.....	90
AII.3	Selección de la fuente de luz y del material	90
AII.3.1	Selección de la fuente de luz.....	90



AII.3.2 Selección del material	91
AII.3.2.1. Hielo y agua.....	93
AII.3.2.2. Hollín	93
AII.3.2.3. Grafito.....	94
AII.3.2.4. Diamante.....	95
AII.4 Estudio de propiedades de aerosoles y de mantos	96
AII.4.1. Hollín	97
AII.4.2. Hielo	104





ÍNDICE DE FIGURAS

2. CARACTERÍSTICAS DE LAS PARTÍCULAS Y AGLOMERADOS DE HOLLÍN

Figura 2.1. Comparación de $r_{m\acute{a}x}$ con las dos expresiones mostradas.	6
Figura 2.2. Comparación de $r_{m\acute{a}x}$ con las dos expresiones mostradas en escala logarítmica.	7
Figura 2.3. Error absoluto de la diferencia entre métodos para cada D_f	7
Figura 2.4. Comparación de la fracción volumétrica obtenida de forma exacta y aproximada.	8
Figura 2.5. Representación gráfica del cálculo del momento de inercia de una esfera respecto uno de sus ejes, en este caso z.	9
Figura 2.6. Representación gráfica del cálculo del momento de inercia de una esfera respecto uno de sus ejes, en este caso y.	11
Figura 2.7. Representación gráfica del cálculo del momento de inercia de una esfera respecto uno de sus ejes, en este caso x.	11
Figura 2.8. Representación gráfica del cálculo del momento de inercia de una esfera respecto a su centro de masas.	12
Figura 2.9. Aglomerado y aproximación por silueta y una elipse equivalente.	13
Figura 2.10. Ejemplos para distintas siluetas con valores de anisotropía determinados con la expresión según Medalia.	14
Figura 2.11. Módulo de la velocidad en función del radio medido desde el centro de masas, basado en Chopard et al. [18].	15
Figura 2.12. Dependencia de los radios rh , $r\beta$ y rg con el número de partículas en coordenadas logarítmicas, basado en Chopard et al. [18].	15
Figura 2.13. Dependencia del radio hidrodinámico y del radio de giro sobre el número de partículas primarias, basado en Harshe et al. [34].	16
Figura 2.14. Dependencia del cociente entre el radio hidrodinámico y de giro como una función de Dfh y el número de partículas primarias, basado en Harshe et al. [34].	17
Figura 2.15. Comparación de los diversos métodos para obtener la relación rhr_g	19
Figura 2.16. Esquema de la similitud entre el modelo mecánico y el modelo atómico.	23
Figura 2.17. Esquema del comportamiento de las bandas de energía en función de la separación interatómica.	29
Figura 2.18. Eficiencia de absorción para partículas de varios tamaños en función de la longitud de onda.	31
Figura 2.19. Diagrama de Tauc con un valor de radiación constante.	31
Figura 2.20. Diagrama de Tauc para el espectro solar.	32



Figura 2.21. Brecha energética del hollín en función de la distancia a la llama y de su composición 33

Figura 2.22. Particularización del esquema del comportamiento de las bandas de energía para el hollín maduro. 33

Figura 2.23. Revisión bibliográfica del índice de refracción completa donde las líneas continuas y los cuadrados hacen referencia a la parte real del índice de refracción y las líneas a trazos y los rombos con la parte imaginaria. 34

Figura 2.24. 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. 35

Figura 2.25. Esquema de la tendencia de la grafitización y de un cierto grado de compactación. 36

Figura 2.26. Valores de la parte real e imaginaria del índice de refracción a 532 nm. 36

Figura 2.27. Comparación del índice de refracción del hollín y del grafito 37

Figura 2.28. Comparación de los valores del índice de refracción y la constante dieléctrica empleando el modelo de dispersión con los parámetros de Lien & Tien. 38

Figura 2.29. Regímenes de dispersión relacionados con el tamaño de la partícula y de la longitud de onda basada en [42]. 39

Figura 2.30. Representación de la onda electromagnética donde E indica el campo eléctrico y M el campo magnético. 40

Figura 2.31. Representación de la distribución angular en coordenadas polares de la dispersión de luz en 2D de una esfera de pequeño tamaño comparada con la longitud de onda incidente. 41

Figura 2.32. Esquema de la dispersión de Rayleigh y de Mie. 42

Figura 2.33. Clasificación de los métodos de cálculo de las propiedades ópticas. 44

Figura 2.34. Esquema del comportamiento de la dispersión múltiple donde las flechas de trazo continuo indican la dispersión de luz directa cada partícula y las de trazo discontinuo la dispersión entre partículas vecinas. 44

Figura 2.35. Esquema de los factores de corrección de la dispersión. 45

Figura 2.36. Esquema de los pasos a seguir para obtener el índice de refracción efectivo en función del modelo de ME. 48

3. COMPARACIÓN DE LAS ECUACIONES EMPLEADAS PARA ESTIMAR LA EFICIENCIA DE ABSORCIÓN

Figura 3.1. Comportamiento de las eficiencias de absorción y dispersión en función del tamaño de partículas primarias. 51

Figura 3.2. Comparación de las eficiencias de dispersión de Mie, Rayleigh y Penndorf para las longitudes de onda de 320 nm (a), 405 nm (b), 450 nm (c) y 532 nm (d). 53

Figura 3.3. Comparación de las eficiencias de absorción de Mie, Rayleigh (Ray.), Bohren & Huffman (B&H), Bohren & Huffman simplificada (B&Hs.) y Dobbins & Megaridis (D&M) para las



longitudes de onda de 320 nm (a), 450 nm (b), 532 nm (c) y 630 nm (d) y empleando el índice de refracción de Yon et al.57

Figura 3.4. Diámetro máximo de las partículas primarias para obtener las eficiencias de absorción con errores menores del 1% respecto a la solución de Mie, en función de la longitud de onda (nm) para las cuatro expresiones de eficiencias empleando el índice de refracción de Yon et al.58

Figura 3.5. Distribución log-normal de tamaños de partículas primarias de un aglomerado de hollín.....59

Figura 3.6. Probabilidad de que el diámetro de las partículas primarias sea mayor que el diámetro máximo admisible para cada una de las expresiones de la eficiencia de absorción en función de la longitud de onda y empleando el índice de refracción de Yon et al.59

Figura 3.7. Error integrado (respecto a la solución de Mie) en el cálculo de la eficiencia de absorción del conjunto de partículas primarias con la distribución de partículas primarias mostrada en la Figura 3.5 y empleando el índice de refracción de Yon et al.....60

Figura 3.8. Probabilidad de que el diámetro de las partículas primarias sea mayor que el diámetro máximo admisible para cada una de las expresiones de la eficiencia de absorción en función de la longitud de onda. Comparación de los resultados en función de diferentes índices de refracción empleados.61

Figura 3.9. Error integrado (respecto a la solución de Mie) en el cálculo de la eficiencia de absorción del conjunto de partículas primarias con la distribución de partículas primarias. Comparación de los resultados en función de diferentes índices de refracción empleados.62

4. MODIFICACIONES EN LA INTERFAZ DE OPTIPAR

Figura 4.1. Esquema del diagrama de flujo de la relación entre las pantallas de la interfaz.....63

Figura 4.2. Segunda pantalla de la elección de la fuente de luz.....64

Figura 4.3. Segunda pantalla de la elección del material64

Figura 4.4. Tercera pantalla de la interfaz que permite el análisis y el estudio de las propiedades del material escogido65

5. RESULTADOS

Figura 5.1. Esquema de la organización de los resultados mostrados.....67

Figura 5.2 Estudio paramétrico en función de la longitud de onda (nm)68

Figura 5.3. Estudio paramétrico en función del número de partículas primarias.....68

Figura 5.4. Eficiencias obtenidas empleando los diferentes índices de refracción (se ha reducido el rango de longitud de onda de 300 a 500 nm con el fin de visualizar mejor las diferencias)69

Figura 5.5. Albedo de dispersión empleando los diferentes índices de refracción aplicando el factor de corrección de M&M para la dispersión.70



Figura 5.6. Albedo de dispersión en función del número de partículas primarias y de la dimensión fractal empleando la f_v y el $rm_{\acute{a}x}$ de las expresiones geométricas y aproximadas. 71

Figura 5.7. Albedo de dispersión (a 550 nm) en función del número de partículas primarias y de la dimensión fractal empleando el modelo de Lorentz-Lorenz (LL), Maxwell-Garnett (MG), Bruggemann (B), Lakhtakia-Vikram (LV), Lumme-Rahola (LR) con ν nulo y 2 y el promedio potencial (PP) siendo el parámetro a la unidad, respectivamente..... 72

Figura 5.8. Estudio paramétrico del parámetro ν de la expresión de Lumme & Rahola donde el marcador “X” son los valores para cada dimensión fractal empleando la expresión de Bruggemann. 73

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Resultados de la comparación de los métodos de obtención de $rm_{\acute{a}x}$ 7

Tabla 2.2. Valores de la relación rhr_g obtenidos por Chopard et al. y Lattuada. 18

Tabla 2.3. Constantes del modelo de dispersión empleadas por diversos autores para el hollín..... 26

Tabla 2.4. Constantes del modelo de dispersión empleadas para el grafito. 27



NOMENCLATURA

ACRÓNIMOS

B	Bruggemann
B&H	Bohren & Huffman
C&C	Chang & Charalampopoulos
CETAM	Centro de Tecnologías Ambientales
DDA	Discrete Dipole Approximation
DRI	Desert Research Institute
D&M	Dobbins & Megaridis
D&S	Dazell & Sarofim
GCM	Grupo de Combustibles y Motores
GMM	Generalización de la Teoría de Mie
HC	Hidrocarburos
H&V	Habib & Vervisch
K&F	Köylü & Faeth
L&T	Lee & Tien
LL	Lorentz-Lorenz
LR	Lumme-Rahola
LV	Lakhtakia-Vikram
ME	Medio Efectivo
MG	Maxwell-Garnett
OBG	Optical Band Gap
PVS	Polder-Van Santen
RDG	Rayleigh-Debye-Gans
STM	Método de Superposición T-matrix
S&C	Stagg & Charalampopoulos
UCLM	Universidad de Castilla-La Mancha
USA	United States of America
UTFSM	Universidad Técnica Federico Santa María de Chile



SÍMBOLOS

a	Exponente que indica la potencia de la interpolación
A	Sección perpendicular de la partícula (nm^2)
A_{abs}	Área de absorción (nm^2)
A_{abs}	Área de dispersión (nm^2)
D	Coefficiente de difusión (m^2/s)
D_f	Dimensión fractal
$d_{m\acute{a}x}$	Diámetro de la esfera que circunscribe al conjunto aglomerado-medio (nm)
d_p	Diámetro de la partícula (nm)
d_{p0}	Diámetro de la partícula primaria (nm)
d_v	Diámetro del volumen equivalente (nm)
\vec{E}	Campo eléctrico (V)
E_0	Energía incidente (W/m^2)
E_{abs}	Energía absorbida (W/m^2)
E_c	Energía de la banda de conducción (eV)
$E_{espectro}$	Intensidad lumínica del espectro solar ($\text{W}/\text{m}^2\text{nm}$)
E_g	Energía del gap (eV)
E_{sca}	Energía dispersada (W/m^2)
E_v	Energía de la banda de valencia (eV)
e^-	Número de electrones
f_v	Fracción volumétrica
f_v	Fracción volumétrica de la fase n de la mezcla
g	Coefficiente de amortiguación
G	Centro de masas de la esfera
G_{abs}	Factor corrector de la absorción de RDG
G_{sca}	Factor corrector de la dispersión total de RDG
$G_{sca_{vv}}$	Factor corrector de la dispersión diferencial de RDG
h	Constante de Planck ($\text{J} \cdot \text{s}$)
i	Parte imaginaria del número complejo
i_n	Distancia del centro de la partícula primaria al centro de gravedad (nm)
I_g	Momento de inercia de un aglomerado con respecto a su centro de masas ($\text{kg}\cdot\text{m}^2$)
I_x	Momento de inercia respecto del eje x ($\text{kg}\cdot\text{m}^2$)
I_y	Momento de inercia respecto del eje y ($\text{kg}\cdot\text{m}^2$)
I_z	Momento de inercia respecto del eje z ($\text{kg}\cdot\text{m}^2$)
J	Flujo difusivo ($\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$)
k	Parte imaginaria del índice de refracción



k	Inversa de la permeabilidad
k_B	Constante de Boltzmann (J/K)
k_f	Prefactor
m	Índice de refracción complejo
MAC	Mass absorption cross-section (m^2/g)
m_e	Masa del electrón (kg)
MEC	Mass extinction cross-section (m^2/g)
m_{ef}	Índice de refracción efectivo
m_i	Masa de la partícula primaria i
m_h	Índice de refracción del hollín
m_m	Parte del índice de refracción del medio que rodea al aglomerado
m_p	Masa del aglomerado (kg)
m_{p0}	Masa de la partícula primaria (kg)
MSC	Mass scattering cross-section (m^2/g)
n	Parte real del índice de refracción
n_c	Número de electrones libres
n_{p0}	Número de partículas primarias
Q_{abs}	Eficiencia de absorción
Q_{ext}	Eficiencia de extinción
Q_{sca}	Eficiencia de dispersión
$Q_{sca_{vv}}$	Eficiencia de dispersión diferencial
r_g	Radio de giro (nm)
r_{g_x}	Radio de giro sobre el eje x (nm)
r_{g_y}	Radio de giro sobre el eje y (nm)
r_{g_z}	Radio de giro sobre el eje z (nm)
r_h	Radio hidrodinámico (nm)
$r_{máx}$	Radio de la esfera que circunscribe al conjunto aglomerado-medio (nm)
r_{p0}	Radio de las partículas primarias (nm)
r_β	Radio de inflexión de la velocidad que pasa a través de la partícula (nm)
T	Temperatura absoluta (K)
U	Velocidad media del fluido (m/s)
x	Posición de la partícula en el flujo (m)
w_{res}	Frecuencia de resonancia
α	Diámetro adimensional de la partícula
ε	Constante dieléctrica
ε_0	Permitividad eléctrica del vacío
ε_{real}	Parte real de la constante dieléctrica



ε_{imag}	Parte imaginaria de la constante dieléctrica
η	Viscosidad del medio fluido (kg/m · s)
θ	Anisotropía
λ	Longitud de onda de la radiación incidente (nm)
μ	Media de la distribución normal
ν	Frecuencia del fotón de luz (eV)
ν	Parámetro de ajuste de la regla de mezcla de Lumme & Rahola
ρ_0	Inversa del volumen de la partícula
ρ_h	Densidad del hollín (kg/m ³)
ϕ	Concentración de sustancia (mol/m ³)



1. INTRODUCCIÓN

1.1 Justificación

Las partículas emitidas a la atmósfera en los procesos de combustión son una de las causas principales que contribuyen al cambio climático. Esto se debe a que afectan en gran medida al clima local de una región y de forma global al planeta, ya que modifican el balance radiativo de la atmósfera. De igual forma, aparte de afectar al medio ambiente, también provocan problemas respiratorios y alteran las propiedades de las superficies sobre las que se depositan. El principal componente de las partículas es el hollín, sustancia carbonosa de tipo grafitico que presenta un mayor grado de irregularidad interna que el grafito.

Las partículas de hollín son uno de los aerosoles más absorbentes, y, por tanto, contribuyen al calentamiento de la atmósfera y reducen la radiación que llega a la superficie terrestre. La cuantificación de estos efectos no es trivial, dado que las propiedades ópticas y radiativas de los aglomerados de hollín, formados por partículas primarias de formas aproximadamente esféricas agrupadas de diversa forma, dependen de su composición, tamaño y forma, así como de las condiciones de combustión en el foco de emisión. Aquellas partículas de mayor tamaño y más compactas presentan mayores eficiencias de dispersión, lo que genera un enfriamiento del ambiente. En cambio, las partículas pequeñas e irregulares absorben más luz, por lo que presentan un efecto de calentamiento más elevado.

Además de la morfología de los aglomerados, también es necesario tener en cuenta el tiempo de residencia atmosférica de estas partículas, ya que las más pequeñas se encuentran más tiempo suspendidas en la atmósfera. Por lo tanto, el impacto ambiental de los aglomerados no sólo depende de las propiedades ópticas sino también de los mecanismos de movimiento de los aglomerados y de las propiedades hidrodinámicas, y, por tanto, del tiempo que tardan en depositarse o sedimentarse sobre una superficie.

Para poder cuantificar las propiedades ópticas se han realizado observaciones experimentales y modelos matemáticos, aunque la realización de las primeras conlleva varias dificultades. En primer lugar, los aerosoles siempre existen en la atmósfera como mezclas de varios tipos y es complicado identificar y distinguir el hollín puro de los otros componentes. Por otro lado, los instrumentos de medida y de recogida de las muestras afectan a la forma en la que se encuentran en la atmósfera, ya que el propio proceso de muestreo puede modificar la estructura y/o la geometría de los aerosoles. Por último, las observaciones experimentales pueden ser llevadas únicamente en unas condiciones o longitudes de onda muy restrictivas y difícilmente pueden proporcionar valores de las propiedades ópticas para todo el espectro solar [45]. Por todo esto, el modelado matemático y computacional es importante para simular y obtener las propiedades ópticas de los aglomerados de hollín.

Existen diversos programas para la obtención computacional de estas propiedades. Sin embargo, la interfaz de usuario desarrollada en el Grupo de Combustibles y Motores (GCM), denominada OptiPar (Cálculo de las propiedades Ópticas de las Partículas) se diferencia de otros programas en que se fundamenta en el modelado geométrico de las partículas a la hora de obtener las propiedades ópticas finales. El tener en cuenta la morfología de las partículas aumenta la precisión de los resultados finales, ya que se permite introducir más parámetros para caracterizar a los aglomerados.

Además, cabe destacar que el programa OptiPar está orientado a la investigación, dado que se encuentra abierto para su empleo y es más versátil que otros programas, debido a que permite comparar los métodos de cálculo y que el usuario pueda escoger el que sea más apropiado para su aplicación.



1. Introducción

Por consiguiente, en este trabajo se realiza una revisión de los métodos de cálculo de las propiedades ópticas para conseguir resultados más ajustados y una mejora del software desarrollado, al igual que se introducen las propiedades hidrodinámicas sobre las que se profundizará en un futuro próximo para obtener resultados más completos sobre el impacto medioambiental de las partículas en suspensión y una vez depositadas sobre superficies.

El trabajo realizado puede ser útil para desarrollar modelos de dispersión atmosférica, así como estrategias de control de estos contaminantes al igual que proporcionar una guía para el diseño de los dispositivos o materiales que actúan como trampas o filtros para evitar que las partículas se desprendan a la atmósfera.

1.2 Objetivos

Los objetivos del proyecto son:

- El principal propósito de este proyecto se centra en realizar una revisión y proponer métodos de cálculo de las propiedades ópticas e hidrodinámicas, así como de los parámetros que intervienen en el cálculo, basándose en la geometría de los aglomerados de hollín teniendo en cuenta su carácter fractal.
- Otro objetivo consiste en realizar una comparación entre los diversos métodos evaluados para determinar el método más apropiado para cada aplicación.
- Igualmente, se plantea implementar los métodos propuestos y revisados en el programa OptiPar para facilitar al usuario la comparación de dichos métodos.
- Además, se propone actualizar la interfaz y optimizar el programa para conseguir un mayor dinamismo y una mayor robustez.

1.3 Antecedentes

Los antecedentes a este trabajo se dividen en dos ramas: los relacionados con la morfología y la geometría de los aglomerados de hollín y, por otro lado, la determinación de sus propiedades ópticas.

Antecedentes morfológicos:

- *Caracterización morfológica de partículas diésel*, 2006. Tesis realizada por Francisco Javier Martos Ramos [62].
- *Desarrollo de una interfaz de usuario para la determinación de la dimensión fractal de aglomerados*, 2014. Trabajo Fin de Grado realizado por Enrique Viera Luis [97].
- *Modelado del número de coordinación de aglomerados tridimensionales y aplicación al análisis fractal*, 2018. Trabajo Fin de Grado realizado por Gonzalo Moya Plaza [72].
- *Modelado geométrico para el análisis fractal de aglomerados de hollín emitidos en procesos de combustión*, 2019. Tesis realizada por Juan José Expósito González [27].

Antecedentes ópticos:



1. Introducción

- *Modelado de las propiedades ópticas de distintos aerosoles atmosféricos*, 2017. Trabajo Fin de Grado realizado por Joaquín Díaz Lozano [24].
- *Modelado de la reflectancia de superficies nevadas contaminadas con partículas de hollín*, 2018. Trabajo Fin de Máster realizado por Sara Rubio Moreno [80].
- *Modelado del efecto de la distribución de tamaños de partículas sobre el oscurecimiento de superficies nevadas*, 2019. Trabajo Fin de Grado realizado por Sofía González Correa [33].

No existen antecedentes hidrodinámicos previos a este trabajo.

1.4 Viabilidad

Este trabajo se enmarca en el proyecto RAD-SOOT (Ref: PID2019-109767RB-I00), “*Propiedades radiativas del hollín procedente de aviones, automóviles y calderas: implicaciones medioambientales.*” financiado por el Plan Estatal de Investigación Científica y Técnica y de Innovación 2017-2020, programa Retos de la Sociedad.

Además, cabe destacar las colaboraciones realizadas con Hans Moosmüller, investigador del Desert Research Institute (DRI), Nevada, USA, con Reza Kholghy, profesor del Energy Particle Technology Laboratory de la Universidad de Carleton, Canadá y con Francisco Cereceda, profesor del Centro de Tecnologías Ambientales (CETAM) de la Universidad Técnica Federico Santa María de Chile (UTFSM).

1.5 Estructura

El presente trabajo se compone de siete capítulos y dos anexos:

- El primer capítulo sirve para contextualizar el trabajo, así como para mostrar la motivación y poner en contexto al lector.
- En el segundo capítulo se introduce al lector en las propiedades de las partículas y aglomerados que deben conocerse de tipo morfológico, hidrodinámico y óptico. Igualmente, se hace una revisión bibliográfica acerca de los métodos existentes para determinar las propiedades ópticas de los aglomerados.
- El tercer capítulo describe las expresiones empleadas para determinar las eficiencias de absorción y de dispersión para el régimen de Rayleigh, realizando una comparación entre ellas y aplicándose al caso de los aglomerados de hollín.
- En el cuarto capítulo se detallan las modificaciones y actualizaciones realizadas en la interfaz de usuario OptiPar.
- El quinto capítulo sirve para mostrar los resultados obtenidos de realizar e incorporar las modificaciones y métodos antes descritos en el programa.
- El sexto capítulo recoge una serie de conclusiones y trabajos futuros derivados de este proyecto.



1. Introducción

- El séptimo contiene las referencias bibliográficas empleadas.
- Los anexos muestran la forma de obtener la distribución log-normal obtenida en el capítulo 3, el manual de usuario de la interfaz gráfica de OptiPar y el código empleado para su programación. Debido a la extensión del tercer anexo, éste sólo se encuentra disponible en la versión digital del proyecto.



2. CARACTERÍSTICAS DE LAS PARTÍCULAS Y AGLOMERADOS DE HOLLÍN

2.1 Introducción

Tal y como se ha explicado en el apartado 1.1, para analizar el impacto climático es necesario conocer las propiedades ópticas al igual que las hidrodinámicas de las partículas en suspensión, las cuales dependen de la morfología.

Para determinar la morfología del aglomerado se analiza tridimensionalmente por medio de su tamaño característico (cuantificado por su radio de giro, el tamaño de las partículas primarias que lo componen y su dimensión fractal). Estas variables se relacionan entre sí mediante la denominada ley de potencias. No obstante, habitualmente no hay más remedio que caracterizar al aglomerado mediante su proyección, para lo cual se hace uso del exponente de solape, con el fin de predecir la forma del aglomerado en su conjunto incluyendo las partes ocultas del plano visual y que no observables en la imagen proyectada. Además, se ha introducido el concepto de anisotropía dada su influencia en los mecanismos de transporte de los aglomerados.

Para estudiar la dinámica de sedimentación y transporte de los aglomerados es necesario tener en cuenta sus interacciones con el fluido en el que se encuentran, y, por tanto, las propiedades hidrodinámicas de los aglomerados fractales. Por este motivo, se introduce el radio hidrodinámico, parámetro que se debe estimar y que depende de la morfología del aglomerado, ya que el radio de giro no proporciona suficiente información a la hora de determinar el movimiento de los aglomerados. También se expresa la relación inversa existente entre el radio hidrodinámico y el coeficiente de difusión de las partículas en el medio. Sin embargo, el modelado del movimiento de los aglomerados no se aborda en este trabajo dejando estos parámetros preparados para futuros trabajos de modelado en este ámbito.

En cuanto al comportamiento óptico de las partículas, en los trabajos citados en el apartado de los Antecedentes (1.3) ya se introdujeron los parámetros que caracterizan dicho comportamiento. En este proyecto se definen nuevas características ópticas de los aglomerados y se actualiza la forma de obtener el índice de refracción tras la incorporación de nuevos métodos y la comparación de los valores recogidos por diversos autores. De la misma forma, se realiza una revisión de los métodos de cálculo de las propiedades ópticas, profundizando en los métodos basados en la aproximación de Rayleigh-Debye-Gans (RDB) y en la Teoría de Medio Efectivo (ME).

2.2 Propiedades morfológicas

2.2.1 Radio máximo y fracción volumétrica

La fracción volumétrica de un aglomerado se puede definir como el cociente entre el volumen de las partículas primarias y el volumen de la esfera que lo circunscribe, esto es, el espacio que ocupa el aglomerado respecto del total.

$$f_v = \frac{n_{p0} \frac{4}{3} \pi r_{p0}^3}{\frac{4}{3} \pi r_{m\acute{a}x}^3} = \frac{n_{p0} r_{p0}^3}{r_{m\acute{a}x}^3} \quad (2.1)$$



2. Características de las partículas y aglomerados

En consecuencia, es necesario conocer el radio máximo de la esfera que engloba el aglomerado. Para ello, en el trabajo realizado por Rubio [80] se muestra una correlación para la obtención de dicho radio máximo a través de las expresiones de dicho radio para dimensión fractal de uno, dos y tres, asemejándose las estructuras a una cadena lineal, un plano con disposición hexagonal compacta y un cuboetaedro, respectivamente. A este método se le denomina a partir de aquí, método geométrico, por su consistencia con el método de análisis fractal desarrollado en el GCM, el cual se considera un método puramente geométrico [62] [97].

$$\begin{aligned} \ln(r_{m\acute{a}x}) = & \left(\frac{\ln(r_{D_{f=1}}) - 2\ln(r_{D_{f=2}}) + \ln(r_{D_{f=3}})}{2} \right) D_f^2 \\ & + \left(\frac{-5\ln(r_{D_{f=1}}) + 8\ln(r_{D_{f=2}}) - 3\ln(r_{D_{f=3}})}{2} \right) D_f \\ & + (3\ln(r_{D_{f=1}}) - 3\ln(r_{D_{f=2}}) + \ln(r_{D_{f=3}})) \end{aligned} \quad (2.2)$$

No obstante, tras realizar una revisión bibliográfica [32] [74] [96], se ha encontrado una relación en la que el radio máximo sólo depende del radio de giro y de la dimensión fractal. A diferencia del anterior, este método no es totalmente consistente con la geometría del aglomerado (compuesto por esferas) y, por tanto, puede considerarse como un método aproximado.

$$r_{m\acute{a}x} = r_g \sqrt{\frac{2 + D_f}{D_f}} \quad (2.3)$$

Por lo tanto, se calcula el radio máximo ($r_{m\acute{a}x}$) empleando las expresiones (2.2) y (2.3) y se compara para diferentes números de partículas primarias (13, 100 y 1000) con un radio de partículas primarias de 15 nm.

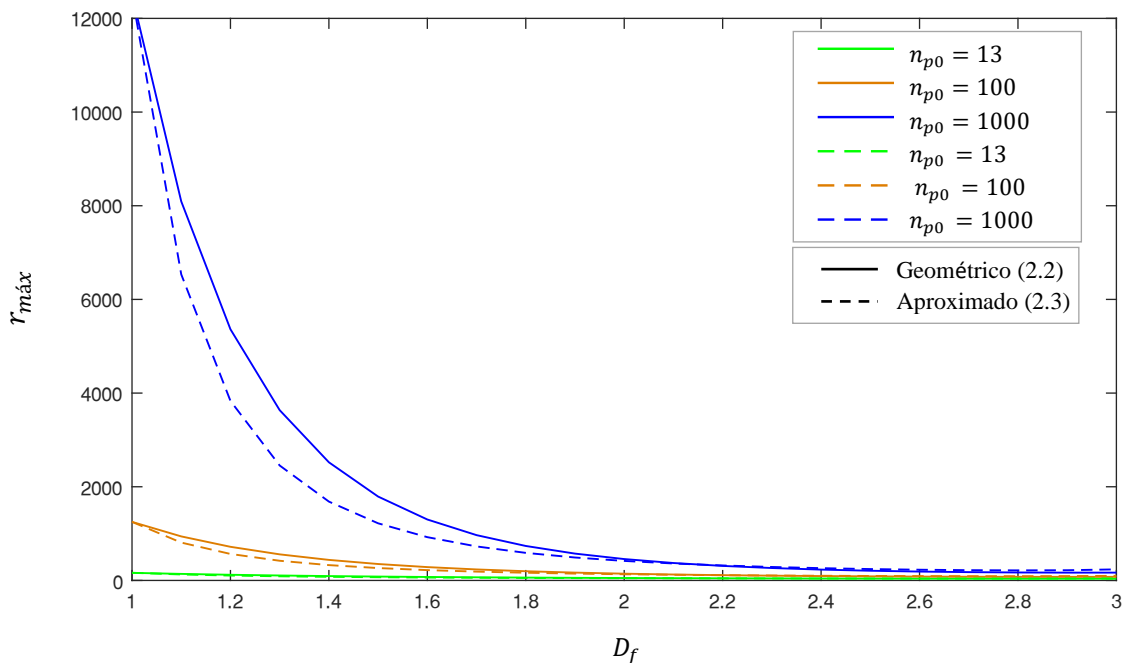


Figura 2.1. Comparación de $r_{m\acute{a}x}$ con las dos expresiones mostradas.



2. Características de las partículas y aglomerados

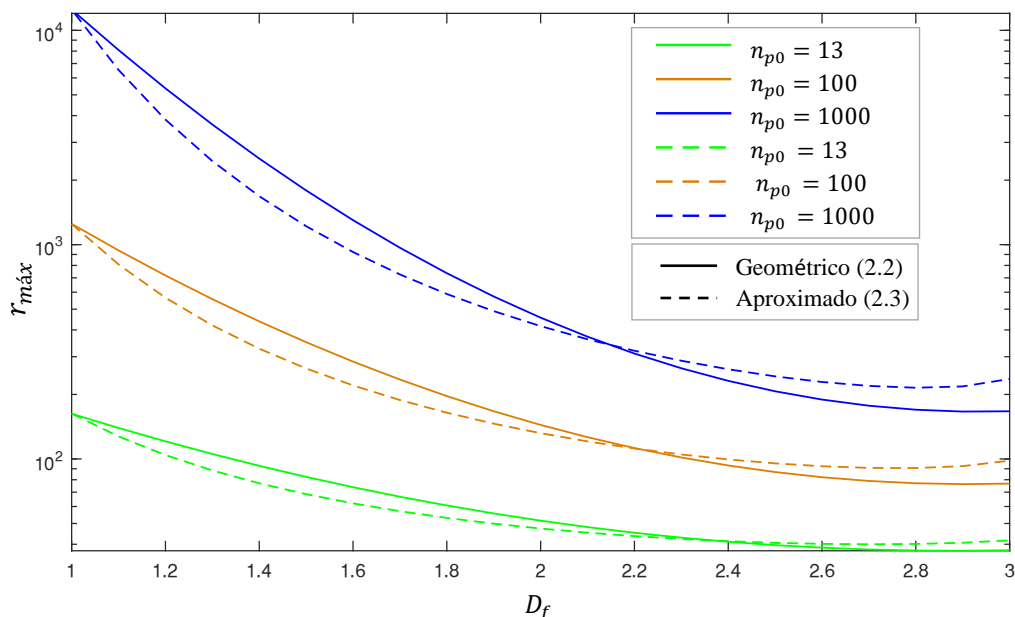


Figura 2.2. Comparación de $r_{m\acute{a}x}$ con las dos expresiones mostradas en escala logarítmica.

Si se evalúa la Figura 2.1 se observa que ambas curvas tienen la misma tendencia, y, a simple vista, los valores para D_f uno, dos y tres coinciden. No obstante, si se analizan en detalle estos valores en la Tabla 2.1 o se observa la gráfica en escala logarítmica (Figura 2.2), se percibe que, conforme se tiende a considerar el cuboctaedro como una esfera, las diferencias entre los modelos son mayores, mientras que para cadenas rectilíneas ($D_f = 1$) los errores son casi nulos. De igual forma, se aprecia que, para valores con $D_f = 3$, el error aumenta a medida que se incrementa el n_{p0} en el aglomerado.

Tabla 2.1. Resultados de la comparación de los métodos de obtención de $r_{m\acute{a}x}$.

	Geométrico [80]			Aproximado [32]			
	n_{p0}	13	100	1000	13	100	1000
D_f	1	162.50	1250	12500	162.88	1250.05	12500.01
	2	51.54	144.16	456.38	47.36	131.91	416.72
	3	37.50	76.74	166.92	41.72	98.17	236.23

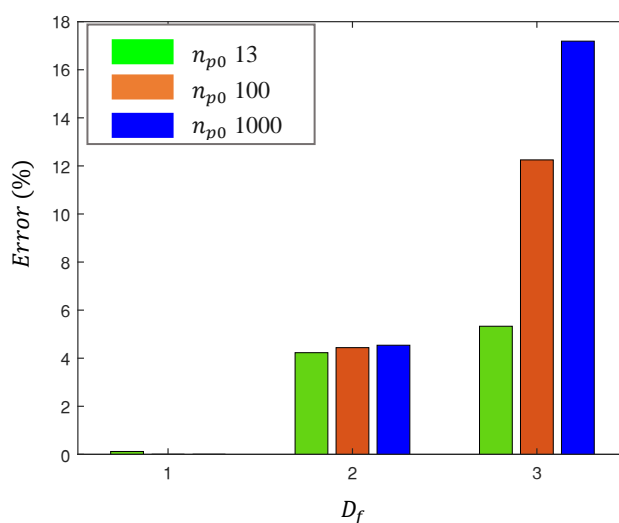


Figura 2.3. Error absoluto de la diferencia entre métodos para cada D_f .



2. Características de las partículas y aglomerados

Tras realizar este análisis, se decide mantener la ecuación programada en el programa OptiPar, dado que es más consistente con el cuboctaedro (figura de referencia para $D_f = 3$). No obstante, cabe destacar que este planteamiento no es el más empleado en la bibliografía.

Una vez obtenido el radio de la esfera que circunscribe al aglomerado, se puede calcular la fracción volumétrica empleando la expresión (2.1) si se opta por el método geométrico sustituyendo el radio máximo según la correlación (2.2). En el caso de aplicar el método aproximado, la fracción volumétrica se determina como una relación matemática formada por la definición de fracción volumétrica y la ley de potencias (expresión (2.4)).

$$f_v = n_{p0}^{1-3/D_f} k_f^{3/D_f} \left(\frac{d_g}{d_{m\acute{a}x}} \right)^3 \quad (2.4)$$

No obstante, esta expresión es simplificada a la expresión (2.5).

$$f_v \approx n_{p0}^{1-3/D_f} \quad (2.5)$$

En la Figura 2.4 se representa la fracción volumétrica obtenida con el método geométrico (expresión (2.1)) y con la aproximación de la expresión (2.4). Tal y como se esperaba, se observa que la expresión simplificada no se ajusta a los valores reales de fracción volumétrica para dimensiones fractales distintas a la unidad, ya que, por ejemplo, en el caso de D_f igual a 3, la aproximación da valores de f_v unidad, lo que quiere decir que se considera que la esfera que circunscribe al aglomerado está formada íntegramente por éste. Sin embargo, la cuboctaedro no es compacto, por lo que la fracción volumétrica es menor que la unidad.

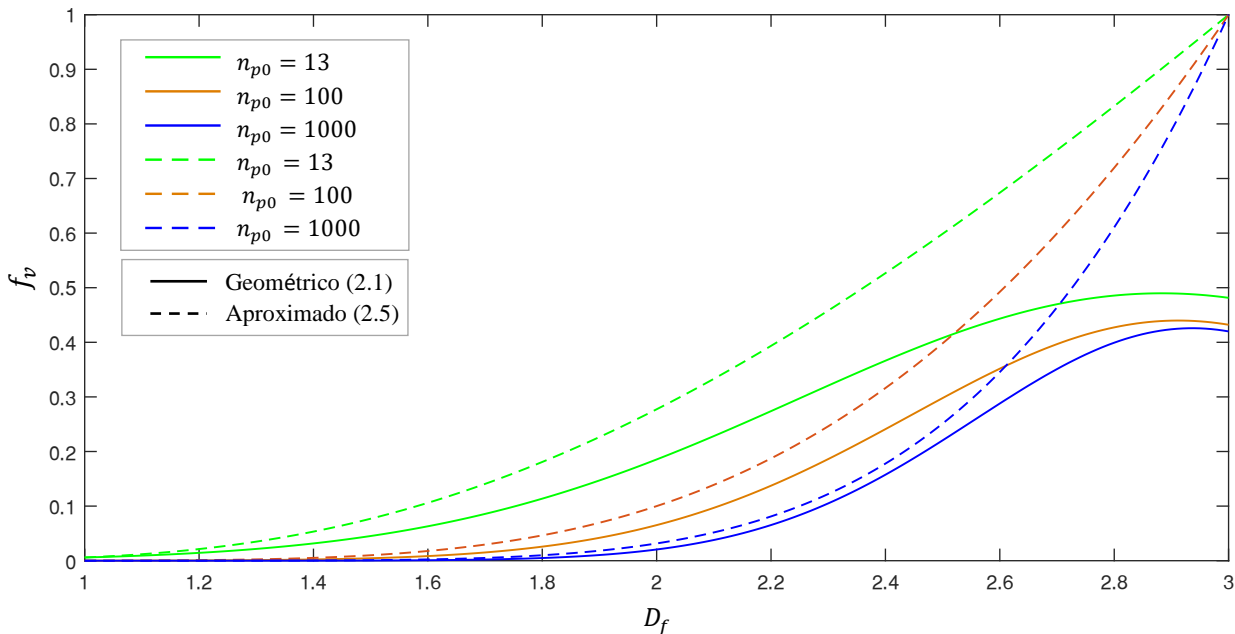


Figura 2.4. Comparación de la fracción volumétrica obtenida de forma exacta y aproximada.

2. Características de las partículas y aglomerados

2.2.2 Momento de inercia de una esfera

Otros parámetros que deben conocerse son los momentos de inercia de una esfera respecto a cualquiera de sus ejes, así como en torno al centro de gravedad de dicha esfera. Los primeros son los que permiten calcular la anisotropía de un aglomerado, parámetro clave para explicar la relación entre el radio hidrodinámico y el radio de giro de un aglomerado y poder realizar descripciones más precisas de la dinámica de los aglomerados.

El momento de inercia se identifica con la distribución de masa de un cuerpo o de un sistema de partículas en rotación respecto a un eje de giro. Dado un sistema de partículas y un eje arbitrario, el momento de inercia del mismo se define como la suma de los productos de las masas de las partículas por el cuadrado de la distancia mínima (r) de cada partícula a dicho eje.

$$I = \sum m_i r_i^2 \quad (2.6)$$

Siendo el caso de un medio continuo la integral de la distancia por el elemento diferencial de masa se expresa [52]:

$$I = \int r^2 dm \quad (2.7)$$

En este caso, se muestra la obtención del momento de inercia de una esfera en referencia a un eje que pasa por su centro de gravedad. Éste se alcanza realizando la suma de los momentos de inercia de todos los discos elementales perpendiculares a dicho eje que la componen.

A la hora de calcular el momento de inercia de la esfera respecto al eje z se realiza tal y como se muestra en la Figura 2.5.

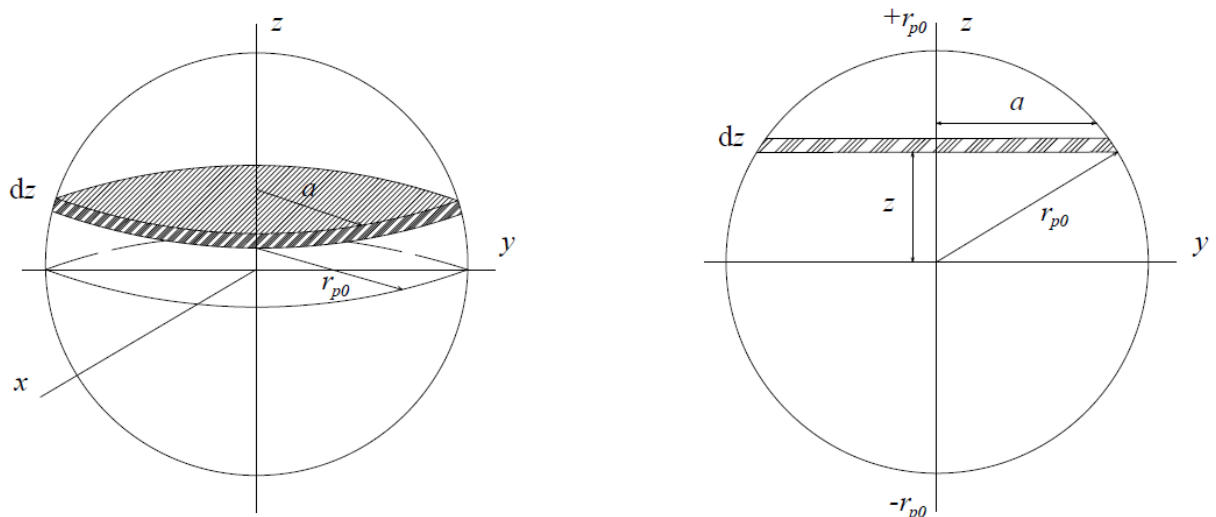


Figura 2.5. Representación gráfica del cálculo del momento de inercia de una esfera respecto uno de sus ejes, en este caso z .

Considerando que la inercia del disco elemental es

$$I_{z(\text{disco})} = \frac{1}{2} a^2 dm \quad (2.8)$$

donde a es la distancia variable del radio del anillo y dm el diferencial de masa del disco.



2. Características de las partículas y aglomerados

$$dm = \frac{m_{p0}}{\frac{4}{3} \pi r_{p0}^3} \pi a^2 dz = \frac{3 m_{p0}}{4 r_{p0}^3} a^2 dz \quad (2.9)$$

De tal forma, como ya se ha dicho anteriormente, dado que el momento de inercia es la suma de todos los momentos de inercia de los discos elementales, ésta se puede obtener sustituyendo el dm de la expresión (2.9) en la expresión (2.8) e integrando entre $-r_{p0}$ y $+r_{p0}$ para cubrir toda la esfera.

$$I_z (esfera) = \int_{-r_{p0}}^{+r_{p0}} \frac{1}{2} a^2 \frac{3 m_{p0}}{4 r_{p0}^3} a^2 dz = \frac{3 m_{p0}}{8 r_{p0}^3} \int_{-r_{p0}}^{+r_{p0}} a^4 dz \quad (2.10)$$

Para calcular la integral se debe realizar un cambio de variable donde se despeja a^2 de la ecuación de una esfera (expresión (2.11)) para que la integral sólo dependa de la variable z .

$$a^2 + z^2 = r_{p0}^2 \quad (2.11)$$

En consecuencia, la expresión resultante de la integral y su solución es:

$$I_z (esfera) = \frac{3 m_{p0}}{8 r_{p0}} \int_{-r_{p0}}^{+r_{p0}} (r_{p0}^2 - z^2)^2 dz = \frac{2}{5} m_{p0} r_{p0}^2 \quad (2.12)$$

donde m_{p0} es la masa de la esfera y r_{p0} el radio de la misma.

Para obtener el momento de inercia respecto del eje y y del eje z se procede de la misma forma. En el caso del eje y , se coge el elemento diferencial dy , que se muestra en la Figura 2.6, y se integra ese elemento diferencial a lo largo de todos los discos que componen la esfera.

$$I_y (esfera) = \frac{2}{5} m_{p0} r_{p0}^2 \quad (2.13)$$

Asimismo, para calcular el momento de inercia respecto del eje x , se toma el dx que se muestra en la Figura 2.7.

$$I_x (esfera) = \frac{2}{5} m_{p0} r_{p0}^2 \quad (2.14)$$

Se puede ver que, debido a la simetría de la esfera, se alcanza el mismo valor del momento de inercia respecto del eje x , y y z .

2. Características de las partículas y aglomerados

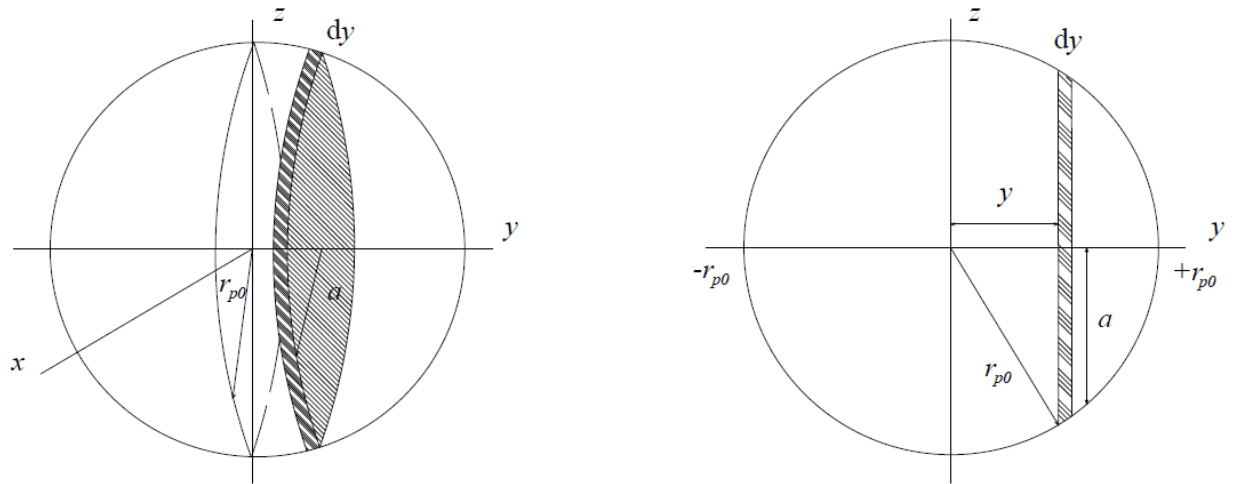


Figura 2.6. Representación gráfica del cálculo del momento de inercia de una esfera respecto uno de sus ejes, en este caso y .

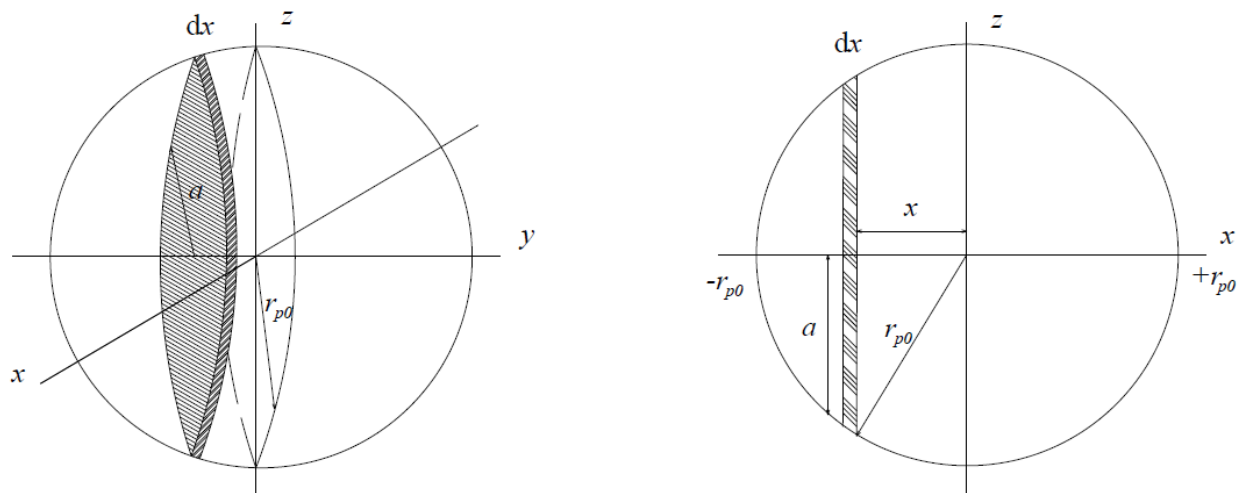


Figura 2.7. Representación gráfica del cálculo del momento de inercia de una esfera respecto uno de sus ejes, en este caso x .

Además de esto, cabe introducir el concepto de momento de inercia respecto al centro de gravedad de la esfera (G). En este caso, el momento de inercia respecto del G no gira sobre el mismo punto, se trata de un concepto matemático, a diferencia del momento de inercia respecto de un eje, que sí es algo físico, porque es un radio respecto a un eje que gira. Por lo tanto, el radio ya no es plano, sino que es tridimensional, por lo que, aunque la integral sigue siendo la misma (expresión (2.7)), ahora se resuelve usando coordenadas polares.

Esta integral se realiza respecto del G de la esfera, por lo que el radio r no es el radio variable del disco diferencial, si no de las esferas concéntricas que componen la esfera desde el centro de gravedad de la ésta, como se muestra en la Figura 2.8.

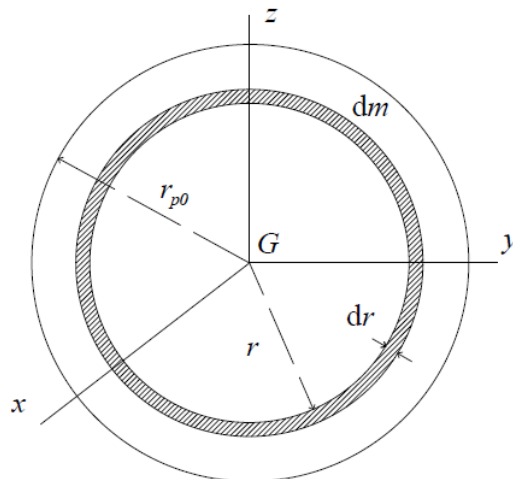


Figura 2.8. Representación gráfica del cálculo del momento de inercia de una esfera respecto a su centro de masas.

A tal efecto, se identifica el dm según la expresión (2.15) donde ρ_h es la densidad de la esfera, es decir, la densidad intrínseca del hollín, para la cual se toma el valor de densidad del grafito (1850 kg/m^3), calculado por Belenkov [6].

$$dm = \rho_h \cdot dV = 4 \pi \rho_h r^2 dr \quad (2.15)$$

Si se sustituye esta expresión en la ecuación (2.7) y se integra desde el centro de la esfera a r_{p0} :

$$I_G (\text{esfera}) = \int_0^{r_{p0}} r^2 4 \pi \rho_h r^2 dr = 4 \pi \rho_h \int_0^{r_{p0}} r^4 dr \quad (2.16)$$

y considerando que la masa de la partícula (m_p) es la densidad por el volumen se alcanza:

$$I_G (\text{esfera}) = \frac{3}{5} m_{p0} r_{p0}^2 \quad (2.17)$$

Si se comparan los momentos de inercia respecto a los ejes y el que se forma entorno al centro de gravedad se deduce que, si se realiza la mitad de la suma de los momentos de inercia respecto a los tres ejes ortogonales de la esfera (I_x, I_y y I_z), se obtiene el momento de inercia del aglomerado respecto a su propio centro de gravedad (expresión (2.17)).

Con lo descrito anteriormente, se pueden conocer los radios de giro de la esfera respecto de los ejes de giro. Estos radios de giro (r_{g_z}, r_{g_y} y r_{g_x}) se obtienen a partir de las ecuaciones (2.12), (2.13) y (2.14), respectivamente, y de la expresión (2.19)

$$r_{g_z} = r_{g_y} = r_{g_x} = \sqrt{\frac{2}{5}} r_{p0} \quad (2.18)$$

No obstante, también se debe considerar el concepto de radio de giro como el radio de un anillo que tiene la misma masa (m_{p0}) y momento de inercia que el aglomerado respecto a su centro de masas (I_G) [52]. Éste es un planteamiento matemático sin sentido físico, ya que, como se ha dicho anteriormente, la esfera no gira sobre su centro de gravedad.

2. Características de las partículas y aglomerados

$$r_g = \sqrt{\frac{I_G}{m_{p0}}} \quad (2.19)$$

De esto, si se sustituye la inercia de la esfera respecto de su centro de gravedad (expresión (2.17) en la expresión (2.19) se obtiene la siguiente relación:

$$r_g = \sqrt{\frac{3}{5}} r_{p0} \quad (2.20)$$

2.2.3 Anisotropía

A la hora de definir el aglomerado, así como su comportamiento, es preciso estudiar y conocer sus parámetros morfológicos, como es el caso de la anisotropía. La anisotropía es la propiedad de un objeto según la cual éste se distribuye en el espacio de forma no simétrica. Se trata de un parámetro importante para describir la hidrodinámica de las partículas e identificar el proceso de sedimentación de éstas, al igual que también es esperable que tenga efectos sobre las propiedades ópticas de los aglomerados.

La anisotropía de los aglomerados ha sido analizada por varios autores. Medalia et al. [63] al igual que Botet et al. [14] analizaron la anisotropía del aglomerado en proyecciones 2D al estudiar la silueta exterior del aglomerado empleando una elipse equivalente cuyo eje mayor es cuatro veces el radio de giro máximo de la proyección y el eje menor es cuatro veces el radio de giro en el eje perpendicular (Figura 2.9).

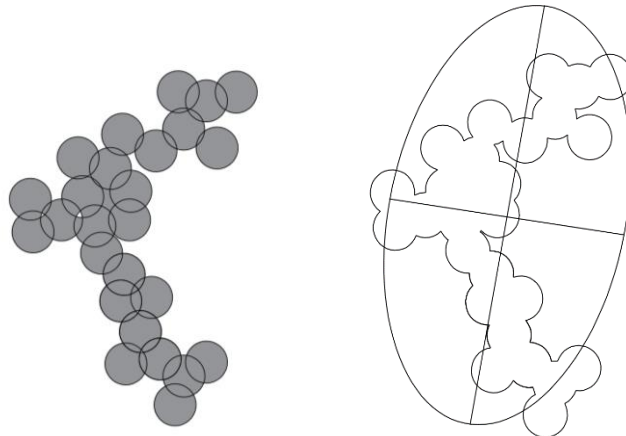


Figura 2.9. Aglomerado y aproximación por silueta y una elipse equivalente.

La anisotropía (θ), según Medalia et al., se determina como el cociente entre $r_{g_{m\acute{a}x}}$ y $r_{g_{m\acute{i}n}}$ de dicha elipse equivalente.

$$\theta = \frac{r_{g_{m\acute{a}x}}}{r_{g_{m\acute{i}n}}} \quad (2.21)$$

Si $\theta = 1$ implica que no hay dirección preferente, ya que los dos ejes de la elipse son iguales. Asimismo, por definición, θ nunca puede ser estrictamente menor que la unidad. Además, al aumentar la dimensión fractal del aglomerado se produce una disminución sistemática de la anisotropía, como se puede observar en la Figura 2.10.

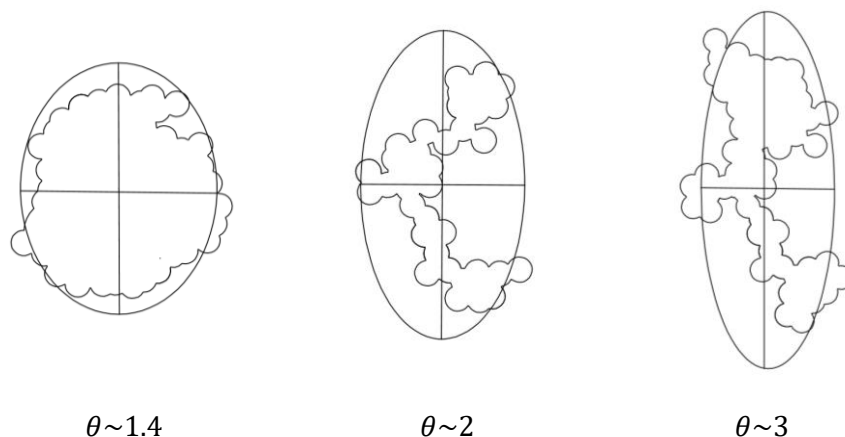


Figura 2.10. Ejemplos para distintas siluetas con valores de anisotropía determinados con la expresión según Medalia.

Sin embargo, en el caso de que se disponga de los aglomerados tridimensionales, se puede extrapolar este método para obtener la anisotropía del aglomerado en 3D. Para ello, en primer lugar, es necesario determinar el máximo radio de giro de todo el aglomerado haciendo un barrido de todos los ángulos (azimutal y de elevación) del mismo (a diferencia de Medalia et al. que tomaba el de una proyección). En segundo lugar, con este radio, se determina el mínimo radio de entre todos los radios perpendiculares que existen respecto al radio máximo. Por último, se toma el radio restante que es perpendicular a los dos radios definidos previamente. Al realizar esto, no se puede asegurar que el radio de giro mínimo es el mínimo global del aglomerado, ya que es posible que éste no sea perpendicular al radio de giro máximo.

Por otro lado, Botet & Rannou [15] tienen en cuenta la tridimensionalidad de los aglomerados y determinan la anisotropía en función de los momentos de inercia del aglomerado. En este caso, la anisotropía, se identifica como el cociente entre el máximo momento de inercia, $I_{m\acute{a}x}$, y la media de los tres momentos de inercia ortogonales.

$$\theta = \frac{3 I_{m\acute{a}x}}{I_{m\acute{a}x} + I_{min\perp} + I_{\perp\perp}} \quad (2.22)$$

Para determinar los tres momentos de inercia se debe obtener, en primer lugar, el mayor momento de inercia (que corresponde con el radio de giro mínimo). Para la elección de los otros dos momentos de inercia se ha realizado una interpretación propia de la propuesta por Botet & Rannou, al no quedar claro el método que estos autores emplean para definirlos. Una vez seleccionado $I_{m\acute{a}x}$, se obtiene seguidamente el mínimo momento de inercia de entre los perpendiculares al anterior ($I_{min\perp}$). Con estos dos momentos de inercia fijados, se obtiene el momento de inercia ortogonal a estos dos ($I_{\perp\perp}$).

Tras aplicar estas definiciones se ha comprobado que los valores obtenidos basándose en las expresiones de Medalia son mayores que los obtenidos con el de Botet & Rannou.

2.3 Propiedades hidrodinámicas

2.3.1 Radio hidrodinámico

El radio de giro (r_g) no representa de forma adecuada la interacción hidrodinámica del aglomerado con su entorno porque es excesivamente próximo al centro de masas del aglomerado (Figura 2.11) para que



2. Características de las partículas y aglomerados

haya una interacción significativa con el fluido que lo rodea. Por el contrario, el radio hidrodinámico (r_h) permite representar esa interacción entre el fluido y el aglomerado.

Si se define el radio r_β como el radio a partir del cual la velocidad media del fluido que envuelve al aglomerado empieza a ser significativa, puede observarse que el radio hidrodinámico debe ser superior a r_β , aunque claramente inferior al radio máximo del aglomerado, $r_{m\acute{a}x}$, ya que a tal distancia el flujo empieza a verse poco afectado por la presencia del aglomerado. No obstante, el grado de interacción entre el aglomerado y el medio que lo rodea depende de la geometría interna del primero, y por eso es necesario relacionar el radio hidrodinámico con la dimensión fractal.

En la Figura 2.11 se representa el módulo de la velocidad media del medio en el que se encuentra el aglomerado en función de la distancia medida desde el centro de masas del aglomerado para una simulación de un aglomerado de 1000 partículas y de D_f aproximadamente de 2.5, sometido a un campo de velocidad.

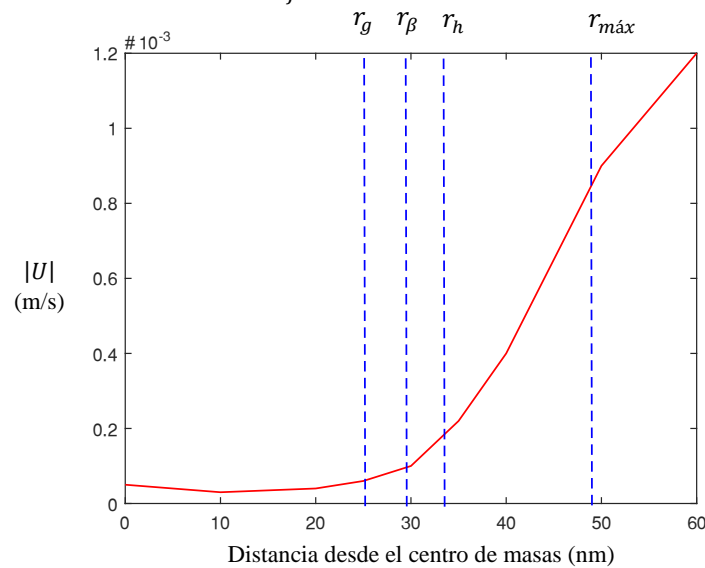


Figura 2.11. M3dulo de la velocidad en funci3n del radio medido desde el centro de masas, basado en Chopard et al. [18].

Adem3s, en la Figura 2.12 tambi3n se aprecia que la relaci3n entre el r_g y el r_h no depende del n3mero de part3culas primarias del aglomerado.

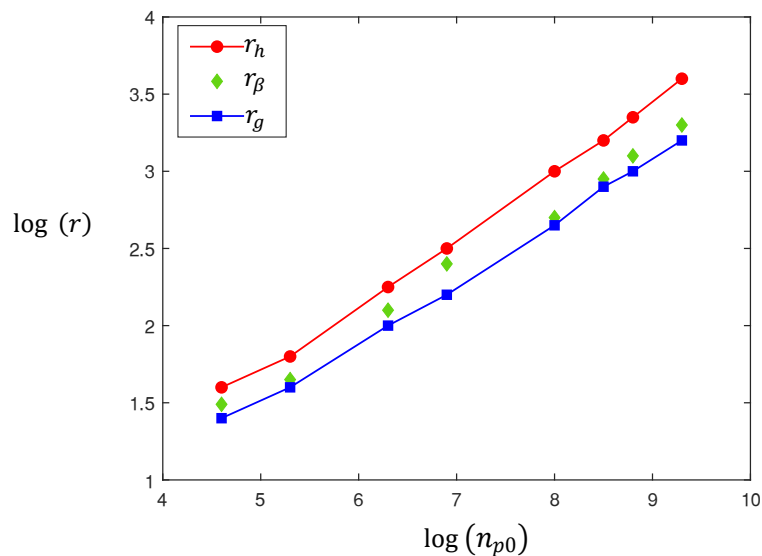


Figura 2.12. Dependencia de los radios r_h , r_β y r_g con el n3mero de part3culas en coordenadas logar3micas, basado en Chopard et al. [18].



2. Características de las partículas y aglomerados

Por lo tanto, dado que es necesario el r_h para modelar la sedimentación de los aglomerados, aunque la ley de potencias que relaciona el tamaño del aglomerado con el número de partículas primarias se suele aplicar con el r_g , también es posible plantearla con el r_h (expresiones (2.23)). No obstante, la dimensión fractal (D_{fh}) que se obtiene al aplicar la ley de potencias a partir del número de partículas primarias del aglomerado y el radio hidrodinámico puede resultar ligeramente distinta a la obtenida a partir de número de partículas y el radio de giro.

$$n_{p0} = k_f \left(\frac{r_g}{r_{p0}} \right)^{D_f} ; n_{p0} = k_f \left(\frac{r_h}{r_{p0}} \right)^{D_{fh}} \quad (2.23)$$

En la Figura 2.13 se representan las ecuaciones (2.23) de forma logarítmica. Para ello, se aplican logaritmos neperianos a ambos lados de la expresión obteniéndose que la dimensión fractal es la pendiente de las rectas de regresión.

$$D_f = \frac{\ln n_{p0} - \ln k_f}{\ln r_g - \ln r_{p0}} ; D_{fh} = \frac{\ln n_{p0} - \ln k_f}{\ln r_h - \ln r_{p0}} \quad (2.24)$$

El radio hidrodinámico se indica con el trazado continuo, mientras que el trazado discontinuo hace referencia a los valores obtenidos con el radio de giro. En la leyenda se reflejan las pendientes de las rectas de regresión, esto es, los valores de dimensión fractal obtenidos a través del r_h (D_{fh}) y del r_g (D_f).

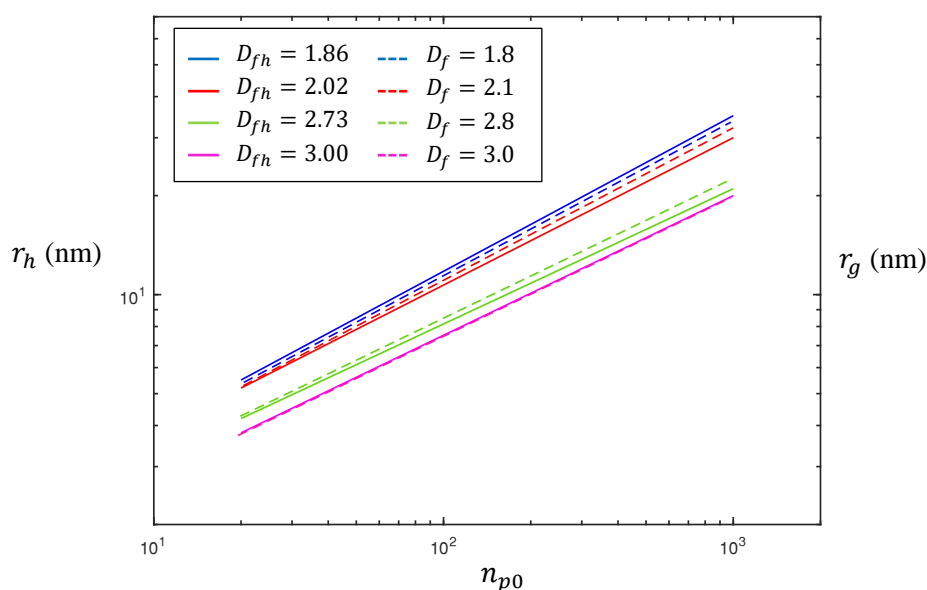


Figura 2.13. Dependencia del radio hidrodinámico y del radio de giro sobre el número de partículas primarias, basado en Harshe et al. [35].

Por otro lado, si se observa la Figura 2.14 se comprueba, como se ha indicado antes, que la relación entre el r_h y el r_g depende de la dimensión fractal y es una función débil del número de partículas del aglomerado al igual que difiere poco de la unidad. Además, el cociente entre ambos radios alcanza un valor constante para cada dimensión fractal al aumentar el número de partículas en el aglomerado. El valor límite para este cociente es $\sqrt{5/3} \sim 1.29$ para valores de D_{fh} muy próximos a 3, es decir, aproximándose a morfología esférica, y valores altos del número de partículas [18].

2. Características de las partículas y aglomerados

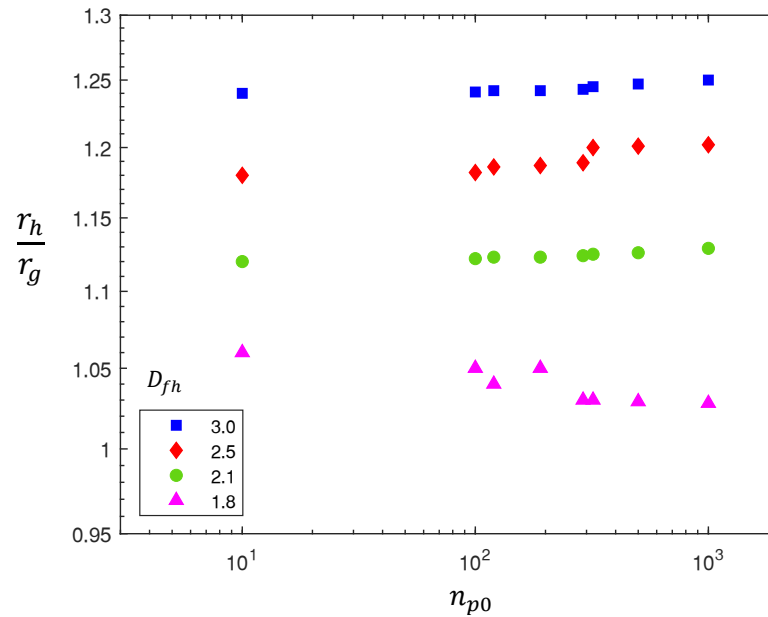


Figura 2.14. Dependencia del cociente entre el radio hidrodinámico y de giro como una función de D_{fh} y el número de partículas primarias, basado en Harshe et al. [35].

En función de lo observado en la Figura 2.13, dado que los valores de la dimensión fractal obtenidos con el radio de giro y con el radio hidrodinámico son muy similares, a partir de ahora no se va a distinguir entre D_{fh} y D_f .

Tras realizar una extensa revisión bibliográfica, se han encontrado varios modelos que permiten la obtención de r_h/r_g , como son los realizados por Gmachowski [32], Wiltzius [99], Wim Van Saarloos [96], Chopard et al. [18] y Lattuada [35]. Las expresiones obtenidas por cada uno se muestran a continuación, así como una gráfica (Figura 2.15) en la que se representa y compara la relación para diversos valores de D_f .

De la expresión de Gmachowski [32] no se ha podido extraer su origen. Se piensa que se trata de una correlación obtenida para una serie de valores experimentales dados.

$$\frac{r_h}{r_g} = \sqrt{\frac{D_f}{D_f + 2}} \left[\sqrt{1.56 - \left(1.728 - \frac{D_f}{2}\right)^2} - 0.228 \right] \quad (2.25)$$

Wiltzius y Wim Van Saarloos parten de la expresión (2.26) para extraer su expresión analítica, donde r_h en la teoría de Kirkwood-Riseman [42] se expresa en términos de $g(r)$ que es la función de correlación de los pares de partículas.

$$\frac{r_h}{r_g} = \frac{\int dr r^2 g(r)}{\int dr r g(r)} \left(\frac{2 \int dr r^2 g(r)}{\int dr r^4 g(r)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.26)$$

La expresión propuesta por Wiltzius [99] incorpora el factor ρ , un parámetro geométrico que se identifica con la dimensión fractal. En el caso de considerar esferas ($D_f \sim 3$), ρ es la unidad, mientras que, para estructuras lineales ($D_f \sim 1$), ρ es aproximadamente 0.1.



2. Características de las partículas y aglomerados

$$\frac{r_h}{r_g} = \left(5 \frac{1 - \rho^2}{1 + 2 \rho^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\ln \left(\frac{1 + (1 - \rho^2)^{\frac{1}{2}}}{\rho} \right) \right]^{-1} \quad (2.27)$$

La expresión (2.26) se puede resolver de forma analítica para una esfera uniforme porosa empleando la relación propuesta por Wim Van Saarloos [96]:

$$\frac{r_h}{r_g} = \sqrt{\frac{D_f + 2}{D_f}} \frac{1 - k^{-1/2} \tanh k^{1/2}}{1 + \frac{3}{2} k^{-1} - \frac{3}{2} k^{-3/2} \tanh k^{1/2}} \quad (2.28)$$

donde la variable k se identifica con la inversa de la permeabilidad y se puede expresar de dos formas distintas. La primera se formula según la ecuación (2.29) en la que se tiene en cuenta el radio de las partículas primarias (r_{p0}), el radio máximo ($r_{m\acute{a}x}$) y la dimensión fractal (D_f)

$$k = (6 \pi r_{p0}^3 \rho_0) \left[\frac{r_{m\acute{a}x}}{r_{p0}} \right]^{D_f - 1} \quad (2.29)$$

siendo ρ_0 la inversa del volumen de la partícula.

$$\rho_0 = \rho_0(r_{p0}) \approx \frac{1}{\frac{4}{3} \pi (2 r_{p0})^3} \quad (2.30)$$

La otra forma de calcular la variable k se establece despreciando la primera parte de la expresión (2.29) obteniéndose la expresión (2.31). Ambas expresiones, la (2.29) y la (2.31) se identifican con los valores de Wim Van Saarloos (a) y Wim Van Saarloos (b), respectivamente.

$$k \approx \left[\frac{r_{m\acute{a}x}}{r_{p0}} \right]^{D_f - 1} \quad (2.31)$$

Por otro lado, también se introducen los valores obtenidos por Chopard et al. [18] y Lattuada [35] que se recogen en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Valores de la relación r_h/r_g obtenidos por Chopard et al. y Lattuada.

Chopard et al. [18]		Lattuada [35]	
D_f	r_h/r_g	D_f	r_h/r_g
1.98	0.98	1.8	0.99
2.47	1.23	2.5	1.22
3	1.29	3	1.285

2. Características de las partículas y aglomerados

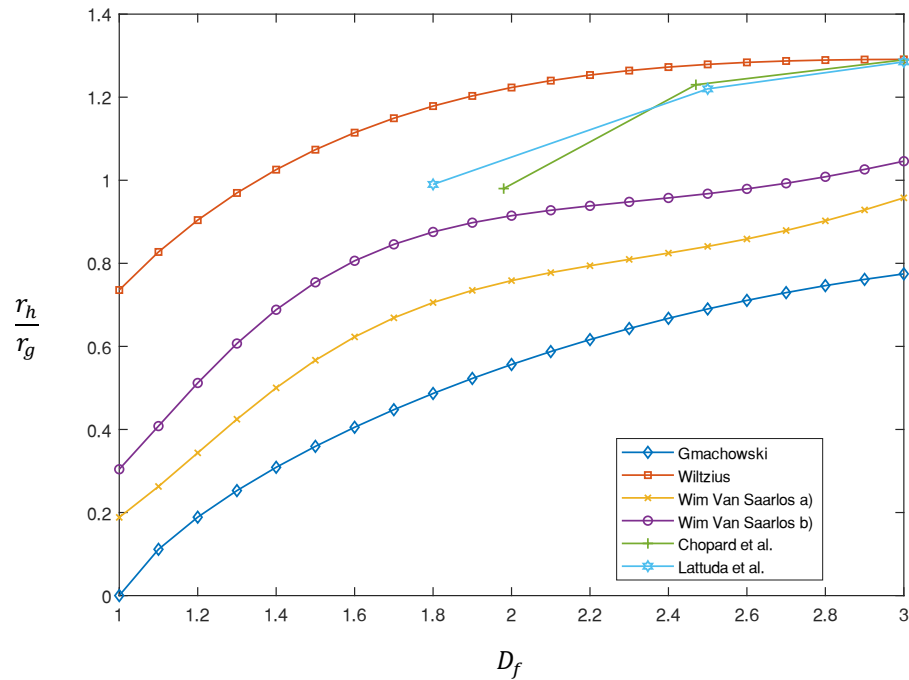


Figura 2.15. Comparación de los diversos métodos para obtener la relación r_h/r_g .

En rasgos generales, se observa que todas las curvas siguen la misma tendencia de aumento de la relación r_h/r_g al incrementar la D_f . Los resultados de Chopard et al. y Lattuada siguen la tendencia de Wiltzius y coinciden en la asíntota para D_f igual a 3, donde el valor del ratio es de 1.29, tal y como se había indicado anteriormente. Esto implica que el r_h en este caso es el radio de la esfera, ya que el valor de 1.29 es la raíz entre el radio máximo y el r_h . Este resultado tiene sentido porque en la frontera de la discontinuidad de la esfera no hay ninguna interacción ni tampoco en el exterior con el entorno. No obstante, para valores de D_f menores, la interacción sí tiene efecto en el cuerpo de la partícula, incluso por debajo del r_g .

Por otro lado, en la expresión de Gmachowski resulta sorprendente que, para $D_f = 1$, el cociente sea nulo, ya que el efecto aerodinámico de una cadena de partículas primarias es mayor que el de una esfera. No obstante, es necesario tener en cuenta que la cadena se puede situar paralelamente al movimiento, en cuyo caso su efecto aerodinámico sí sería muy pequeño.

Las curvas propuestas por Van Saarloos representan valores menores que la propuesta por Wiltzius. Esto puede deberse a que no se conoce el valor de k de forma precisa, aunque éste se pueda determinar en las simulaciones a partir de los datos de la función de distribución de masa de la partícula.

Las ecuaciones anteriores expresan la dependencia del radio hidrodinámico con la geometría interna del aglomerado a través de la dimensión fractal. En ellas se observa que al disminuir D_f , disminuye el radio hidrodinámico (a igualdad de radio de giro) porque existen más espacios abiertos en el interior del aglomerado en los que éste interacciona con el flujo. Por el contrario, para $D_f = 3$, geometría que correspondería a una esfera compacta, el radio hidrodinámico se iguala al radio máximo de ésta ($1.29 r_g$). Pero la dimensión fractal por sí sola no expresa por completo la capacidad de un aglomerado para interactuar con el medio que lo rodea. Dos aglomerados con idéntica D_f pueden tener diferente radio hidrodinámico en función de que su configuración sea más o menos simétrica. Es esperable que el menos simétrico de ellos encuentre una mayor resistencia hidrodinámica (y por tanto tenga un mayor radio



2. Características de las partículas y aglomerados

hidrodinámico) que el más simétrico. Por eso es conveniente tener en cuenta la anisotropía en el cálculo del radio hidrodinámico.

2.3.2 Coeficiente de difusión

El movimiento de pequeños objetos suspendidos en un medio viscoso se asocia a interacciones hidrodinámicas. Éstas surgen debido al movimiento aleatorio de las partículas presentes en un medio fluido como resultado de los choques que ocasionan contra las moléculas de dicho fluido. Este fenómeno se le denomina movimiento browniano [79].

Sin embargo, para cuantificar dichas interacciones es necesario conocer la difusión de las partículas en el fluido en el que se encuentren. Para ello, se suele recurrir a las leyes de Fick que permiten calcular el coeficiente de difusión (D (m^2/s)). En la expresión (2.32) se muestra la primera ley de Fick, en una única dimensión, que relaciona el flujo difusivo de la sustancia (J ($\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$)) en un intervalo de tiempo con la concentración de dicha sustancia (ϕ (mol/m^3)) en función de la posición (x (m)).

$$J = -D \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (2.32)$$

donde $\partial \phi / \partial x$ es el gradiente de concentración y el signo negativo de la expresión indica que las sustancias se difunden de concentraciones mayores a menores.

Para determinar el coeficiente de difusión se emplea la expresión de Einstein-Stokes (ecuación (2.33) derivada de la teoría de Einstein [26]:

$$D = \frac{k_B T}{6 \pi \eta r_h} \quad (2.33)$$

donde η es la viscosidad del fluido, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta y r_h es el radio hidrodinámico. De esta expresión se extrae que la difusión aumenta con la inversa del r_h , parámetro descrito en la sección anterior [78]. Esto es importante porque, al igual que ocurre en la sedimentación, el fenómeno del transporte también se ve afectado por el r_h , influyendo ambos fenómenos en el tiempo de permanencia de las partículas en la atmósfera.

2.4 Propiedades ópticas

2.4.1 Eficiencias, secciones ópticas y secciones específicas

La radiación electromagnética puede ser absorbida, dispersada o extinguida. Para cuantificar dicha absorción, dispersión y extinción se pueden emplear diferentes parámetros en función de si se requiere un factor adimensional (eficiencia), que tenga unidades de área (sección óptica) y de área por masa (sección específica).

La eficiencia de absorción (Q_{abs}) se define como la energía absorbida (E_{abs}) por la partícula respecto a la energía incidente (E_0). Igualmente, la eficiencia de dispersión (Q_{sca}) se define como la energía dispersada (E_{sca}) respecto a la energía incidente (E_0).



2. Características de las partículas y aglomerados

$$Q_{abs} = \frac{E_{abs}}{E_0} = \frac{A_{abs}}{A_p} \quad (2.34)$$

$$Q_{sca} = \frac{E_{sca}}{E_0} = \frac{A_{sca}}{A_p} \quad (2.35)$$

Estas eficiencias se pueden determinar a través de las áreas de absorción (A_{abs}) y dispersión (A_{sca}) respecto a la sección perpendicular de la partícula (A_p) en la dirección de propagación de la energía incidente. Estas áreas (secciones ópticas) se suelen denominar en la literatura inglesa como “*cross-sections*” y se suelen proporcionar en unidades de metros cuadrados. Además, cabe decir que las eficiencias pueden ser mayores que la unidad, debido a que existe la posibilidad de que una partícula absorba o disperse más energía de la que incide sobre la sección recta proyectada, A_p .

La eficiencia de extinción se puede expresar como la suma de la eficiencia de absorción y la de dispersión.

$$Q_{ext} = Q_{abs} + Q_{sca} \quad (2.36)$$

Por otro lado, aunque se puede emplear la denominación de eficiencias para evaluar las propiedades ópticas de los aglomerados, también se suele aplicar el concepto de sección específica [56] [12].

$$MAC = \frac{A_{abs}}{m_p} = \frac{Q_{abs} A_p}{m_p} \quad (2.37)$$

$$MSC = \frac{A_{sca}}{m_p} = \frac{Q_{sca} A_p}{m_p} \quad (2.38)$$

Estos conceptos se definen como la sección óptica de absorción o de dispersión respecto de la masa del aglomerado (m_p), obtenida según la expresión (2.39). En la nomenclatura inglesa, MAC hace referencia a “*mass absorption cross-section*”, mientras que MSC indica “*mass scattering cross-section*” que se suelen expresar en metros cuadrado entre gramos.

$$m_p = v_p \rho_h = \frac{4}{3} \pi r_{p0}^3 n_{p0} \rho_h \quad (2.39)$$

Aparte de las expresiones antes indicadas para la obtención del MAC y del MSC en trabajos de modelado, algunos autores [38] ante la dificultad de conocer la orientación del aglomerado, y, por lo tanto, el área proyectada en la dirección del haz incidente, han optado por relacionar las eficiencias con las eficiencias específicas de forma independiente a dicha orientación. Para ello, hacen uso de una esfera equivalente, definida como aquella con la misma masa que el aglomerado, empleando, en vez del área realmente proyectada, el área proyectada por la esfera equivalente:

$$MAC = \frac{\frac{\pi d_v^2}{4} Q_{abs}}{\frac{\pi d_v^3}{6} \rho_h} = \frac{3 Q_{abs}}{2 d_v \rho_h} \quad (2.40)$$

donde d_v es el diámetro del volumen equivalente y ρ_h es la densidad del hollín.



2. Características de las partículas y aglomerados

En el caso de conocerse el número de partículas primarias y que sean todas ellas iguales (aglomerado monodisperso) se puede calcular el MAC despejando el d_v de la expresión (2.40) y emplear la expresión (2.41).

$$MAC = \frac{3}{2} \frac{Q_{abs}}{\sqrt[3]{n_{p0}} d_{p0} \rho_h} \quad (2.41)$$

2.4.2 Constante dieléctrica

2.4.2.1 Concepto

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 2.4.4.

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, en qué medida 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 constante dieléctrica compleja, mientras que la parte real es la medida de la energía acumulada por la polarización inducida.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{real}(\omega) + i \cdot \varepsilon_{imag}(\omega) \quad (2.42)$$

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 (2.42) la constante dieléctrica depende de la frecuencia, tanto en su parte real como en su parte imaginaria.

A la constante dieléctrica 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). De hecho, el efecto de la constante dieléctrica se puede observar, por ejemplo, en la capacidad de carga de un condensador. Cuando entre las placas de un condensador se introduce un material dieléctrico distinto del aire se consigue aumentar la capacidad de la carga de dicho condensador.

Otras aplicaciones de la constante dieléctrica son el estudio de las interacciones moleculares existentes en componentes líquidos [53] y la identificación de capas de distintos materiales situados a distancia por medio de espectros de ondas por radar [2].

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, los cuáles se introducen en los siguientes apartados.

2. Características de las partículas y aglomerados

2.4.2.2 Modelo de dispersión

Además de lo descrito hasta ahora, 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 [92] y posteriormente empleado por Dazell & Sarofim [19], Lee & Tien [54], Habib & Vervisch [34] y Stagg & Charalampopoulos [91], entre otros.

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 2.16 se muestra un esquema de la analogía del comportamiento anteriormente descrito.

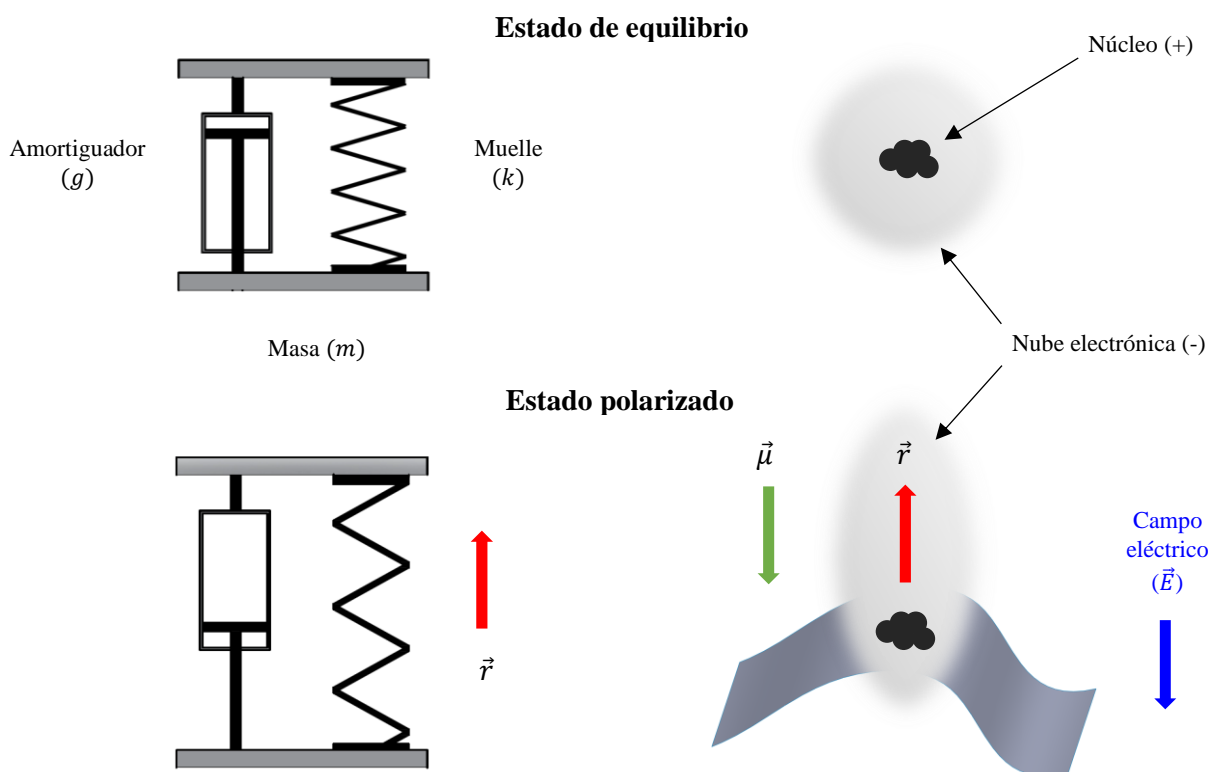


Figura 2.16. Esquema de la similitud entre el modelo mecánico y el modelo atómico

La ecuación diferencial que gobierna el comportamiento del modelo del oscilador armónico es la expresión (2.43) 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.



2. Características de las partículas y aglomerados

$$m_e \frac{\partial \vec{r}}{\partial t^2} + m_e g \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} + m_e \omega_{res}^2 \vec{r} = -e \vec{E} \quad (2.43)$$

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 (2.44).

$$\vec{r}(\omega) = -\frac{e}{m_e} \frac{\vec{E}(\omega)}{[\omega_{res}^2 - \omega^2 - ig\omega]} \quad (2.44)$$

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

$$\vec{\mu}(\omega) = \frac{e^2}{m_e} \frac{\vec{E}(\omega)}{[\omega_{res}^2 - \omega^2 - ig\omega]} \quad (2.45)$$

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.

$$\vec{P}(\omega) = \frac{n e^2}{m_e} \frac{\vec{E}(\omega)}{[\omega_{res}^2 - \omega^2 - ig\omega]} \quad (2.46)$$

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 (2.47) y (2.48).

$$\vec{P}(\omega) = \epsilon_0 \chi_e(\omega) \vec{E}(\omega) \quad (2.47)$$

$$\epsilon(\omega) = 1 + \chi_e(\omega) \quad (2.48)$$

Tras realizar las transformaciones indicadas, se obtiene la expresión (2.49):

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{n \frac{e^2}{m_e \epsilon_0}}{\omega_{res}^2 - \omega^2 - ig\omega} \quad (2.49)$$

donde e y m_e son la carga y la 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 (2.49) 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^- [13]. Por ese motivo también se le llama al modelo de dispersión modelo de osciladores lineales.

La expresión completa para múltiples osciladores es la (2.50)



2. Características de las partículas y aglomerados

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{e^2}{m_e \varepsilon_0} \sum_{j=1}^{n_{total}} \left[\frac{n_j}{\omega_{res,j}^2 - \omega^2 - i g_j \omega} \right] \quad (2.50)$$

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.

Multiplcando y dividiendo por la conjugada del complejo se obtiene la expresión (2.51), que coincide con la expresión que se recoge en numerosos trabajos como el de Stull & Plass en 1960 [92], el de Dazell & Sarofim en 1969 [19], el de Habib & Vervisch en 1988 [34] y el de Dombrovsky & Leonid en 2011 [23].

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{e^2}{m_e \varepsilon_0} \sum_{j=1}^{n_{total}} \left[\frac{n_j (\omega_{res,j}^2 - \omega^2 + i \omega g_j)}{(\omega_{res,j}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 g_j^2} \right] \quad (2.51)$$

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 (2.52) se separa la serie de la expresión (2.51) 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 ($\omega_{res(n_i)} = 0$)

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{e^2}{m_e \varepsilon_0} \sum_{j=1}^{n_b} \left[\frac{n_j}{\omega_{res,j}^2 - \omega^2 - i g_j \omega} \right] - \left[\frac{e^2}{m_{lc,eq} \varepsilon_0} \frac{n_c}{\omega^2 + i g_c \omega} \right] \quad (2.52)$$

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 (2.53) y (2.54).

$$\varepsilon_{real}(\omega) = 1 + \left\{ \frac{e^2}{m_e \varepsilon_0} \sum_{j=1}^{n_b} \frac{n_j (\omega_{res,j}^2 - \omega^2)}{(\omega_{res,j}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 g_j^2} \right\} - \left\{ \frac{e^2}{m_{lc,eq} \varepsilon_0} \frac{n_c}{\omega^2 + g_c^2} \right\} \quad (2.53)$$

$$\varepsilon_{imag}(\omega) = 1 + \left\{ \frac{e^2}{m_e \varepsilon_0} \sum_{j=1}^{n_b} \frac{n_j g_j}{(\omega_{res,j}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 g_j^2} \right\} - \left\{ \frac{e^2}{m_{lc,eq} \varepsilon_0} \frac{n_c g_c}{\omega^2 + g_c^2} \right\} \quad (2.54)$$

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 [19], 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 2.3 donde c indica que se trata del tipo de electrones de conducción.



2. Características de las partículas y aglomerados

Tabla 2.3. Constantes del modelo de dispersión empleadas por diversos autores para el hollín.

	Oscilador	$n (e^-/m^3)$	$g (s^{-1})$	$\omega_{res} (s^{-1})$
Dazell & Sarofim [19]	<i>c</i>	$4.06 \cdot 10^{27}$	$6.00 \cdot 10^{15}$	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 [54]	<i>c</i>	$4.00 \cdot 10^{25}$	$1.20 \cdot 10^{15}$	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 [34]	<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 [91]	<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 2.3 también se ha realizado el cálculo con el modelo de dispersión (Figura 2.24) 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 [54], Habib & Vervisch en 1988 [34] y Stagg & Charalampopoulos en 1993 [91] 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 [92], y posteriormente modificados por Dazell & Sarofim. Éstos son los que han sido empleado los autores posteriormente y los que se recogen en la Tabla 2.3.

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 [23].

Además del hollín, también se ha empleado el modelo de dispersión para determinar la constante dieléctrica del grafito, con los parámetros de Stagg & Charalampopoulos [91] mostrados en la Tabla 2.4. Los resultados obtenidos del índice de refracción se observan en la Figura 2.27.



2. Características de las partículas y aglomerados

Tabla 2.4. Constantes del modelo de dispersión empleadas para el grafito.

	Oscilador	$n (e^-/m^3)$	$g (s^{-1})$	$\omega_{res} (s^{-1})$
Stagg & Charalampopoulos [91]	c	$2.63 \cdot 10^{26}$	$1.20 \cdot 10^{15}$	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.

2.4.2.3 Modelo de Clausius-Mossoti

Cabe decir, que además del modelo de dispersión, también existe otro modelo, el de Clausius-Mossoti, que permite determinar la constante dieléctrica en función de la masa molar (m), la densidad de la sustancia (d), la permitividad del vacío (ϵ_0), el número de Avogadro (N_A) y la polarizabilidad molecular (α) [83] [61] a través de la expresión (2.55):

$$\frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + 2 \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{m}{d} = \frac{4 \cdot \pi \cdot N_A \cdot \alpha}{3} \quad (2.55)$$

Algunos autores han empleado este modelo para determinar la constante dieléctrica como es el caso de Moulin et al. [70], aunque en este trabajo no se ha profundizado en el modelo de Clausius-Mossoti.

2.4.3 Índice de refracción complejo

2.4.3.1 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 [5]. Tanto la parte real como la parte imaginaria del índice de refracción son dependientes de la longitud de onda de la luz incidente.

$$m = n + i \cdot k \quad (2.56)$$

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).

$$n = \frac{c_0}{c} \quad (2.57)$$

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.



2. Características de las partículas y aglomerados

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 toma valores positivos, lo que indica que el medio absorbe luz, mientras que si el valor es nulo (como es el caso del vacío), el material no se ve afectado por la luz que lo atraviesa.

$$k = \frac{\alpha \cdot \lambda}{4\pi} \quad (2.58)$$

Existen varias formas para determinar el índice de refracción complejo, ya sea a través de técnicas experimentales como la reflectancia o el ángulo de fase del haz de luz, bien a partir de medidas indirectas de eficiencias de dispersión y extinción, bien mediante el modelado matemático con las correlaciones del ajuste experimental, bien empleando el concepto de la brecha óptica. Además, el índice de refracción también se puede determinar partiendo de la constante dieléctrica conocida, como se explica en el apartado 2.4.4.

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 [24] y Rubio [80] al incorporar los valores recogidos en los estudios realizados por otros autores de forma experimental (como los valores de Yon et al. [55] o los de Chang & Charalampopoulos [17]) y se han empleado modelos teóricos, como es el caso del modelo de dispersión o de osciladores lineales empleando los parámetros de Dalzell & Sarofim [19], Lee & Tien [54], Habib & Vervisch [34] y Stagg & Charalampopoulos [91]. Posteriormente, se calcula el índice de refracción a partir de la constante dieléctrica.

2.4.3.2 Cálculo a través de correlaciones

Debido a la dificultad de medir experimentalmente los valores del índice de refracción por restricciones técnicas de los equipos y de las condiciones en las que se realizan las medidas, sólo se pueden recoger valores a longitudes de onda determinadas. Por este motivo, algunos autores han realizado correlaciones en base a resultados obtenidos y medidos a algunas longitudes de onda.

La propuesta de Yon et al. (L&B) [55] es la más actual (2015), aunque sólo es válida para valores de longitudes de onda hasta 1064 nm. Sin embargo, sólo se recogen valores para alguna longitud de onda, por lo que es necesario aplicar una correlación para todo el rango de longitudes de onda.

El ajuste polinómico de cuarto orden realizado por Rubio [80] para los valores de Yon et al. es el siguiente:

$$n = -3.793 \cdot 10^{-12} \lambda^4 + 1.494 \cdot 10^{-8} \lambda^3 - 2.096 \cdot 10^{-5} \lambda^2 + 1.264 \cdot 10^{-2} \lambda - 1.082 \quad (2.59)$$

$$k = -1.044 \cdot 10^{-11} \lambda^4 + 2.986 \cdot 10^{-8} \lambda^3 - 2.921 \cdot 10^{-2} \lambda^2 + 1.132 \cdot 10^{-2} \lambda - 6.520 \cdot 10^{-1} \quad (2.60)$$

Es necesario tener en cuenta que la correlación es válida únicamente hasta valores de 1064 nm.

A diferencia de Yon et al., Chang & Charalampopoulos (C&C) [17] muestran una correlación del índice de refracción en función de la longitud de onda (λ) para la parte real y la parte imaginaria que permite obtener valores para mayores longitudes de onda. Cabe decir, que los valores de longitud de onda introducidos en la correlación deben ser en micrómetros.

2. Características de las partículas y aglomerados

Por otro lado, la aplicación de la correlación se recomienda para valores de longitud de onda superiores a los 400 nm, ya que para menores longitudes de onda existen ligeras subestimaciones. Para la parte imaginaria, los valores obtenidos del modelo se asemejan a los experimentales obtenidos por debajo de 400 nm, mientras que, para la parte real, el rápido decaimiento de los valores experimentales para bajas longitudes de onda ya empieza a los 400 nm.

$$n = 1.811 + 0.1263 \ln \lambda + 0.027 \ln^2 \lambda + 0.0417 \ln^3 \lambda \quad (2.61)$$

$$k = 0.5821 + 0.1213 \ln \lambda + 0.2309 \ln^2 \lambda + 0.01 \ln^3 \lambda \quad (2.62)$$

A la hora de conocer las propiedades ópticas no siempre se conocen todos los parámetros, es decir, se puede obtener la parte real del índice de refracción y no la imaginaria y viceversa. Para obtener ambos valores del índice de refracción se ha empleado el análisis de Kramers-Krönig. Las relaciones de Kramers-Krönig describen una conexión fundamental entre la parte real e imaginaria de funciones complejas como es el caso de la constante dieléctrica y el índice de refracción. Estas relaciones de Kramers-Krönig se encuentran conectadas a través de la transformada de Hilbert [58].

2.4.3.3 Brecha óptica

La energía absorbida por los materiales depende de la brecha de banda óptica o energética, denominado en inglés Optical Band Gap (OBG). Además, el índice de refracción es un parámetro que también depende de esta banda energética, por lo que afecta su cálculo a la hora de analizar las propiedades ópticas de estudio de los aglomerados de hollín.

El OBG se define como la energía requerida por un electrón para alcanzar el primer estado excitado, esto es, la diferencia entre el mayor estado energético ocupado del orbital molecular (banda de valencia o energía de valencia (E_v)) y el menor estado energético vacío del orbital molecular (banda de conducción o energía de conducción (E_c)). En función de la distancia interatómica al centro de la partícula, esta energía será mayor o menor, como se puede observar en la Figura 2.17, donde p y s hacen referencia a los orbitales interatómicos. Esa energía requerida se debe al aumento de la absorbancia a un valor de longitud de onda dado, por lo que la banda energética depende del tamaño de la partícula: es mayor para partículas más pequeñas.

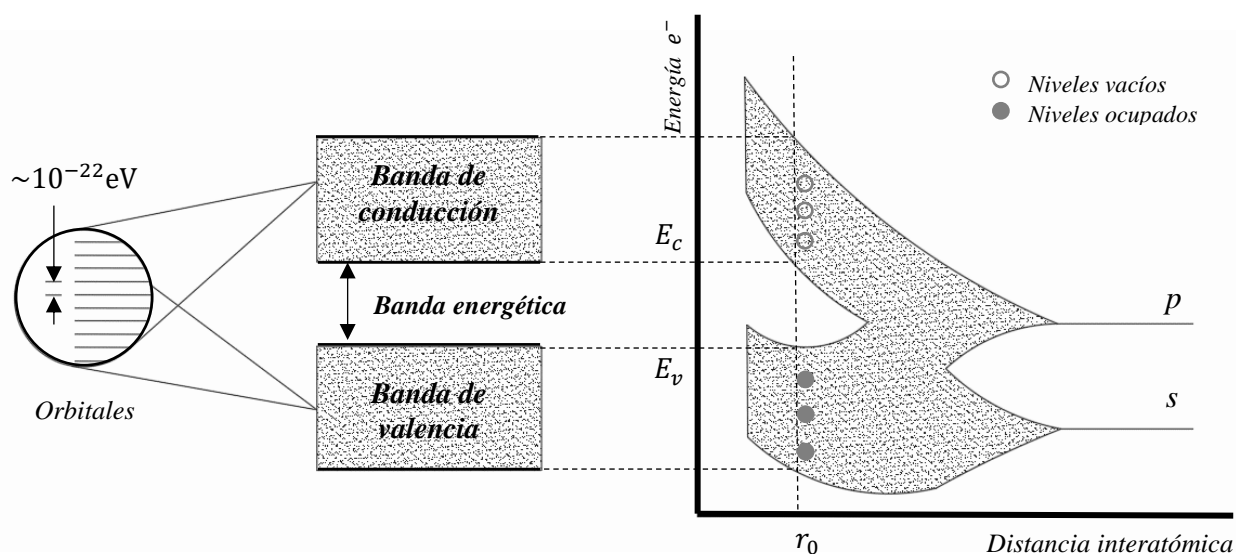


Figura 2.17. Esquema del comportamiento de las bandas de energía en función de la separación interatómica.



2. Características de las partículas y aglomerados

Por lo tanto, puede decirse que el OBG es la energía mínima que incide sobre una partícula para que interaccione, ya que los diversos cambios entre niveles dan lugar a la absorción o emisión de energía. Por lo tanto, si la energía que incide sobre una partícula es menor que el OBG, esta partícula se comporta como un ente transparente ante dicha energía, mientras que, si es mayor, sí existe una interferencia de dicha energía con la partícula.

Esta energía se determina con el producto de la constante de Planck ($h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$) y la frecuencia del fotón (ν) de la luz incidente.

$$E = h \cdot \nu \quad (2.63)$$

En función del tipo de fuente de intensidad lumínica la energía resultante se calcula de una forma u otra. Si es una radiación constante se emplea la expresión (2.64), pero, en el caso de analizar los aglomerados de hollín que se encuentran suspendidos en la atmósfera, se debe tener en cuenta el espectro solar ($E_{espectro}$) obtenido de la asociación ASTM [4] y aplicar la expresión (2.65). En este caso, dado que las unidades de la intensidad del espectro son $\text{W}/\text{m}^2 \text{nm}$, para poder dejar la energía en unidades de eV se debe multiplicar la intensidad por el área de la partícula y la longitud de onda y considerar que 1 eV es $1.602 \cdot 10^{-19} \text{ W} \cdot \text{s}$.

$$h \cdot \nu = \frac{1240}{\lambda \text{ (nm)}} \text{ [eV]} \quad (2.64)$$

$$h \cdot \nu = \frac{E_{espectro} \lambda \text{ (nm)}}{1.602 \cdot 10^{-19}} \pi d_p^2 \text{ [eV/s]} \quad (2.65)$$

Para determinar el OBG del hollín se ha empleado el denominado diagrama de Tauc, empleado por Tauc et al. [93] para explicar la forma en la que absorbe el Germanio y que se suele aplicar para caracterizar las propiedades ópticas de materiales amorfos. Además, este método también ha sido aplicado y desarrollado por Russo et al. en 2017 [81] y en 2019 [82], así como por Minutolo et al. [64].

La idea del diagrama de Tauc se basa en pasar del gráfico de absorbancia (α) respecto de la longitud de onda (mediciones que se obtienen normalmente con los equipos de medida) a una representación de la energía afectada por la absorbancia respecto de la energía incidente en la partícula. Si se desea obtener el OBG, basta con representar en el eje de abscisas la energía de la luz incidente y en las ordenadas la raíz de la absorbancia por la energía de la luz y, si se extrapola la pendiente lineal en la gráfica a absorbancia nula, se obtiene la energía del gap (E_g).

$$\alpha \cdot h \cdot \nu \approx (h \cdot \nu - E_g)^2 \quad (2.66)$$

Tras exponer esto, se muestra la Figura 2.18 en la que se han obtenido las eficiencias de absorción en función de la longitud de onda para partículas esféricas con el índice de refracción de Yon et al. con la aproximación de RDG para varios tamaños de partículas esféricas (50, 100, 150 y 200 nm).



2. Características de las partículas y aglomerados

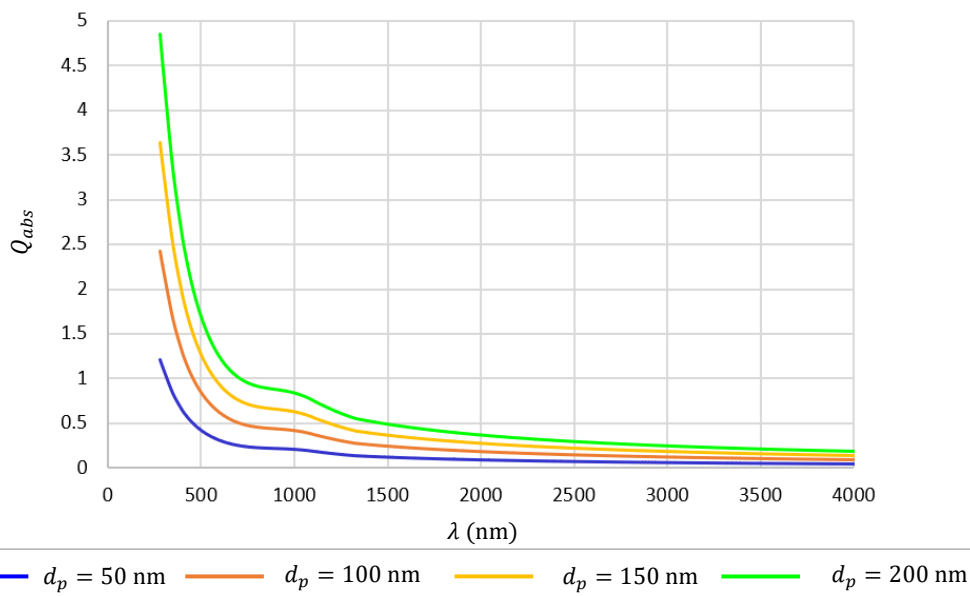


Figura 2.18. Eficiencia de absorción para partículas de varios tamaños en función de la longitud de onda

Seguidamente, se obtiene el diagrama de Tauc con los datos recogidos y las eficiencias de absorción extrayéndose la Figura 2.19 en el caso de emplear la expresión (2.64) y la Figura 2.20 si se emplea el espectro solar (2.65). Para extrapolar a absorbancia nula se parte de 1.81 eV, según indica según Russo et al. [82]. Las líneas discontinuas en la Figura 2.19 indican las líneas de tendencia para cada diámetro de partícula empleado.

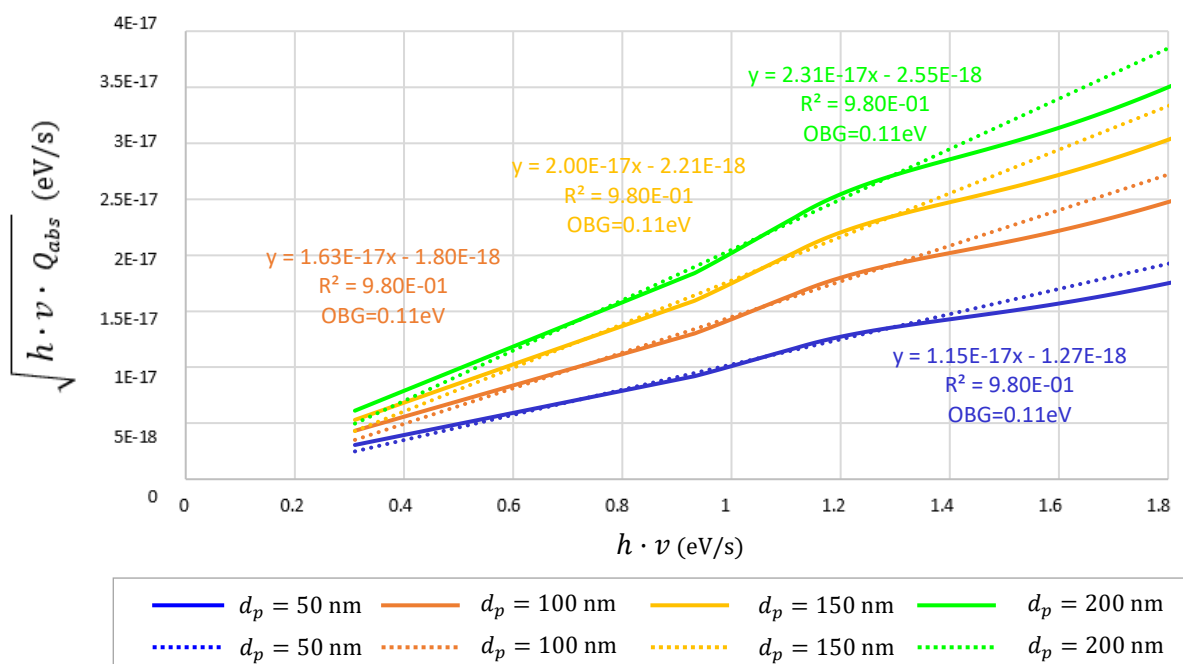


Figura 2.19. Diagrama de Tauc con un valor de radiación constante



2. Características de las partículas y aglomerados

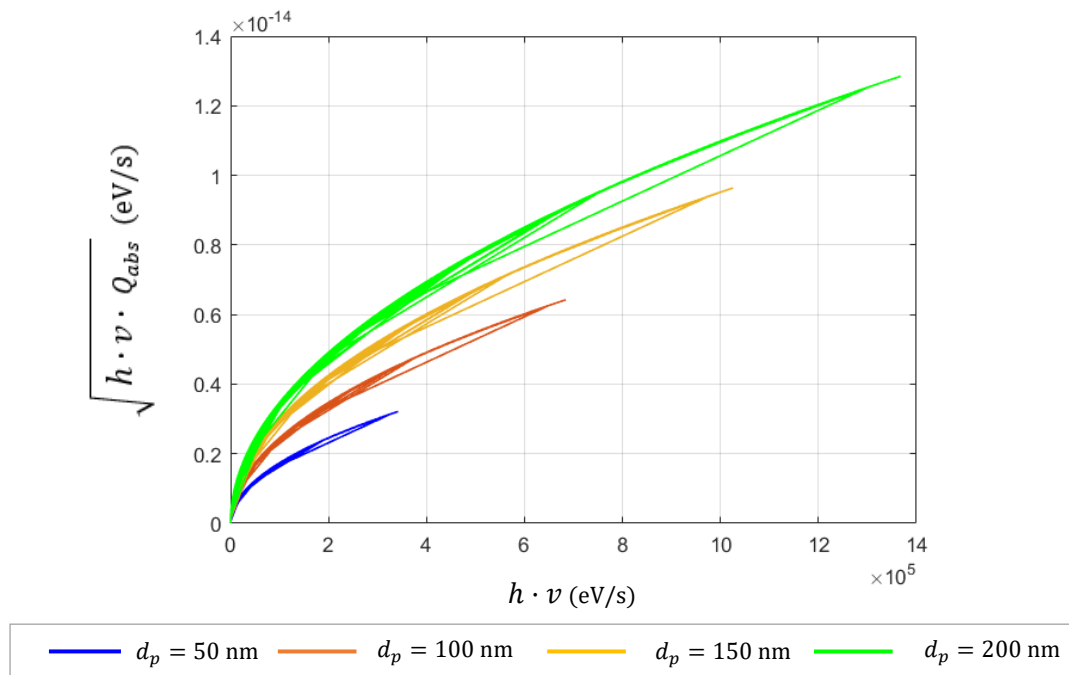


Figura 2.20. Diagrama de Tauc para el espectro solar

Se observa que, para un valor de intensidad de radiación constante, el E_g se hace prácticamente nulo. Además, se observa que, en función del rango de estudio de energía ($h \cdot \nu$), esto es, del rango de longitud de onda que se escoja, el E_g resultante de extrapolar a absorbancia nula es diferente, debido a que las pendientes de las rectas de regresión se ven afectadas. En este caso, el E_g es más próximo a cero si se tienen en cuenta valores de longitud de onda más bajos (con el rango del espectro de 280 a 4000 nm se obtiene un E_g de 0.11 eV, mientras que para menores energías el E_g es de 0.03 eV). Se ha realizado la simulación de la misma forma para aglomerados y se han obtenido los mismos resultados. Si se observa el resultado con el espectro solar, también se aprecia que los valores del E_g son también nulos.

Con el valor del E_g se puede obtener el índice de refracción según la correlación (2.67) [38].

$$m = (2 - 0.87 E_g) - i(1.41 - 1.95 E_g) \quad (2.67)$$

Finalmente, tras realizar el estudio, se concluye que el E_g es nulo y no se puede obtener un valor de OBG variable. Además, para hollín maduro (*black carbon*), la banda de conducción y la de valencia se encuentra solapadas, a diferencia del hollín joven (inmaduro o naciente) o con hidrocarburos (HC) adsorbidos (*brown carbon*) (Figura 2.21), por lo que los valores de E_g son prácticamente nulos. Por lo tanto, para el estudio de las propiedades ópticas de los aglomerados de hollín se opta por emplear otros métodos para obtener el índice de refracción como los indicados en el anterior apartado o el modelo de dispersión.

2. Características de las partículas y aglomerados

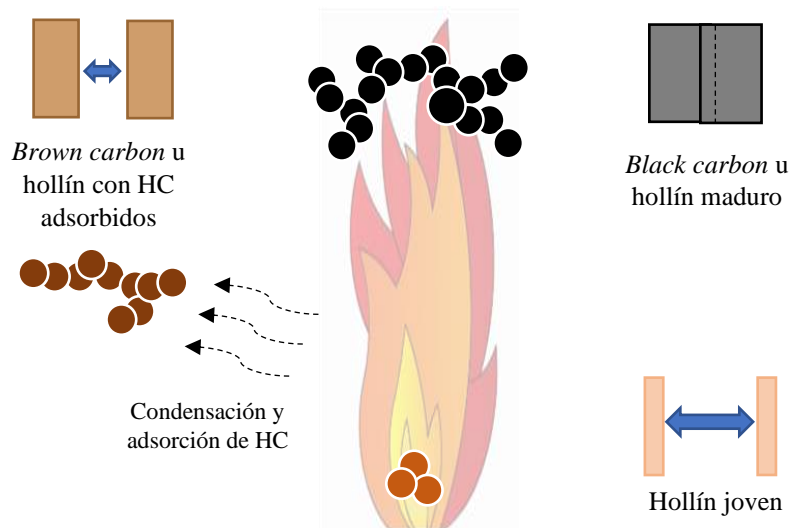


Figura 2.21. Brecha energética del hollín en función de la distancia a la llama y de su composición

Por lo tanto, la Figura 2.17 se muestra particularizada para el caso del hollín maduro en la Figura 2.22 donde la banda de conducción y la banda de valencia se encuentran solapadas, como se ha mencionado anteriormente.

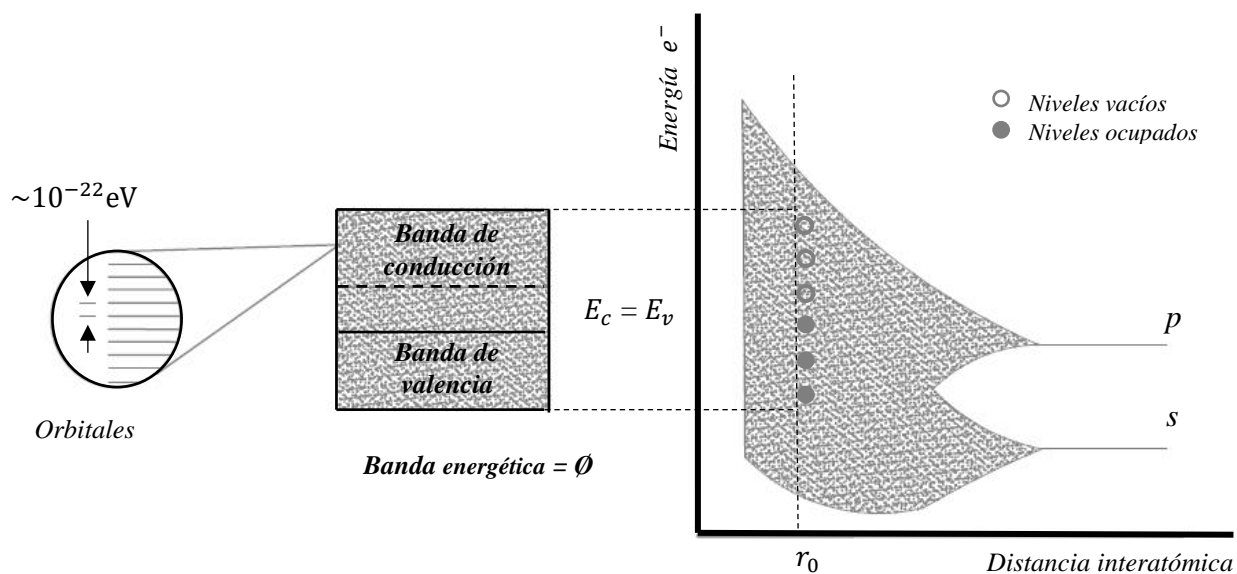


Figura 2.22. Particularización del esquema del comportamiento de las bandas de energía para el hollín maduro.

2.4.3.4 Revisión bibliográfica

En la Figura 2.23, se muestra una recopilación de los valores del índice de refracción obtenidos de las referencias bibliográficas, los determinados con las correlaciones antes indicadas y los valores traducidos a índice de refracción 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).



2. Características de las partículas y aglomerados

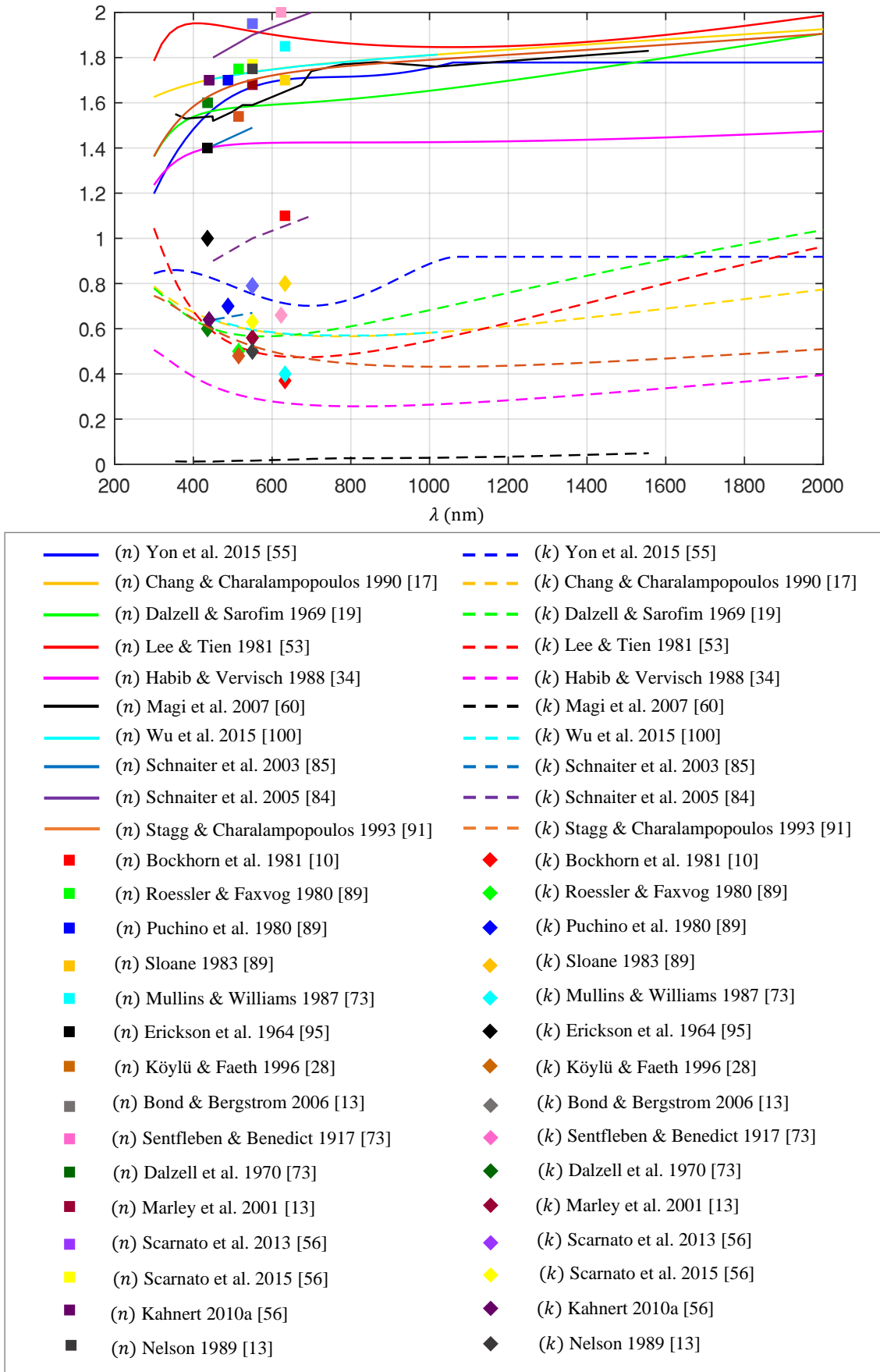


Figura 2.23. Revisión bibliográfica del índice de refracción completa donde las líneas continuas y los cuadrados hacen referencia a la parte real del índice de refracción y las líneas a trazos y los rombos con la parte imaginaria.



2. Características de las partículas y aglomerados

Se observa que la mayoría de los autores sólo han realizado medidas puntuales alrededor de los 500 nm, ya que este parámetro es difícil de medir y la mayoría de los instrumentos de medida realizan mediciones en esa longitud de onda. Los valores que abarcan un mayor rango son los obtenidos por las correlaciones o por el modelo de dispersión.

Por otro lado, para poder evaluar los valores que tienen un mayor rango, se muestra la Figura 2.24 en la que los primeros valores son las correlaciones de Rubio y la de Chang & Charalampopoulos. Cabe decir que Dalzell & Sarofim (D&S) [19] utilizaron el modelo de dispersión (que se explica en el apartado 2.4.2.2) 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) [54] emplearon este modelo, al igual que Habib & Vervisch (H&V) [34] en 1988 y Stagg & Charalampopoulos (S&C) en 1993 [91], para obtener la constante dieléctrica.

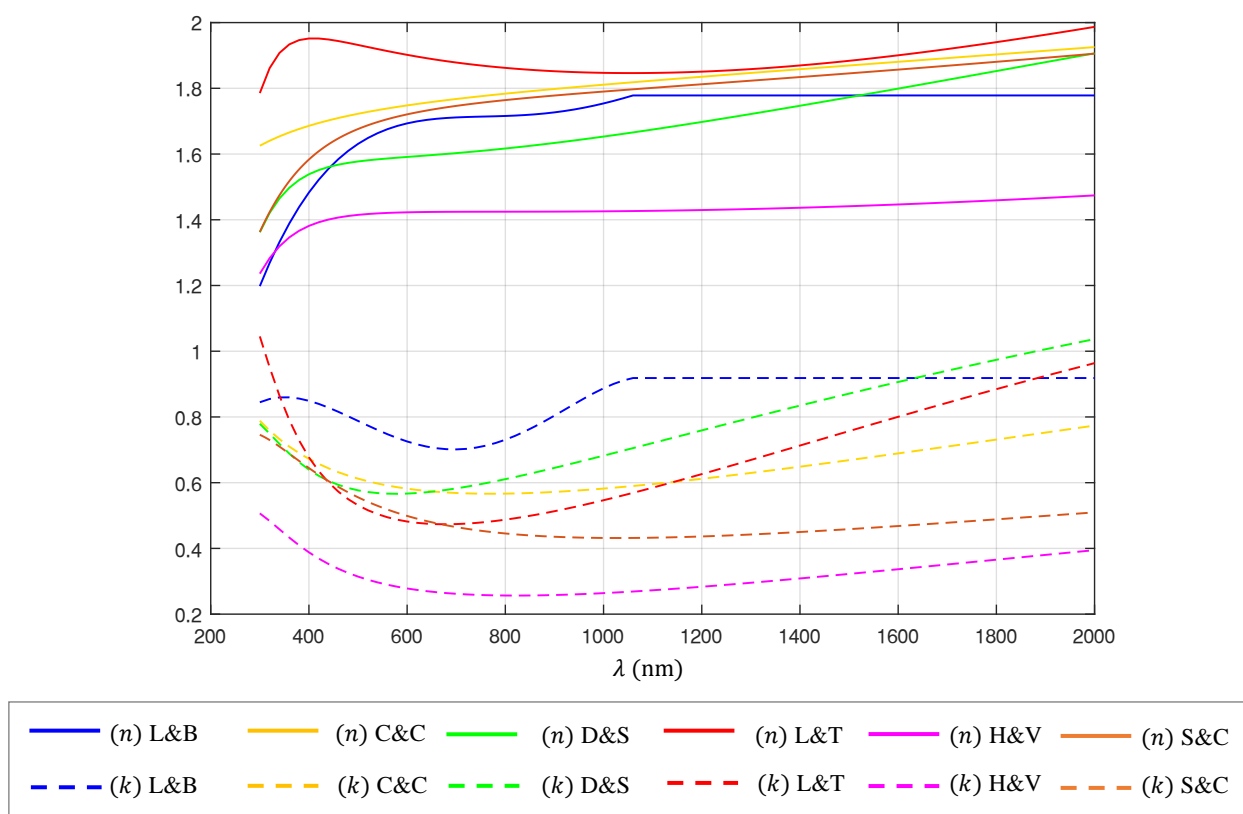


Figura 2.24. Recopilación del índice de refracción del hollín, habiendo sido calculados los de Yon et al. y C&C con correlaciones y los de D&S, L&T, H&V y S&C con el modelo de dispersión.

La dispersión observada en los resultados experimentales se debe, según Bond & Bergstrom [13], 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 [13] 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 ($m =$

2. Características de las partículas y aglomerados

1.95 – i 0.79 obtenido a 550 nm) al cuál confluyen los valores obtenidos tanto por compactación como por grafitización crecientes (ver Figura 2.25 y Figura 2.26)

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

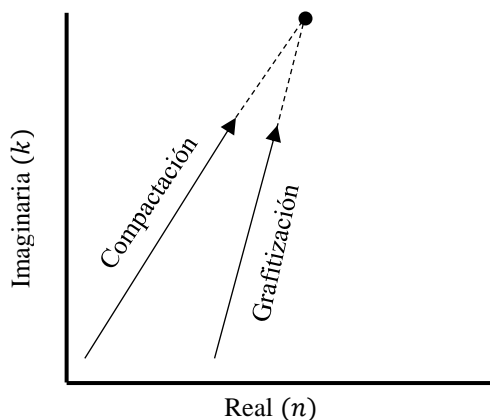


Figura 2.25. Esquema de la tendencia de la grafitización y de un cierto grado de compactación.

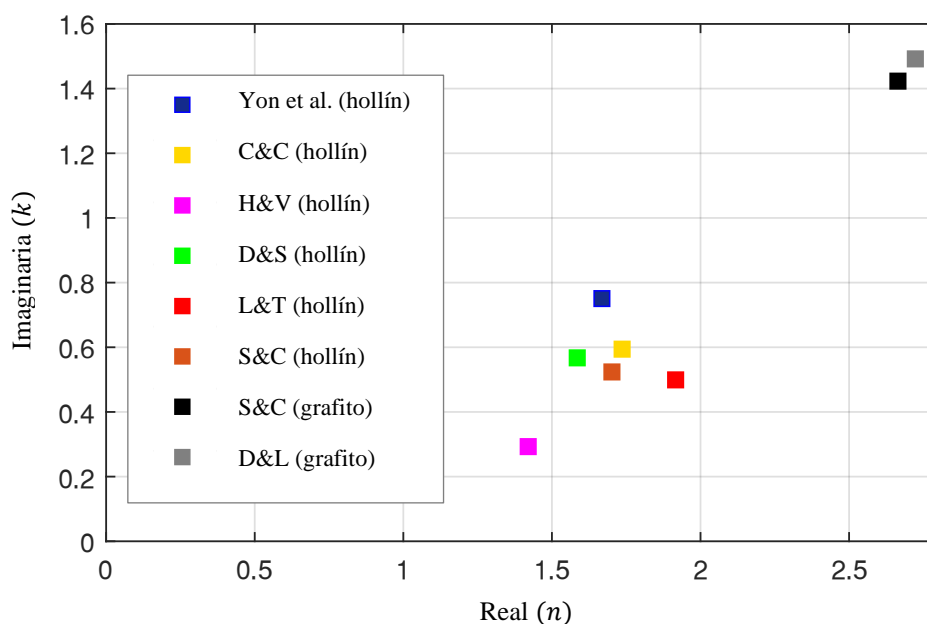


Figura 2.26. Valores de la parte real e imaginaria del índice de refracción a 532 nm.

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 Figura 2.27 se añade el comportamiento del índice de refracción del grafito propuesto por Djurišić & Li (D&L) en 1999 [20] [77] y Stagg & Charalampopoulos (S&C) [91] 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 2.25. 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.

2. Características de las partículas y aglomerados

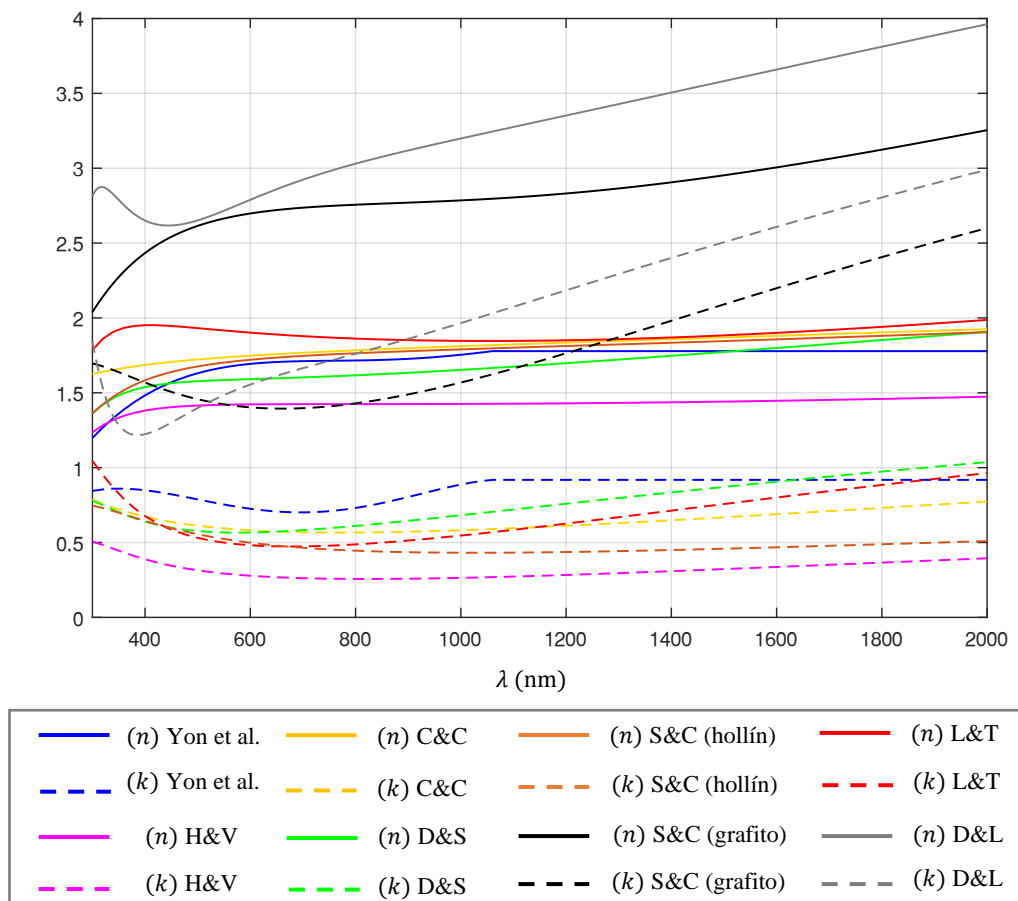


Figura 2.27. Comparación del índice de refracción del hollín y del grafito

2.4.4 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 habitual utilizar la longitud de onda (en nm) para el índice de refracción, mientras que suelen emplearse unidades de energía (en eV) o de frecuencia (en Hz) para la constante dieléctrica.

En la práctica, 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 se basa 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, y de esta forma la expresión se generaliza para cualquier material (no sólo los transparentes).

$$\varepsilon = m^2 \quad (2.68)$$

En concreto, la parte real e imaginaria de ε se pueden deducir a partir de la parte real e imaginaria del índice de refracción [1].



2. Características de las partículas y aglomerados

$$\varepsilon_{real} = n^2 - k^2 \quad (2.69)$$

$$\varepsilon_{imag} = 2 k n \quad (2.70)$$

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

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\varepsilon_{real} + \sqrt{\varepsilon_{real}^2 + \varepsilon_{imag}^2}} \quad (2.71)$$

$$k = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{-\varepsilon_{real} + \sqrt{\varepsilon_{real}^2 + \varepsilon_{imag}^2}} \quad (2.72)$$

En la Figura 2.28 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 (2.71) y (2.72), 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 (2.64).

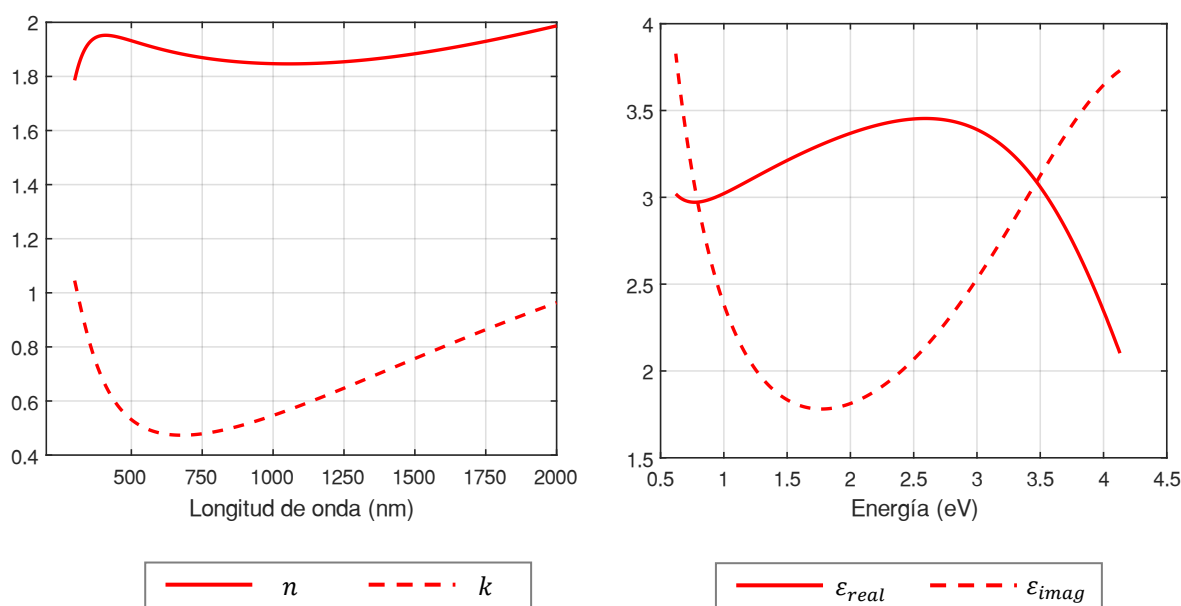


Figura 2.28. Comparación de los valores del índice de refracción y la constante dieléctrica empleando el modelo de dispersión con los parámetros de Lien & Tien.

2.4.5 Regímenes de Rayleigh y de Mie

La dispersión de la luz es el fenómeno por el cual el haz de luz incidente sobre un material se dispersa en diferentes direcciones al atravesar el material, en el caso de interés de este trabajo, una partícula. La forma en la que se dispersa ese haz de luz incidente depende de las características de la radiación incidente, del tamaño de la partícula sobre la que incide y de las propiedades ópticas del medio en el que se encuentra.

Por lo tanto, los parámetros que gobiernan la dispersión de la luz son la longitud de onda (λ) del haz de luz incidente, el tamaño de la partícula expresado normalmente como el tamaño adimensional (α) y del índice de refracción complejo.



2. Características de las partículas y aglomerados

El tamaño adimensional de la partícula se define según la expresión (2.73) donde d_p es el diámetro de la partícula (nm) y λ es la longitud de onda en (nm).

$$\alpha = \frac{\pi d_p}{\lambda} \quad (2.73)$$

En función del valor de este parámetro, se pueden distinguir diferentes regímenes de dispersión:

- Si $\alpha \ll 1$, se encuentra en el régimen de la dispersión de Rayleigh
- Si $\alpha \sim 1$, es el régimen de dispersión de Mie
- Si $\alpha \gg 1$, se trata del régimen de la dispersión geométrica

Aunque no se indica en la anterior clasificación, la dispersión es despreciable para valores muy pequeños del parámetro α . Esto se puede observar en la Figura 2.29 donde, además, se muestran los diversos regímenes de dispersión en función del tamaño de partículas esféricas y de la longitud de onda.

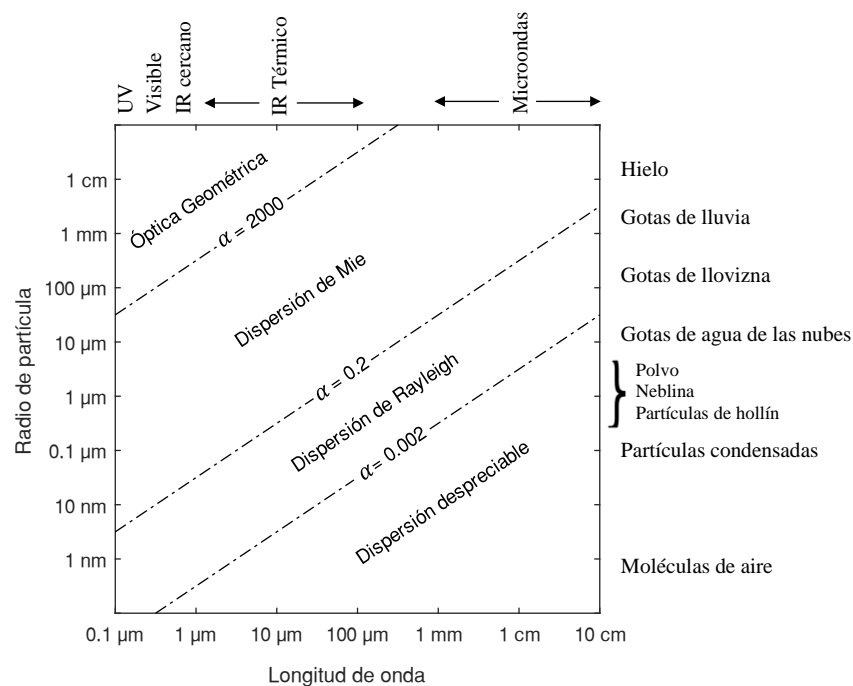


Figura 2.29. Regímenes de dispersión relacionados con el tamaño de la partícula y de la longitud de onda basada en [43].

La razón de utilizar la teoría de Rayleigh se basa en que, aunque el método de Mie es una resolución analítica de las ecuaciones de Maxwell de campos electromagnéticos y es válido para cualquier tamaño de la partícula, es más costoso de ejecutar computacionalmente. Por este motivo, se emplean ecuaciones más sencillas siempre y cuando las partículas tengan un tamaño mucho más pequeño que la longitud de onda incidente, como suele ser el caso de las partículas primarias de los aglomerados de hollín. A este rango de tamaños se le denomina régimen de Rayleigh, al ser el rango en el que es aplicable la teoría de Rayleigh.

La teoría de Rayleigh resuelve la dispersión de la radiación electromagnética por partículas mucho más pequeñas que la longitud de onda de la radiación incidente [11]. La radiación luminosa es una onda electromagnética, resultado de superponer un campo eléctrico y un campo magnético (como se puede observar en la Figura 2.30).

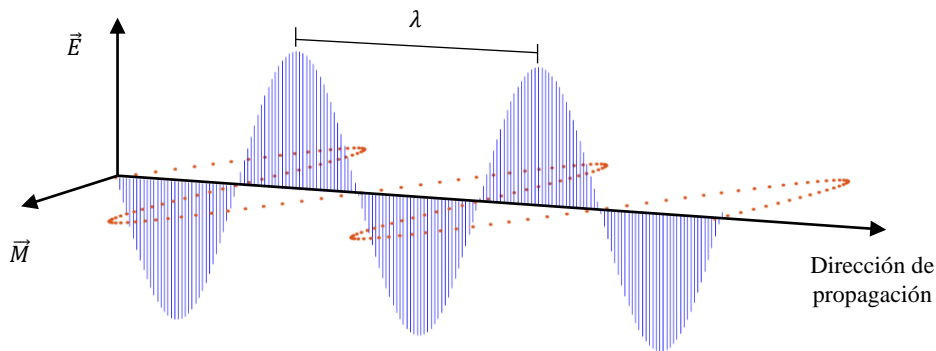


Figura 2.30. Representación de la onda electromagnética donde \vec{E} indica el campo eléctrico y \vec{M} el campo magnético.

Al incidir esta onda sobre una partícula, se produce la polarización eléctrica de la misma, esto es, el campo eléctrico genera sobre la partícula un dipolo que provoca que la partícula se mueva a la misma frecuencia que la de la radiación recibida. Este dipolo oscilante emite a su vez una energía electromagnética, en direcciones distintas a la incidente, la cual constituye la dispersión [41].

Para una dirección de dispersión arbitraria, dicha oscilación del dipolo se descompone en dos componentes: una de ellas perpendicular a la dirección de la dispersión (también denominada vertical (I_{\perp}), donde el campo eléctrico se propaga en dirección perpendicular) y la otra paralela a dicha dirección (también llamada horizontal ($I_{//}$), ya que el campo eléctrico se propaga en dirección paralela a la dirección incidente) [11] [41]. Dichas denominaciones de vertical y horizontal no hacen referencia al plano terrestre sino a la dirección de dispersión.

$$I_{\perp} = \frac{16 \pi^4 r_p^6}{r^2 \lambda^4} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \quad (2.74)$$

$$I_{//} = \frac{16 \pi^4 r_p^6}{r^2 \lambda^4} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \cos^2 \theta \quad (2.75)$$

La polarización se obtiene con la contribución de las dos componentes de la intensidad de la dispersión, al igual que también se puede definir en función del ángulo de dispersión (θ).

$$P = \frac{I_{\perp} - I_{//}}{I_{\perp} + I_{//}} = \frac{1 - \cos^2 \theta}{1 + \cos^2 \theta} \quad (2.76)$$

Esta dispersión de luz en el régimen de Rayleigh se puede representar por medio de la distribución angular en coordenadas polares, como se muestra en la Figura 2.31, donde la contribución paralela es la línea de trazos, la perpendicular es la de trazo punto y la de trazo continuo es la semisuma de las dos contribuciones. Esta última coincide con la luz polarizada a 45° o con la intensidad de la luz no polarizada.

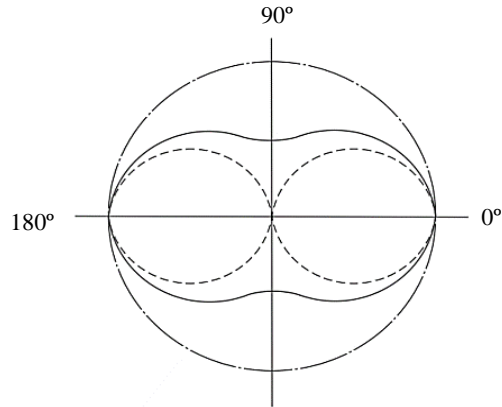


Figura 2.31. Representación de la distribución angular en coordenadas polares de la dispersión de luz en 2D de una esfera de pequeño tamaño comparada con la longitud de onda incidente.

Para la aplicación del régimen de Rayleigh, además de la condición de que el tamaño adimensional (α) sea muy inferior a 1 (ecuación (2.77) se debe tener en cuenta el valor del índice de refracción, m , por medio de la ecuación (2.78).

$$\frac{\pi d_p}{\lambda} \ll 1 \quad (2.77)$$

$$\frac{\pi d_p}{\lambda} |m - 1| \ll 1 \quad (2.78)$$

La eficiencia de dispersión se puede obtener de realizar la integral doble de la expresión de la intensidad de la radiación (I), (cuyas las contribuciones perpendicular y paralela se han expresado en las ecuaciones (2.74) y (2.75)) junto a la distancia desde la partícula (r^2), el ángulo de dispersión (θ) y el ángulo entre la dirección de la dispersión y la del dipolo (ψ). Tras realizar esto se obtiene la expresión (2.79).

$$Q_{sca} = \frac{128 \pi^4 r_p^4}{3 \lambda^4} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \quad (2.79)$$

Sustituyendo el valor del diámetro adimensional (α) en la expresión (2.79), ésta se simplifica en la expresión (2.80).

$$Q_{sca} = \frac{8}{3} \alpha^4 \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \quad (2.80)$$

Por otro lado, la eficiencia de absorción se obtiene a través de la expresión (2.81) mientras que la eficiencia de extinción es la suma de la eficiencia de dispersión y de absorción [89] [80].

$$Q_{abs} = -4 \alpha \operatorname{Im} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \quad (2.81)$$

La eficiencia definida en la expresión (2.80) hace referencia a la dispersión total (Q_{sca}). No obstante, también existe la dispersión diferencial ($Q_{sca_{vv}}$), parámetro invariable e independiente de la dirección de la polarización y del ángulo de la dispersión (θ), ya que se trata de la componente vertical.

$$Q_{sca_{vv}} = \alpha^4 \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \quad (2.82)$$

La diferencia entre la dispersión de Mie y de Rayleigh se puede observar en la Figura 2.32. La dispersión de Rayleigh tiene la misma forma tanto hacia delante como hacia atrás (factor de asimetría nulo), tal y como se observa en la Figura 2.31. Sin embargo, la dispersión de Mie presenta un lóbulo más predominante hacia delante y menos hacia atrás (factor de asimetría positivo) conforme las partículas son de mayor tamaño (a igualdad de longitud de onda) o conforme la longitud de onda de la radiación incidente es menor (a igualdad de tamaño de partícula). En este caso, dado que se emplea la teoría de Mie, se puede determinar el factor de asimetría gracias a la expresión de Debye [11].

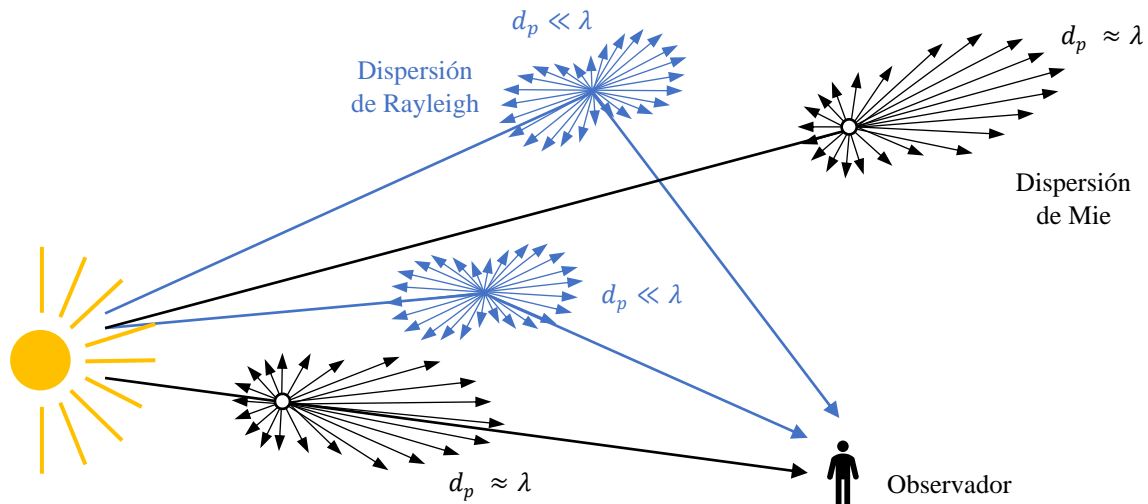


Figura 2.32. Esquema de la dispersión de Rayleigh y de Mie.

2.5 Métodos de determinar las propiedades ópticas de aglomerados

2.5.1 Revisión de los métodos de cálculo de las propiedades ópticas

Las eficiencias de absorción, dispersión y extinción son las propiedades ópticas claves para poder analizar el comportamiento de los aglomerados tanto cuando están en forma de aerosoles como cuando se encuentran depositados en las superficies.

Estas propiedades se han estudiado a través de numerosas medidas experimentales [68] y mediante el desarrollo de diversas aproximaciones y modelados matemáticos [89] [36] en función de la forma y del tamaño de las partículas a considerar. No obstante, aunque las partículas primarias que forman los aglomerados tienen formas aproximadamente esféricas, los aglomerados presentan formas arbitrarias, por lo que no se puede emplear la teoría de Mie para determinar sus propiedades ópticas y es necesario aplicar algunas aproximaciones de fenómenos ópticos o geométricos. En la Figura 2.33 se muestra un esquema de los distintos métodos existentes para la determinación de las propiedades ópticas.

Por un lado, si las partículas que componen el aglomerado son partículas esféricas o bien se identifica al propio aglomerado como una esfera, es posible emplear los modelos basados en las teorías de Mie y de Rayleigh.

- En primer lugar, la aproximación de Rayleigh-Debye-Gans (RDG) permite estudiar las propiedades ópticas de las partículas primarias que conforman al aglomerado de forma independiente y aplicar a cada una de ellas la teoría de Rayleigh. Esta teoría es válida para partículas cuyo tamaño es mucho menor que la luz de onda incidente (rango habitual de las partículas primarias de los aglomerados de hollín). Por lo tanto, a este rango de tamaños en el que es aplicable la teoría de Rayleigh se le



2. Características de las partículas y aglomerados

denomina el régimen de Rayleigh. La ventaja del empleo de esta teoría se basa en que se simplifican los cálculos respecto a la teoría de Mie, ya que no es necesario recurrir a las funciones de Bessel. No obstante, a la hora de estudiar el comportamiento de los aglomerados, se debe tener en cuenta la dispersión múltiple producida por los dispersores empleando un factor de corrección determinado como el propuesto por Mountain & Mulholland (MM) (aunque también se le denomina el de Fisher & Burford modificado [30]) o el de Köylü & Faeth (KF). En cambio, a diferencia de la dispersión, no se produce una absorción múltiple (ya que la energía que se absorbe ya no puede volver a absorberse). No obstante, algunos autores [7] [102] proponen utilizar también una correlación para tener en cuenta que parte de la intensidad de las partículas individuales puede ser finalmente absorbida por otras.

- En segundo lugar, se encuentran los modelos de Medio Efectivo (ME) que identifican al aglomerado con una esfera que lo engloba compuesta por el material del aglomerado caracterizado por su fracción volumétrica y por el material restante presente en dicha esfera. Una vez cuantificadas las fracciones volumétricas de cada material, se determina el valor promedio del índice de refracción efectivo a través de varios modelos: interpolación lineal [48], regla de mezcla potencial [87], la aproximación de Lorentz-Lorenz (LL) [3], la ecuación de Maxwell-Garnett (MG) [3] [48], la expresión de Lakhtakia-Vikram (LV) [36], el modelo de Bruggemann (B) [3] [48], la expresión de Lumme-Rahola (LR) [59] y la relación de Polder-Van Santen (PVS) [76]. Dado que el tamaño de la esfera que circunscribe al aglomerado no cumple, por lo general, las condiciones del régimen de Rayleigh, éste no es aplicable y es necesario emplear la teoría de Mie.
- En tercer lugar, se encuentra el método denominado Generalización de la Teoría de Mie para múltiples partículas (GMM) desarrollado por Xu [101]. Esta formulación se basa en el teorema de superposición, que permite representar el campo dispersado por una esfera como el campo excitado por otra esfera. Se trata de un modelo preciso, a la vez que costoso computacionalmente, dado que es necesario resolver un sistema de ecuaciones lineales formado por el conjunto de la teoría de Mie y del teorema de superposición. Para poder resolver esta formulación matemática, se suele emplear el método de Superposición T-Matrix (STM) propuesto por Waterman y desarrollado por Mishchenko [66] [67].

Por otro lado, si las partículas tienen una forma arbitraria, se puede aplicar el método de Superposición T-Matrix (STM) o el Discrete Dipole Approximation (DDA) o Coupled Dipole Approximation [65]. Este último es una técnica flexible y con una alta capacidad computacional que permite determinar la dispersión y la absorción de partículas con formas arbitrarias a través de una aproximación de la partícula a estudiar, en este caso, el aglomerado, como un vector de pequeños dipolos eléctricos.

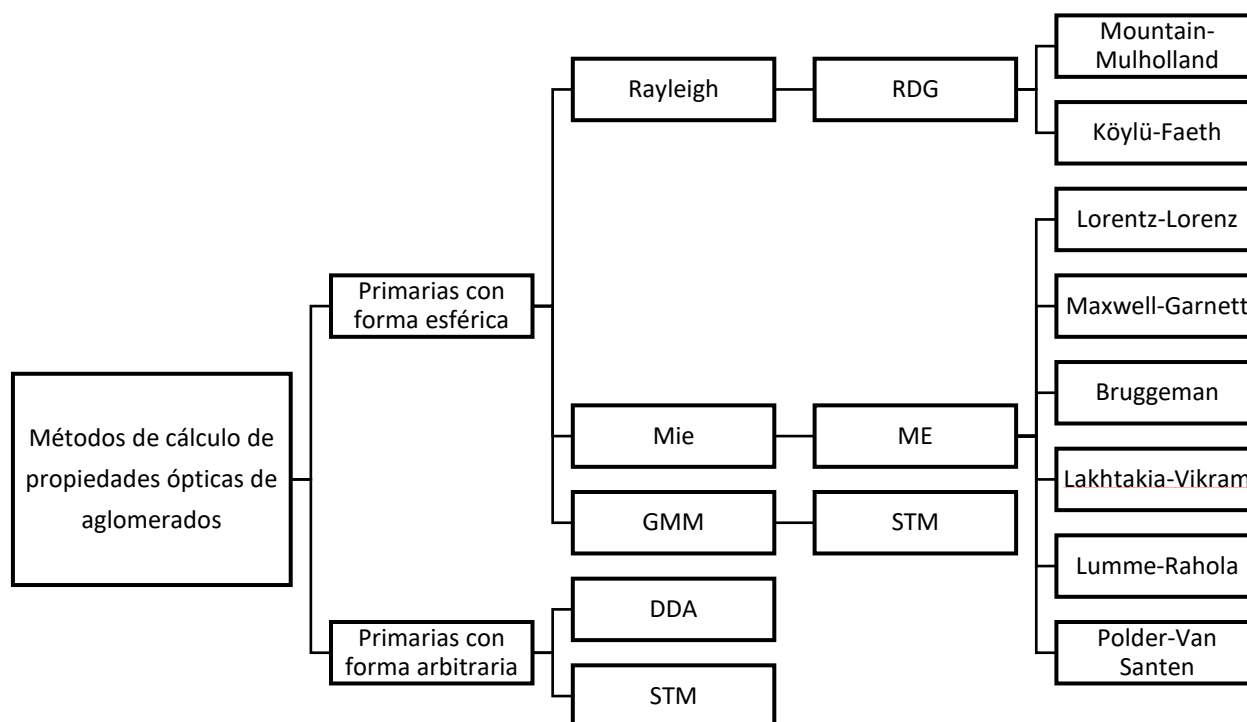


Figura 2.33. Clasificación de los métodos de cálculo de las propiedades ópticas.

2.5.2 Aproximación de Rayleigh-Debye-Gans

La aproximación de Rayleigh-Debye-Gans (RDG) para aglomerados consiste en considerar las partículas primarias que lo componen como dispersores individuales sin interacciones entre sí y corregir, posteriormente, los resultados para tener en cuenta la dispersión entre ellas. Para evaluar este método, se profundiza primero en la teoría de Rayleigh para definir, previamente, el comportamiento de las partículas primarias que componen el aglomerado.

La dispersión múltiple se refiere al fenómeno que ocurre cuando a un conjunto de partículas que conforman una sustancia o elemento le llega un haz de radiación incidente sobre las mismas y éstas dispersan dicha energía, pero, al encontrarse muy próximas, se produce una re-dispersión entre las partículas vecinas. Dicho comportamiento se esquematiza en la Figura 2.34.

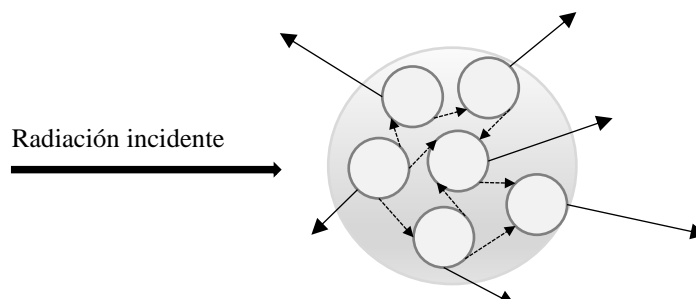


Figura 2.34. Esquema del comportamiento de la dispersión múltiple donde las flechas de trazo continuo indican la dispersión de luz directa cada partícula y las de trazo discontinuo la dispersión entre partículas vecinas.

Para aplicar la aproximación de RDG, y de esta forma obtener las eficiencias de los aglomerados de hollín, es necesario aplicar correcciones para la dispersión. En general, se aplican correcciones para la

2. Características de las partículas y aglomerados

dispersión total [30] [47]. Sin embargo, además, algunos autores [7] [102] [21] proponen aplicar correcciones a las eficiencias de la absorción y de la dispersión diferencial. Un esquema de dichos factores de corrección se muestra en la Figura 2.35.

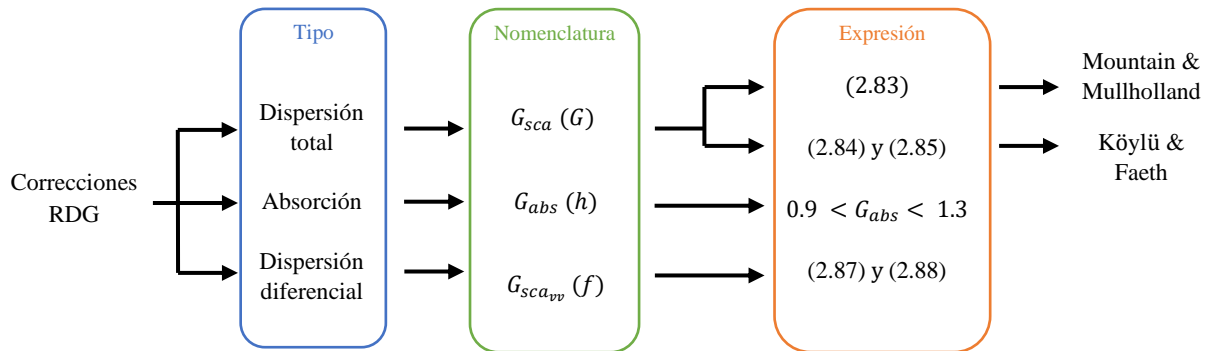


Figura 2.35. Esquema de los factores de corrección de la dispersión

En el caso de la dispersión total existen interacciones internas entre los dispersores independientes, sobre todo en aglomerados formados por un gran número de partículas, por lo que es necesario corregirla. Para ello, se multiplica la eficiencia de dispersión por un factor corrector (G_{sca} , habitualmente denominado en la literatura como G).

Una primera corrección es la basada en la teoría de la dispersión de Fisher & Burford [30] y fue propuesta por Mountain & Mullholland [71]. Esta corrección incluye la dimensión fractal en la función de corrección para poder incorporar la geometría del aglomerado, ya que esas interacciones dependen de la forma de éste. Esta corrección se muestra en la expresión (2.83) donde β es un parámetro que agrupa los términos $3D_f\lambda^2/32(\pi r_g)^2$.

$$G_{sca} = \left(1 + \frac{16(\pi r_g)^2}{3D_f\lambda^2}\right)^{-\frac{D_f}{2}} = \left(1 + \frac{1}{2\beta}\right)^{-\frac{D_f}{2}} \quad (2.83)$$

Por otro lado, Köylü & Faeth [47] proponen dos formas distintas para el valor de G en función del valor de β . Cuando el valor de β es igual o superior a la unidad, se emplea la expresión (2.84) y en caso contrario se emplea la expresión (2.85). Sin embargo, estas expresiones tienen un punto singular cuando la dimensión fractal es igual a 2.

Si $\beta \geq 1$

$$G_{sca} = 1 - \frac{8}{3} \left(\frac{\pi r_g}{\lambda}\right)^2 \quad (2.84)$$

Si $\beta < 1$

$$G_{sca} = \frac{\beta}{2}(3 - 3\beta + 2\beta^2) - \frac{(2\pi r_g\beta)^2}{3\lambda}(3 - 4\beta + 3\beta^2) + \left(\frac{4\pi r_g}{\lambda}\right)^{-D_f} \left[\frac{3}{2 - D_f} - \frac{12}{(6 - D_f)(4 - D_f)} - 3\beta^{1-D_f/2} \left(\frac{1}{2 - D_f} - \frac{2\beta}{4 - D_f} + \frac{2\beta^2}{6 - D_f} \right) \right] \quad (2.85)$$



2. Características de las partículas y aglomerados

Además de la dispersión, la absorción también puede ser corregida, ya que, al considerarse la interacción entre las partículas, la energía absorbida puede aumentar como efecto de la dispersión múltiple.

Según el estudio de Berry & Percival [7] no es necesario una función de corrección de la absorción entre las partículas primarias cuando la dimensión fractal del aglomerado es menor que 2. No obstante, para aglomerados con alta dimensión fractal, gran parte de la radiación dispersada por las partículas individuales puede ser finalmente absorbida por otras [102]. Por este motivo, varios autores [7] [102] aplican un coeficiente G_{abs} (normalmente calificado en la literatura como h) para mayorar la energía absorbida. Si no se considera esta corrección de la absorción, se puede llegar a subestimar hasta un 30 % los valores de eficiencia obtenidos [13].

Liu et al. realizan en 2020 [56] una revisión de los coeficientes que se han empleado por autores como Yon et al. en 2008 [102] y en 2014 [103], así como Sorensen et al. en 2018 [89] llegando a un rango de valores de G_{abs} entre 0.9 y 1.3. Este coeficiente es función de los parámetros morfológicos de los aglomerados, de la longitud de onda y del índice de refracción.

Igualmente, la dispersión diferencial también debe ser corregida con un factor $G_{sca_{vv}}$ (normalmente indicado como f en la literatura). Este factor se muestra en varios artículos como los de Dobbins & Megaridis [21] o Yon et al. [103] y depende del parámetro q denominado vector de onda de la dispersión, que es función a su vez, del ángulo de dispersión (θ) y se define como el módulo del vector de dispersión.

$$q = \frac{4 \pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2.86)$$

La dispersión independiente puede ser aceptada como una aproximación válida siempre y cuando el número de partículas primarias que interactúan es bajo. A esto se le denomina el régimen de Guinier, asociado con $(q r_g)^2 < 1.5 D_f$. Cuando el aglomerado se compone de un gran número de partículas primarias, o cuando están organizadas de forma compacta (con altos valores de dimensión fractal), entra en el régimen de la ley de potencias ($(q r_g)^2 \geq 1.5 D_f$), donde no son despreciables las interacciones internas entre los dispersores individuales [90] [16].

Para aglomerados orientados de forma aleatoria, se determina el factor de corrección de la dispersión diferencial, $G_{sca_{vv}}$, empleando expresiones diferentes en función de si se encuentra en un régimen u otro:

$$\text{Si } (q r_g)^2 < 1.5 D_f$$

$$G_{sca_{vv}} = \exp\left(-\frac{(q r_g)^2}{3}\right) \quad (2.87)$$

$$\text{Si } (q r_g)^2 \geq 1.5 D_f$$

$$G_{sca_{vv}} = \left(\frac{0.55 D_f}{(q r_g)^2}\right)^{D_f/2} \quad (2.88)$$

En la expresión (2.88) Farias et al. [28] aproxima el factor 0.55 a 1 porque trabaja con valores de D_f hasta 2, mientras que otros autores como Dobbins & Megaridis [21] o Yon et al. [103] mantienen el factor 0.55 para abarcar un mayor rango de D_f .



2. Características de las partículas y aglomerados

Esta corrección permite describir la dependencia angular de la intensidad de dispersión de los aglomerados y puede utilizarse (ver propuestas de trabajos futuros en el capítulo 6) para obtener los diagramas de dispersión de los aglomerados (ver Figura 2.32).

2.5.3 Modelos de Medio Efectivo

Los modelos de Medio Efectivo se basan en calcular las propiedades ópticas de un aglomerado de hollín en forma de aerosol aproximando la geometría del aglomerado al de una esfera que lo circunscribe, pudiendo emplearse la teoría de Mie para el cálculo de las propiedades ópticas. Esto requiere estimar el índice de refracción de la esfera como un promedio de sus componentes. Por tanto, los distintos modelos de Medio Efectivo se distinguen por la regla de mezcla aplicada para el cálculo de dicho promedio.

Tal y como se ha indicado en el apartado 2.5.1, existen varios modelos para determinar el índice de refracción efectivo (m_{ef}) [87]. El más sencillo de ellos se basa en realizar una interpolación lineal entre la parte que conforma el hollín de la esfera (m_h) y el medio que lo rodea (m_m), como se puede observar en la expresión (2.89), donde, en el caso de considerar el medio ambiente aire, el índice de refracción de éste es la unidad. Sin embargo, esta opción ha sido escasamente utilizada en la literatura.

$$m_{ef} = f_v m_h + (1 - f_v) m_m \quad (2.89)$$

La interpolación lineal es básicamente una particularización de la regla de mezcla potencial [87] (expresión (2.90)) donde el exponente a indica la potencia a la que se eleva la expresión y en el caso de interpolación lineal este valor corresponde con la unidad [94].

$$m_{ef} = [f_v m_h^a + (1 - f_v) m_m^a]^{1/a} \quad (2.90)$$

Algunos autores han empleado esta regla de mezcla. como es el caso de Looyenga en 1965 [57] ($a = 1/3$) o Birchak et al. en 1974 [8] ($a = 1/2$).

No obstante, estos modelos no se aproximan de forma adecuada al índice de refracción efectivo real, por lo que se han desarrollado modelos más precisos (Lorentz-Lorenz, Maxwell-Garnett y Bruggeman) que parten de una expresión genérica de las mezclas multifase donde se considera el material mayoritario, en este caso el hollín, y la contribución del resto de los componentes de forma separada [87]

$$\frac{m_{ef}^2 - m_m^2}{m_{ef}^2 + 2m_m^2} = \sum_{n=1}^N f_n \frac{m_n^2 - m_m^2}{m_n^2 + 2m_m^2} \quad (2.91)$$

donde f_n es la fracción volumétrica de la fase n de la mezcla y m_n es el índice de refracción del componente correspondiente a n .

Si se particulariza esta expresión para el caso de tener dos componentes o fases en el interior de la esfera, considerando que f_v es la fracción volumétrica del hollín y el resto de la esfera ($f_{v2} = 1 - f_v$) es aire, y sabiendo que $m_{aire} = 1$, se tiene la expresión (2.92).

$$\frac{m_{ef}^2 - m_m^2}{m_{ef}^2 + 2m_m^2} = f_v \frac{m_h^2 - m_m^2}{m_h^2 + 2m_m^2} + (1 - f_v) \frac{1 - m_m^2}{1 + 2m_m^2} \quad (2.92)$$



2. Características de las partículas y aglomerados

En la literatura se han empleado diferentes reglas de mezcla, tal y como se resumen en el esquema de la Figura 2.36. Además, para todos los métodos se realiza la hipótesis de que en el caso de realizar el estudio para aglomerados el índice de refracción del aire es la unidad.

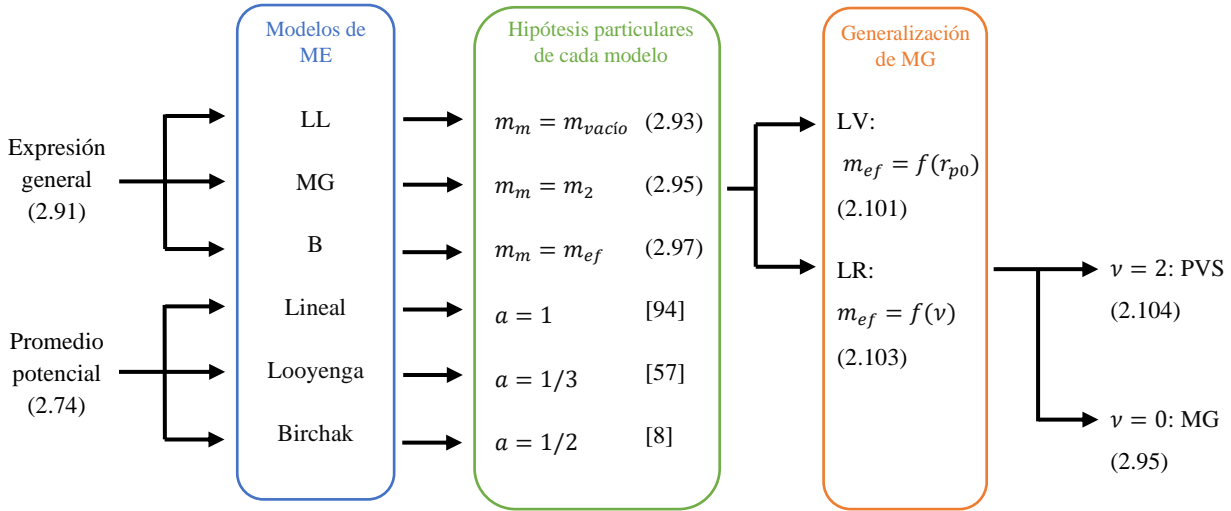


Figura 2.36. Esquema de los pasos a seguir para obtener el índice de refracción efectivo en función del modelo de ME

El primer modelo que se presenta es el de Lorentz-Lorenz (LL) [3]. Este modelo supone que el medio ambiente es el vacío, por lo que se toma un valor del índice de refracción del medio ambiente unitario.

$$\frac{m_{ef}^2 - 1}{m_{ef}^2 + 2} = f_v \frac{m_h^2 - 1}{m_h^2 + 2} \quad (2.93)$$

Despejando de esta expresión el índice de refracción efectivo se obtiene la expresión (2.94).

$$m_{ef}^2 = \frac{1 + 2f_v \left(\frac{m_h^2 - 1}{m_h^2 + 2} \right)}{1 - f_v \left(\frac{m_h^2 - 1}{m_h^2 + 2} \right)} \quad (2.94)$$

Otra posibilidad de cálculo es el modelo propuesto por Maxwell-Garnett (MG) [3]. En este modelo la hipótesis que se emplea para el medio es que el medio ambiente y el componente 2 son el mismo.

$$\frac{m_{ef}^2 - 1}{m_{ef}^2 + 2} = f_v \frac{m_h^2 - 1}{m_h^2 + 2} \quad (2.95)$$

Despejando de esta expresión el índice de refracción efectivo se obtiene la expresión (2.96).

$$m_{ef}^2 = \frac{m_h^2(2f_v + 1) + 2(-f_v + 1)}{m_h^2(-f_v + 1) + (f_v + 2)} \quad (2.96)$$

Otra forma de calcular el índice de refracción efectivo es empleando el modelo postulado por Bruggemann (B) [3] que impone que el medio ambiente hace el papel de medio efectivo.



2. Características de las partículas y aglomerados

$$f_v \frac{m_h^2 - m_{ef}^2}{m_h^2 + 2m_{ef}^2} + (1 - f_v) \frac{1 - m_{ef}^2}{1 + 2m_{ef}^2} = 0 \quad (2.97)$$

Despejando de esta expresión el índice de refracción efectivo se obtiene la expresión (2.98).

$$m_{ef}^2 = \frac{-\left(\frac{3}{2}f_v - 1\right) + \left(\frac{3}{2}f_v - \frac{1}{2}\right)m_h^2}{2} \pm \frac{\sqrt{\left[\left(\frac{3}{2}f_v - 1\right) - \left(\frac{3}{2}f_v - \frac{1}{2}\right)m_h^2\right]^2 + 2m_h^2}}{2} \quad (2.98)$$

Por otro lado, existen otros modelos que no parten de la expresión general (2.91), sino que son generalizaciones del modelo de Maxwell-Garnett basadas en los resultados experimentales obtenidos. Este es el caso del modelo de Lakhtakia-Vikram (LV) [36] y el de Lumme-Rahola (LR) [59].

Lakhtakia & Vikram (LV) [36] modificaron el modelo de Maxwell-Garnett permitiendo calcular el índice de refracción efectivo en función del tamaño de las partículas (r_{p0}) además de depender también de la fracción volumétrica (f_v). La expresión empleada es la (2.99).

$$m_{ef} = m_m \frac{\left(1 + \frac{2 \cdot \gamma \cdot f_v}{3}\right)^{\frac{1}{2}}}{\left(1 - \frac{\gamma \cdot f_v}{3}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (2.99)$$

donde

$$\gamma = \frac{\left(\frac{m_2}{m_m}\right)^2 - 1}{1 - \left[\left(\frac{m_2}{m_m}\right)^2 - 1\right] \cdot \left[\frac{2}{3}(1 - \alpha r_{p0} m_m i) e^{\alpha r_{p0} m_m i} - 1\right]} \quad (2.100)$$

indicando los subíndices del índice de refracción, m y 2, el medio y el componente, respectivamente, y siendo $\alpha = \frac{2\pi}{\lambda}$. En el caso de aplicarse a aerosoles, tal y como se ha indicado anteriormente, el componente 1 es el aire, por lo que las expresiones (2.99) y (2.100) se simplifican.

$$m_{ef} = \frac{\left(1 + \frac{2 \cdot \gamma \cdot f_v}{3}\right)^{\frac{1}{2}}}{\left(1 - \frac{\gamma \cdot f_v}{3}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (2.101)$$

$$\gamma = \frac{m^2 - 1}{1 - [m^2 - 1] \cdot \left[\frac{2}{3}(1 - \alpha r_{p0} i) e^{\alpha r_{p0} i} - 1\right]} \quad (2.102)$$

Según afirman Lumme-Rahola (LR) [59], Sihvola propuso en 1989 [86] una expresión general (expresión (2.103)) que, por medio de un parámetro (ν), permite particularizar dicha expresión para obtener diferentes reglas de mezcla. En concreto, para $\nu = 0$ se obtiene el modelo de Maxwell-Garnett, y para $\nu = 2$ se obtiene el modelo de Polder-Van Santen (PVS) [76], mostrado en la ecuación (2.104). Posteriormente, en el artículo de Jones, A.R [36] se recomiendan unos valores del parámetro libre ν en función de la fracción



2. Características de las partículas y aglomerados

volumétrica del hollín. También este autor afirma que la ecuación de Sihvola con $\nu=1$ equivale al modelo de Bruggeman, pero se ha comprobado que esto no es exacto.

$$\frac{m_{ef}^2 - 1}{m_{ef}^2 + 2 + \nu(m_{ef}^2 - 1)} = f_v \frac{m_h^2 - 1}{m_h^2 + 2 + \nu(m_{ef}^2 - 1)} \quad (2.103)$$

$$\frac{m_{ef}^2 - 1}{3 m_{ef}^2} = f_v \frac{m_h^2 - 1}{m_h^2 + 2m_{ef}^2} \quad (2.104)$$

La elección de emplear un modelo u otro depende de varios factores, como puede ser la naturaleza del componente y/o del medio, la facilidad del ajuste o el tipo de datos experimentales de los que se disponga. El modelo de Maxwell-Garnett y el de Bruggeman son los más empleados, y no se ha demostrado que otros modelos de Medio Efectivo propuestos con posterioridad hayan mejorado en general la precisión de los cálculos.

El empleo de esta técnica, y, por tanto, de las ecuaciones de Mie, permite determinar el factor de asimetría por medio de la ecuación propuesta por Debye y recogida en algunos trabajos como el de Bohren & Huffman [11] [33], la cual, a su vez, puede emplearse para representar el diagrama de dispersión del aglomerado (ver propuesta de trabajos futuros en el capítulo 6 y Figura 2.32).



3. COMPARACIÓN DE LAS ECUACIONES EMPLEADAS PARA ESTIMAR LA EFICIENCIA DE ABSORCIÓN

3.1 Introducción

Los efectos medioambientales de los aglomerados de hollín dependen de sus tiempos de residencia en la atmósfera y de las propiedades ópticas de los mismos, que dependen, a su vez, de la composición química, de la estructura interna y de la forma y el tamaño de los aglomerados. En concreto, a partir de las propiedades ópticas es posible determinar con precisión la absorción y dispersión de luz por las partículas de hollín, para poder cuantificar su efecto sobre el balance radiativo en la atmósfera.

Muchos modelos climáticos involucran el comportamiento dinámico de los aglomerados y, por tanto, para evitar altos tiempos computacionales, requieren del empleo de métodos más simples que la aplicación de la teoría de Mie. Esto justifica el interés del empleo de la aproximación de RDG.

La teoría de Mie es una solución analítica a las ecuaciones de Maxwell que adopta una serie infinita de términos. La simplificación de la teoría de Rayleigh se basa en descomponer dicha serie tomando sólo el primer término. No obstante, algunos autores proponen truncar la serie tomando más términos para conseguir unos resultados más exactos sin necesidad de emplear toda la serie. Por lo tanto, el estudio se centra en la posibilidad de mejorar los resultados que se obtienen examinando qué expresión es más adecuada para la caracterización de aglomerados de hollín de tamaños suficientemente pequeños respecto a la longitud de onda, previamente a la aplicación de la aproximación de RDG.

Las eficiencias de absorción y de dispersión para un tamaño de partículas ascendente reproducen un comportamiento lineal para bajos tamaños comparados con la longitud de onda (régimen de Rayleigh), que alcanzan sus valores máximos para tamaños intermedios (zona de transición) y que terminan tendiendo hacia una asíntota para tamaños de partículas mayores (régimen geométrico) (ver Figura 3.1) [69]. A menudo, los límites del régimen de Rayleigh (expresiones (2.77) y (2.78)) no son suficientemente restrictivos y parte de este rango, que ya pertenece al régimen de transición, no asegura la suficiente precisión cuando se aplican las ecuaciones de Rayleigh.

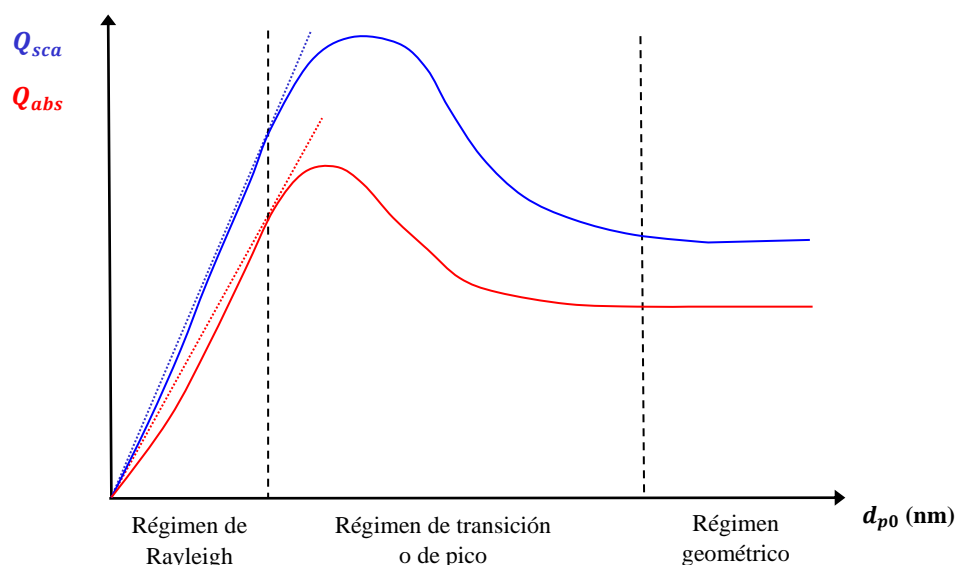


Figura 3.1. Comportamiento de las eficiencias de absorción y dispersión en función del tamaño de partículas primarias.



3. Comparación de las expresiones empleadas para estimar la eficiencia de absorción

Por ello, se evalúan algunas ecuaciones más complejas que las de Rayleigh para el cálculo de las eficiencias de dispersión y de absorción. Posteriormente, se tiene en cuenta un aglomerado con una distribución de tamaños de partícula primaria típica en vez de considerar un tamaño de partícula único y se realiza el análisis empleando varios índices de refracción. Para escoger la ecuación que mejor se ajuste a la aplicación en cuestión, se debe tener en cuenta el espectro de longitud de onda y el rango de partículas primarias, buscando un compromiso entre la simplicidad y la precisión.

3.2 Evaluación de las ecuaciones aplicables en el régimen de Rayleigh

3.2.1 Comparación de las ecuaciones de la eficiencia de dispersión

A diferencia de la expresión propuesta por Rayleigh para la dispersión (expresión (2.80), Penndorf [75] propone extender la eficiencia de dispersión, pasando de orden cuatro a orden ocho (α^8) de la serie. Según el autor, esto permite extender el rango de validez del régimen de Rayleigh por un factor 2.

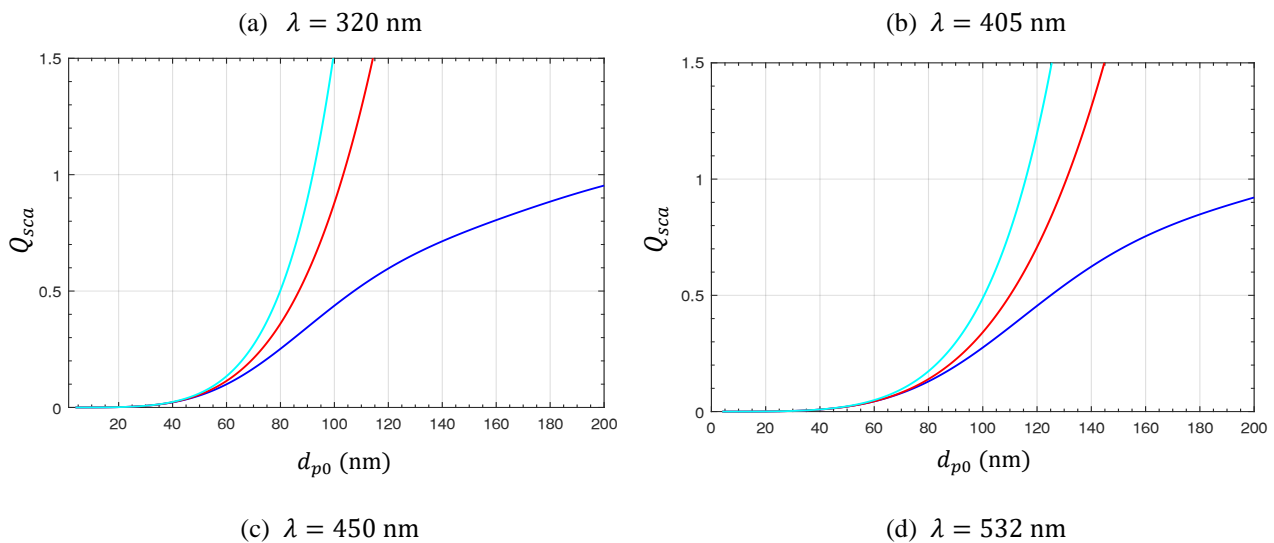
La expresión de la dispersión indicada por Penndorf es la (3.1)

$$Q_{sca} = \frac{8}{3 Z_1^2} \{ [(n^2 + k^2)^2 + n^2 - k^2 - 2]^2 + 36 n^2 k^2 \} \alpha^4 \left\{ 1 + \frac{6}{5 Z_1} [(n^2 + k^2)^2 - 4] \alpha^2 - \frac{24 n k \alpha^3}{3 Z_1} \right\} \quad (3.1)$$

donde Z_1 es

$$Z_1 = (n^2 + k^2)^2 + 4 (n^2 - k^2) + 4 \quad (3.2)$$

En la Figura 3.2 se representan las eficiencias de dispersión empleando las expresiones de Mie, la de Rayleigh y la de Penndorf para cuatro longitudes de onda (320, 405, 450 y 532 nm), empleando el índice de refracción de Yon et al., donde d_{p0} es el diámetro de las partículas primarias de un aglomerado.



3. Comparación de las expresiones empleadas para estimar la eficiencia de absorción

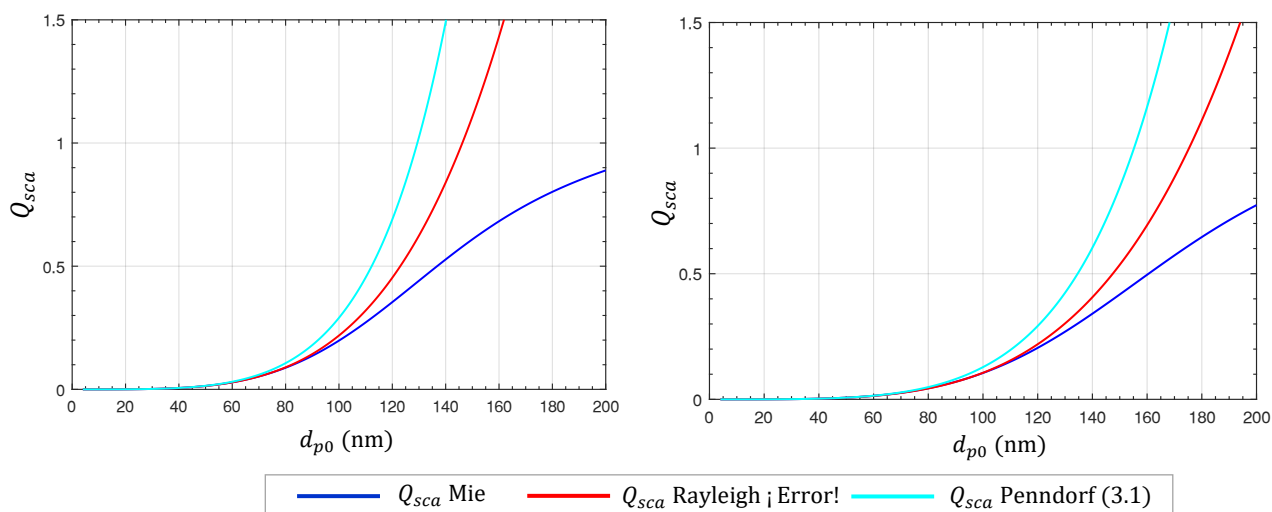


Figura 3.2. Comparación de las eficiencias de dispersión de Mie, Rayleigh y Penndorf para las longitudes de onda de 320 nm (a), 405 nm (b), 450 nm (c) y 532 nm (d).

Tras observar las gráficas obtenidas se concluye que el beneficio que indica Penndorf de ampliar al doble el régimen de Rayleigh no es aplicable en el caso de los aglomerados de hollín, por lo que no se ha profundizado en esta opción.

3.2.2 Comparación de las ecuaciones de la eficiencia de absorción

Debido a que la ecuación de Rayleigh es más sencilla de aplicar, ya que toma el primer término de la serie que emplea Mie, se busca ampliarlo para abarcar partículas primarias de mayor tamaño o longitudes de onda menores. Cabe decirse que se le denomina la ecuación de Rayleigh de la absorción por convención, aunque el término no sea estrictamente correcto, debido a que Lord Rayleigh no consideró explícitamente la absorción de las partículas [11]. La precisión de este método depende de la longitud de onda y del tamaño de las partículas primarias que engloban al aglomerado. En concreto, el último de éstos es uno de los parámetros más influyentes en la aproximación de RDG, debido a que el régimen de Rayleigh sólo se aplica cuando el perímetro de las partículas primarias es pequeño comparado con la longitud de onda (expresiones (2.77) y (2.73), donde d_p en este estudio es el diámetro de las partículas primarias (d_{p0})).

Bohren & Huffman [11] proponen dos expresiones que extienden el régimen de Rayleigh, que, posteriormente, fueron empleadas por Dobbins & Megaridis [22], Naumann [74] y Zhao [106]. Se analiza cuál de estas expresiones es la que mejor extiende el régimen y más se asemeja a los valores obtenidos con la teoría de Mie. Existen otros estudios que han comparado los resultados de Rayleigh con la teoría de Mie, como los realizados por Kerker et al. [40] y Ku & Felske [46], pero que no se centran en el estudio de las partículas de hollín.

Bohren & Huffman (denotado como B&H a partir de ahora) proponen una modificación de la eficiencia de extinción propuesta por Rayleigh extendiéndolo a órdenes de α^4 . Si la eficiencia de dispersión está limitada al mismo orden de α^4 (expresión 2.80), una expresión más completa de la eficiencia de la absorción puede obtenerse de realizar la diferencia entre la eficiencia de extinción y la de dispersión (ambas del mismo orden).



3. Comparación de las expresiones empleadas para estimar la eficiencia de absorción

$$Q_{abs} = 4 \alpha \operatorname{Im} \left\{ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \left[1 + \frac{\alpha^2}{15} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \frac{m^2 + 27m^2 + 38}{2m^2 + 3} \right] \right\} + \frac{8}{3} \alpha^4 \operatorname{Re} \left\{ \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \right\} - \frac{8}{3} \alpha^4 \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \quad (3.3)$$

Además, para el caso de la eficiencia de absorción, se considera que se puede reducir la expresión (3.3) si se desprecia el término del corchete considerándolo idéntico a la unidad siempre y cuando se cumpla la condición

$$|m| \alpha \ll 1 \quad (3.4)$$

obteniéndose la ecuación (3.5).

$$Q_{abs} = 4 \alpha \operatorname{Im} \left\{ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right\} \left[1 + \frac{4 \alpha^3}{3} \operatorname{Im} \left\{ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right\} \right] \quad (3.5)$$

De igual forma, si el término dentro del paréntesis en la expresión (3.5) se aproxima a la unidad, se obtiene la expresión de Rayleigh (2.81).

Por otro lado, Dobbins & Megaridis [22] (D&M en las figuras mostradas a continuación), al igual que Zhao [106] proponen una modificación de la expresión (3.3) descrita por B&H donde se desprecian el segundo y tercer término. Se ha realizado la demostración de que esos dos términos son despreciables respecto al primero.

Se parte de que los dos términos que se desprecian de la expresión (3.3) deben ser prácticamente nulos, por lo que la parte real del cociente al cuadrado debe ser igual al cuadrado del valor absoluto de dicho cociente.

$$\frac{8}{3} \alpha^4 \operatorname{Re} \left\{ \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \right\} - \frac{8}{3} \alpha^4 \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 = \frac{8}{3} \alpha^4 \left[\operatorname{Re} \left\{ \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \right\} - \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \right] \approx 0 \quad (3.6)$$

Considerando que m es el índice de refracción complejo (expresión (2.56)) y si se hace el cambio de variable del cociente por x :

$$x = \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \quad (3.7)$$

Con esto, la expresión (3.6) se reduce a

$$\operatorname{Re}\{x^2\} - [|x|^2] \approx 0 \quad (3.8)$$

El primer término de la expresión (3.8) se puede simplificar obteniendo:

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}\{x^2\} &= \operatorname{Re}\{(\operatorname{Re}\{x\} + i \cdot \operatorname{Im}\{x\})^2\} \\ &= \operatorname{Re}\{\operatorname{Re}^2\{x\} - \operatorname{Im}^2\{x\} + i \cdot 2 \cdot \operatorname{Re}\{x\} \cdot \operatorname{Im}\{x\}\} \\ &= \operatorname{Re}^2\{x\} - \operatorname{Im}^2\{x\} \end{aligned} \quad (3.9)$$

El segundo término de la expresión (3.8) también se despeja:



3. Comparación de las expresiones empleadas para estimar la eficiencia de absorción

$$|x|^2 = \left(\sqrt{\text{Re}^2\{x\} + \text{Im}^2\{x\}} \right)^2 = \text{Re}^2\{x\} + \text{Im}^2\{x\} \quad (3.10)$$

Sustituyendo las simplificaciones en la expresión (3.8) se obtiene:

$$\text{Re}^2\{x\} - \text{Im}^2\{x\} - [\text{Re}^2\{x\} + \text{Im}^2\{x\}] = -2 \cdot \text{Im}^2\{x\} \quad (3.11)$$

Si se vuelve a sustituir x por el cociente y se considera el cuadrado de m :

$$m^2 = n^2 - k^2 - 2 \cdot i \cdot n \cdot k \quad (3.12)$$

donde la parte real resultante es $n^2 - k^2$ y la parte imaginaria es $-2 \cdot n \cdot k$

Reemplazando estos cambios en la expresión (3.11), se alcanza:

$$-2 \cdot \text{Im}^2\{x\} = -2 \cdot \text{Im}^2 \left\{ \frac{n^2 - k^2 - 2 \cdot i \cdot n \cdot k - 1}{n^2 - k^2 - 2 \cdot i \cdot n \cdot k + 2} \right\} \quad (3.13)$$

Operando y despejando se obtiene la expresión

$$-2 \cdot \text{Im}^2\{x\} = - \frac{18 (-2 \cdot i \cdot n \cdot k)^2}{[(n^2 - k^2 + 2)^2 + (-2 \cdot i \cdot n \cdot k)^2]^2} \quad (3.14)$$

Dado que n y k son valores positivos, el cociente de la expresión (3.14) tiende a cero, ya que el denominador es mucho mayor que el numerador.

Con todo esto, se comprueba que es viable despreciar los términos de la expresión (3.6) de la expresión de B&H (3.3) obteniendo la expresión que indica D&M.

$$Q_{abs} = 4 \alpha \left[\text{Im} \left\{ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right\} + \text{Im} \left\{ \left[\frac{\alpha^2}{15} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \frac{m^2 + 27m^2 + 38}{2m^2 + 3} \right] \right\} \right] \quad (3.15)$$

El empleo de esta expresión permite, según propone D&M de forma optimista, extender el uso de la ecuación de la eficiencia de la absorción ampliando el rango de Rayleigh por un factor cinco.

$$\frac{\pi d_p}{\lambda} \ll 5 \quad (3.16)$$

Tras lo expuesto, se representan las expresiones antes indicadas (Figura 3.3) para evaluar si el régimen de Rayleigh se puede ampliar para obtener una mayor correspondencia con los resultados obtenidos con la teoría de Mie para partículas esféricas homogéneas.

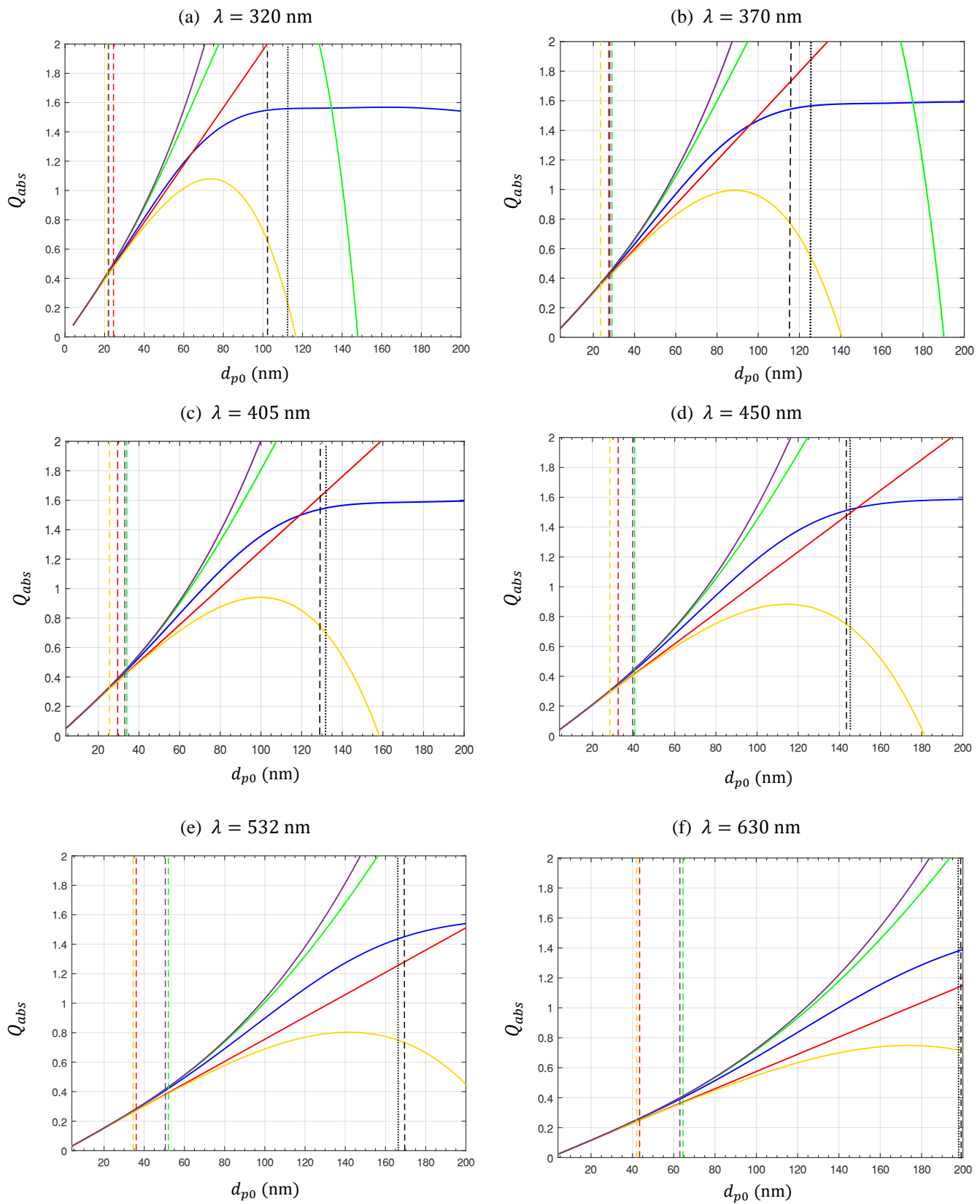
Se evalúan las expresiones de las eficiencias de absorción obtenidas para partículas esféricas barriendo diámetros de partículas primarias desde 4 nm hasta 200 nm para ocho longitudes de onda (320, 370, 405, 450, 532, 630, 780 y 880 nm), empleando, en principio, el índice de refracción de Yon et al. Estas longitudes de onda se han seleccionado debido a que se emplean típicamente en las mediciones de la concentración del Black carbon y del Brown carbon (370 y 880 nm, respectivamente [105]), en mediciones láser (532 nm [9]) o en otros diagnósis ópticos de los equipos [25].

En la Figura 3.3 las líneas continuas hacen referencia a las eficiencias, mientras que las líneas a trazos indican el diámetro superior al error entre la eficiencia de absorción calculada con cada ecuación y la calculada con la expresión de Mie alcanza valores mayores del 1 %. Este umbral se ha seleccionado para garantizar suficiente exactitud para los cálculos posteriores de RDG. Además, se indican las condiciones



3. Comparación de las expresiones empleadas para estimar la eficiencia de absorción

del régimen de Rayleigh en color negro, distinguiéndose entre la línea de trazos (expresión (2.77)) y la línea de puntos (expresión (2.78)).





3. Comparación de las expresiones empleadas para estimar la eficiencia de absorción

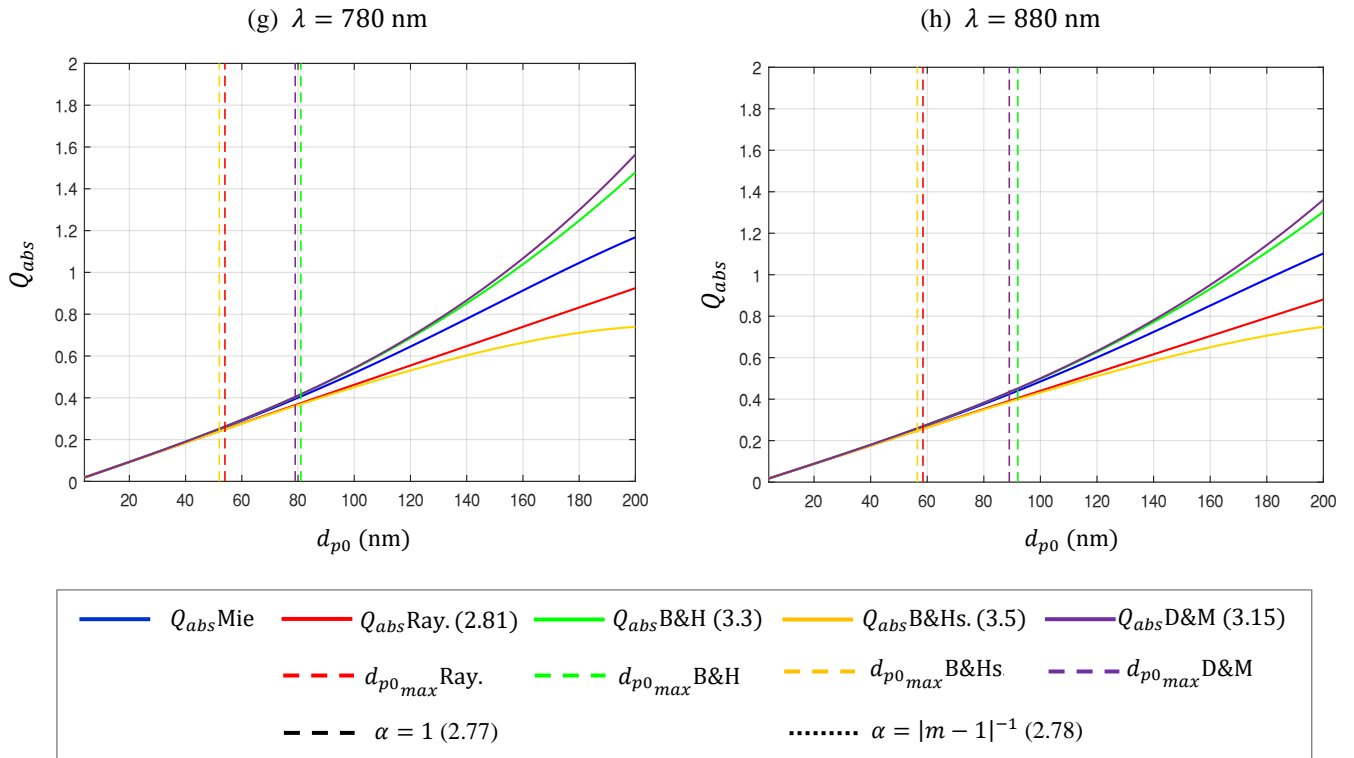


Figura 3.3. Comparación de las eficiencias de absorción de Mie, Rayleigh (Ray.), Bohren & Huffman (B&H), Bohren & Huffman simplificada (B&Hs.) y Dobbins & Megaridis (D&M) para las longitudes de onda de 320 nm (a), 450 nm (b), 532 nm (c) y 630 nm (d) y empleando el índice de refracción de Yon et al.

Para bajas longitudes de onda, la condición mostrada en la expresión (2.77) es más restrictiva que la mostrada en la expresión (2.78), pero, cuando aumenta la longitud de onda, la última condición se hace más restrictiva. De forma concreta, la expresión de Rayleigh y la simplificada de B&H no es válida (usando el límite del 1%) desde valores superiores a $\alpha/5$, mientras que la expresión completa de B&H y la de D&M no es válida para valores superiores a $\alpha/3$.

Esta comparación también demuestra que el rango de aplicación del régimen de Rayleigh debe ser definido de forma precisa para obtener un cálculo exacto, debido a que, al extender el uso de cualquiera de estas expresiones bajo el rango, puede conllevar a errores mayores.

También se observa que algunas expresiones pueden ser útiles para aumentar ligeramente el rango de aplicación del régimen de Rayleigh (como las expresiones de B&H y la de D&M), aunque, si estas expresiones se emplean fuera del rango de aplicación, se transforman en un inconveniente. Además, la simplificación realizada por B&H no es útil en ningún caso, ya que es menor la validez que el de la propia expresión de Rayleigh. Por el contrario, la simplificación de D&M es más interesante porque mantiene el mismo rango de aplicación que la de B&H (con una pequeña pérdida de nanómetros) con una ecuación más simple.

Los resultados obtenidos para todas las longitudes de onda (en el rango de 300 a 900 nm) con el índice de refracción de Yon et al. (L&B) [55] se muestran en la Figura 3.4.



3. Comparación de las expresiones empleadas para estimar la eficiencia de absorción

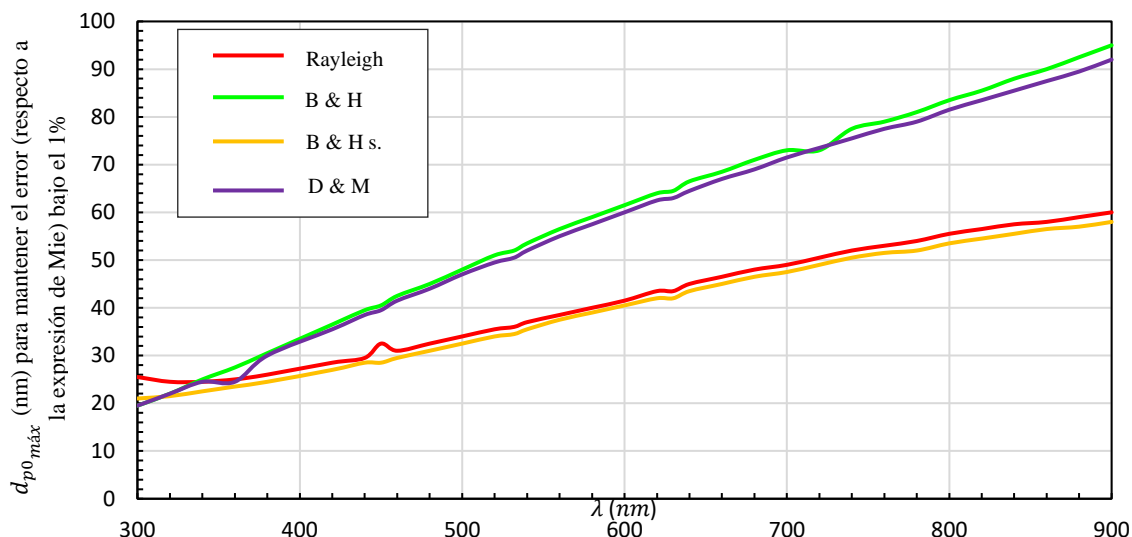


Figura 3.4. Diámetro máximo de las partículas primarias para obtener las eficiencias de absorción con errores menores del 1% respecto a la solución de Mie, en función de la longitud de onda (nm) para las cuatro expresiones de eficiencias empleando el índice de refracción de Yon et al.

Se puede observar que las ecuaciones propuestas por B&H y D&M extienden la aplicabilidad de la aproximación de RDG a partículas primarias significativamente mayores que las de las expresiones Rayleigh y la de B&H simplificada, salvo en la región intermedia del ultravioleta (300-335 nm, Figura 3.3 a) donde la expresión de Rayleigh presenta mejores resultados. Para valores mayores del infrarrojo, la aplicabilidad del rango de RDG se extiende a partículas primarias de diámetros mayores de 80 nm no aporta ningún beneficio porque estos tamaños de partículas de hollín son inusuales.

3.3 Implicaciones para aglomerados de partículas de hollín

Aunque los aglomerados de hollín procedentes de combustiones de diésel son muy dispersos en tamaño, están compuestos por partículas primarias casi esféricas con diámetros similares. El diámetro medio de las partículas primarias depende de las condiciones de operación, como la velocidad (mayores velocidades conllevan menores partículas primarias) y la relación de combustible/aire (mayores ratios conducen a mayores partículas primarias) [49].

El uso correcto de aplicar la aproximación de RDG, en función de las expresiones comparadas anteriormente, depende del tamaño relativo de las partículas primarias respecto a la longitud de onda. Por ese motivo, en este estudio, se emplea una distribución del tamaño de partícula en vez de un único tamaño de partícula primaria. Esta distribución se ha obtenido de una selección de diez partículas primarias de cada diez imágenes (de un total de 100 partículas primarias) en unas condiciones de operación típicas [51].

Esta distribución se ha ajustado a una distribución log-normal (Figura 3.5) para el diámetro de las partículas primarias (d_{p0}) caracterizada con la media de 23.79 nm y de desviación típica de 6.33 nm.

3. Comparación de las expresiones empleadas para estimar la eficiencia de absorción

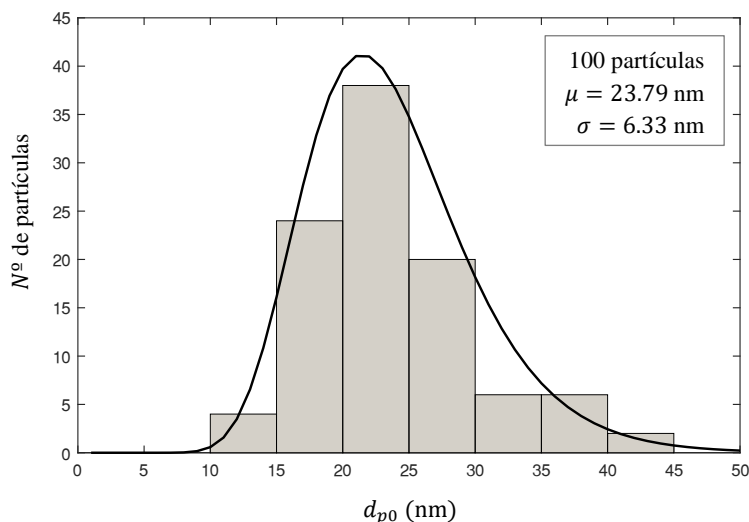


Figura 3.5. Distribución log-normal de tamaños de partículas primarias de un aglomerado de hollín.

Para obtener la fracción numérica (o probabilidad, P) de las partículas primarias que exceden el diámetro máximo que garantiza la aplicación de forma más exacta a la aproximación de RDG (el error respecto a la solución de Mie bajo el 1 %), se ha integrado la distribución para el valor del diámetro máximo para todas las expresiones empleando el índice de refracción de Yon et al. (Figura 3.6). Altos valores de P indican que un porcentaje elevado de las partículas primarias conllevan a valores inexactos a la hora de aplicar las ecuaciones de la eficiencia de absorción.

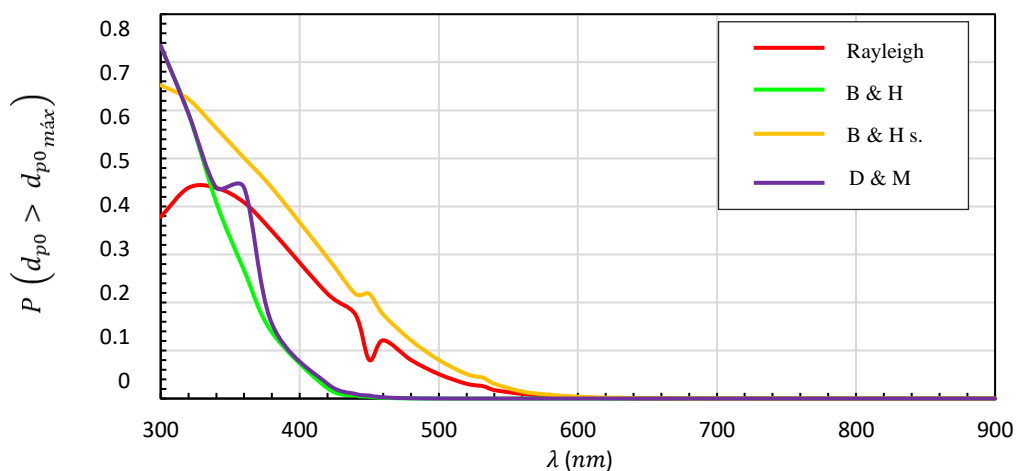


Figura 3.6. Probabilidad de que el diámetro de las partículas primarias sea mayor que el diámetro máximo admisible para cada una de las expresiones de la eficiencia de absorción en función de la longitud de onda y empleando el índice de refracción de Yon et al.

Igualmente, los errores de la eficiencia de absorción derivados de integrar a lo largo de la distribución de tamaños de la Figura 3.5 se muestran en la Figura 3.7.

Los pasos intermedios llevados a cabo para la obtención de la distribución log-normal, de la probabilidad y de los errores (%) respecto a la solución de Mie se recogen en el Anexo I.



3. Comparación de las expresiones empleadas para estimar la eficiencia de absorción

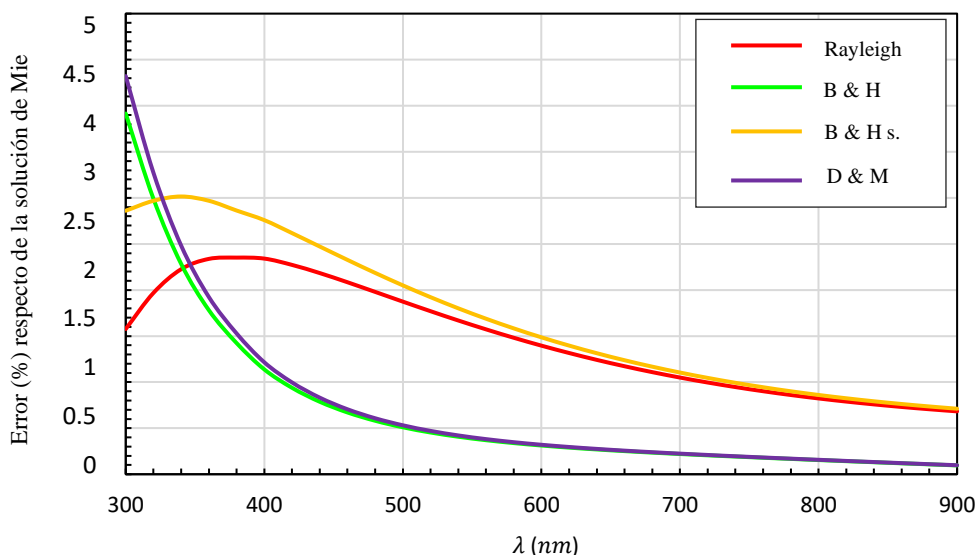


Figura 3.7. Error integrado (respecto a la solución de Mie) en el cálculo de la eficiencia de absorción del conjunto de partículas primarias con la distribución de partículas primarias mostrada en la Figura 3.5 y empleando el índice de refracción de Yon et al.

Tal y como se muestra en la Figura 3.6, se espera que los resultados de la aproximación de RDG sean precisos para longitudes de onda superiores a 610 nm, independientemente de la expresión empleada, y para longitudes superiores a 430 nm, si la ecuación de B&H o de D&M es empleada. No obstante, los errores integrados de la Figura 3.7 son significativos hasta valores de 710 nm para Rayleigh y B&H simplificada debido a la acumulación de errores no significativos.

En resumen, el uso de ecuaciones más complejas que las de Rayleigh para la eficiencia de absorción es, de forma genérica, beneficiosa para una aplicación más precisa de la aproximación de Rayleigh. La ecuación propuesta por B&H proporciona beneficios notables para calcular aglomerados de emisiones que tengan grandes tamaños de partículas primarias. Por otro lado, la simplificación propuesta por D&M es una propuesta interesante que presenta una balanza entre la simplicidad y la exactitud. Finalmente, la expresión de B&H simplificada no presenta ningún beneficio en ningún caso.

Además, la ecuación a emplear también puede depender del rango de longitud de onda en el que el equipo experimental (aerólmetros, nefelómetros, etc.) utilizado para la validación trabaje. Si la longitud de onda es mayor de 600 nm (como es usual en la determinación de la concentración del *Black carbon*), cualquiera de las expresiones llevaría a resultados similares. Sin embargo, para longitudes de onda de entre 370 y 500 nm (como es habitual para la discriminación del *Brown carbon*), se recomienda el empleo de la ecuación que lleve a la menor pérdida de precisión.

3.4 Efecto del índice de refracción

Las eficiencias de absorción y de dispersión tienen una alta dependencia con el índice de refracción, tal y como se ha demostrado en numerosos estudios, y como se indica en las revisiones realizadas por Bond & Bergstrom en 2006 [13] y por Liu et al. en 2020 [56].

Además, existen numerosas propuestas para el índice de refracción del hollín como se puede observar en lo comentado en el apartado 2.4.3 del índice de refracción. Por lo tanto, para analizar los efectos de emplear uno u otro sobre las ecuaciones de la eficiencia de la absorción, se obtienen las mismas gráficas que en el apartado anterior (Figura 3.6 y Figura 3.7) con los índices de refracción mostrados en la Figura

3. Comparación de las expresiones empleadas para estimar la eficiencia de absorción

2.24, esto es, el índice de refracción propuesto por Yon et al. [55], Chang & Charalampopoulos [17], Dalzell & Sarofim [19], Lee & Tien [54] y Habib & Vervisch [34].

En la Figura 3.8 y en la Figura 3.9 se observan los resultados obtenidos. La mayor diferencia, con respecto a los resultados mostrados anteriormente, es que con el índice de refracción de C&C y el de L&T, la expresión de Rayleigh no muestra la mejor precisión para ninguna longitud de onda. No obstante, empleando el índice de C&C y el de L&T, la expresión de Bohren & Huffman y la de Dobbins & Megaridis tienen un mejor comportamiento para todo el espectro. Un comportamiento intermedio se observa con el índice de D&S y el de H&V.

Tras realizar este análisis, se puede decir que las conclusiones indicadas en el apartado 3.3 sobre la precisión, el rango de validez y el uso recomendado de las diferentes ecuaciones se puede confirmar, independientemente del índice de refracción empleado para describir el comportamiento óptico del hollín.

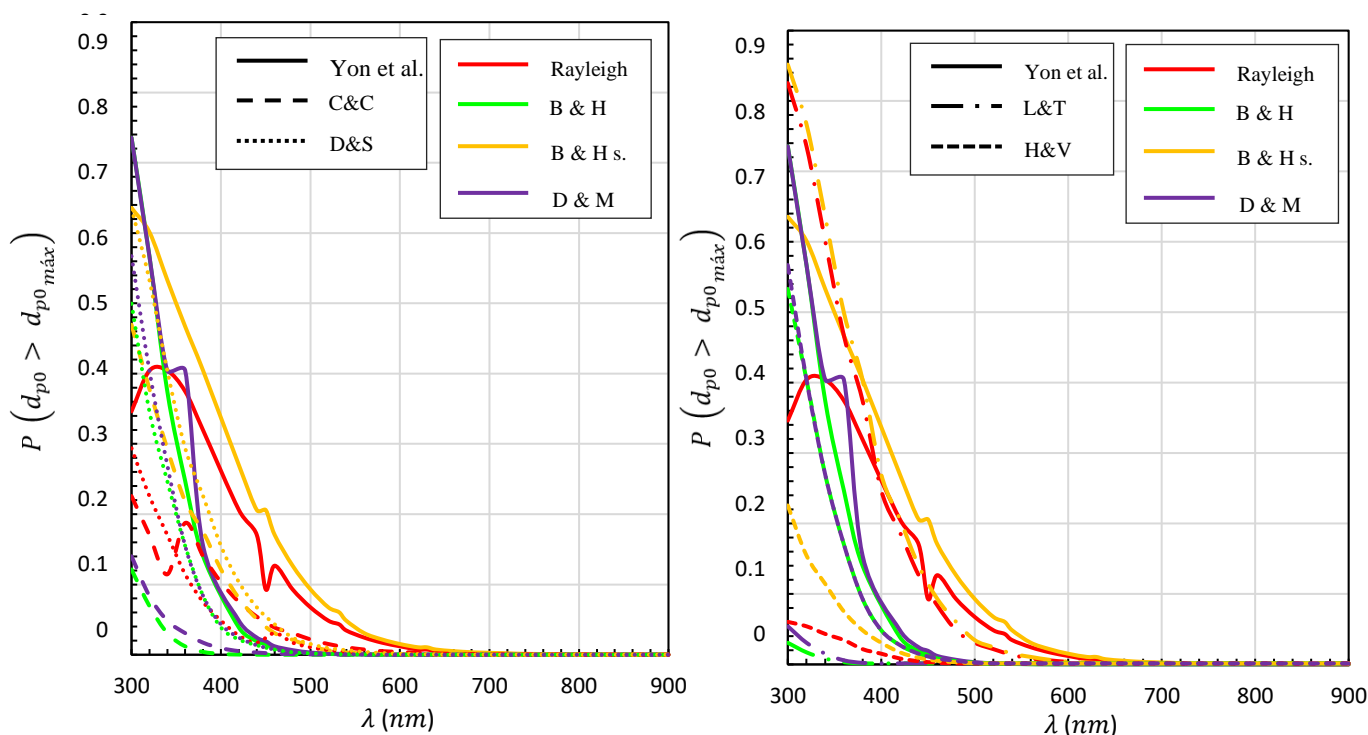


Figura 3.8. Probabilidad de que el diámetro de las partículas primarias sea mayor que el diámetro máximo admisible para cada una de las expresiones de la eficiencia de absorción en función de la longitud de onda. Comparación de los resultados en función de diferentes índices de refracción empleados.



3. Comparación de las expresiones empleadas para estimar la eficiencia de absorción

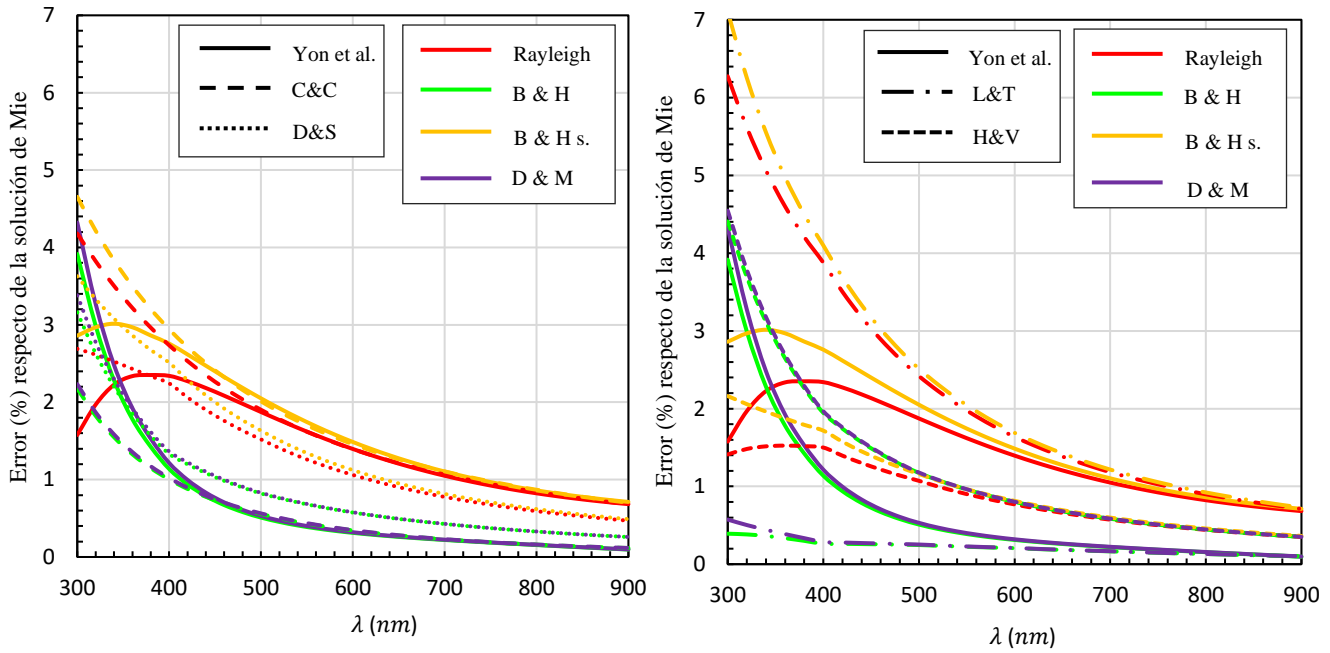


Figura 3.9. Error integrado (respecto a la solución de Mie) en el cálculo de la eficiencia de absorción del conjunto de partículas primarias con la distribución de partículas primarias. Comparación de los resultados en función de diferentes índices de refracción empleados.

El estudio mostrado en este capítulo se ha publicado recientemente en la revista *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* [50].



4. MODIFICACIONES EN LA INTERFAZ DE OPTIPAR

4.1 Introducción

Uno de los principales objetivos de este trabajo se basa en implementar los métodos y cálculos de las propiedades ópticas de las partículas que se han comentado en los apartados anteriores en la interfaz OptiPar.

El programa se ha desarrollado y actualizado a la versión R2019b del software comercial MatLab, empleando la nueva herramienta AppDesigner para mejorar las anteriores versiones existentes de la interfaz (desarrollado con la herramienta GUIDE), que tenían una elevada carga de pantallas de interacción entre el usuario y la interfaz (cerca de 50), y poder mejorar la robustez del OptiPar consiguiendo condensar el programa en tres únicas pantallas más dinámicas, fáciles e intuitivas para el usuario.

Cabe decir que esta interfaz se dirige al ámbito de la investigación, por lo que se ofrecen todas las posibilidades de cálculo posibles para que el usuario decida qué método o análisis realizar en función de la situación que está evaluando o de los datos experimentales que disponga. Además, para poder realizar un tratamiento de los valores obtenidos, se da la opción al usuario de exportar los resultados a una hoja de cálculo de Microsoft Excel.

4.2 Diagrama de flujo de la interfaz

A diferencia de la versión anterior de la interfaz, la secuenciación de las pantallas es mucho más sencilla, tal y como se puede observar en la Figura 4.1. Se dispone de una pantalla de inicio (Figura A.2) que da paso a una pantalla en la que se escoge la fuente de luz (Figura 4.2) y el material a analizar (Figura 4.3). Tras esto, se pasa a la pantalla del estudio de las propiedades del material escogido (Figura 4.4).

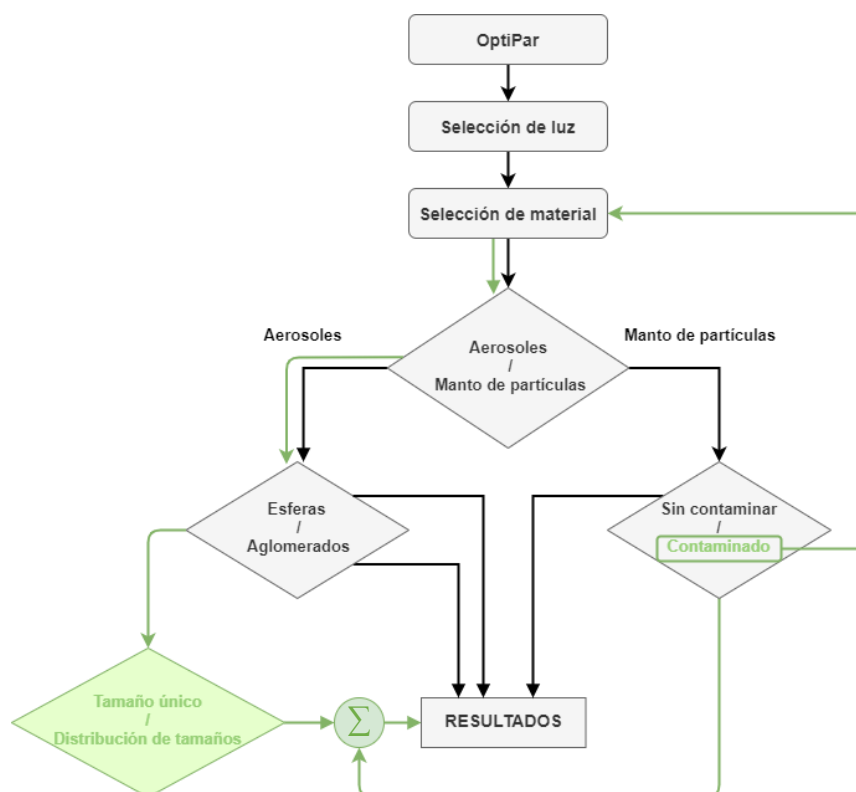


Figura 4.1. Esquema del diagrama de flujo de la relación entre las pantallas de la interfaz.



4. Modificaciones en la interfaz de OptiPar

Una vez escogido el material a analizar, se debe optar por realizar un estudio de aerosoles o de mantos de partículas. En el primer caso, se calculan las propiedades ópticas de las partículas en función de si dichos aerosoles son esferas o aglomerados de esferas, y en el segundo caso, se calcula la reflectancia si el manto de partículas está contaminado o no. Si se escoge un manto de partículas contaminado (camino verde) es necesario guardar el estudio realizado sobre el manto sin contaminar y volver a escoger el material con el que se quiere contaminar dicho manto. Dicho material (aerosol) puede estar formado por esferas o por aglomerados. En el caso de escogerse aglomerados, estos pueden ser uniformes en tamaño o caracterizarse por una distribución de tamaños.

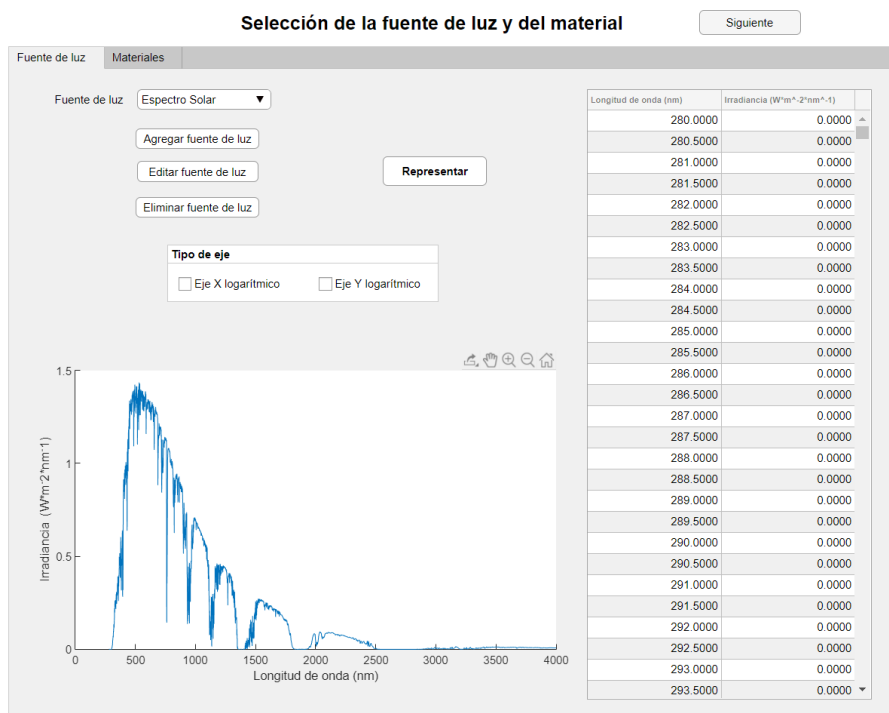


Figura 4.2. Segunda pantalla de la elección de la fuente de luz

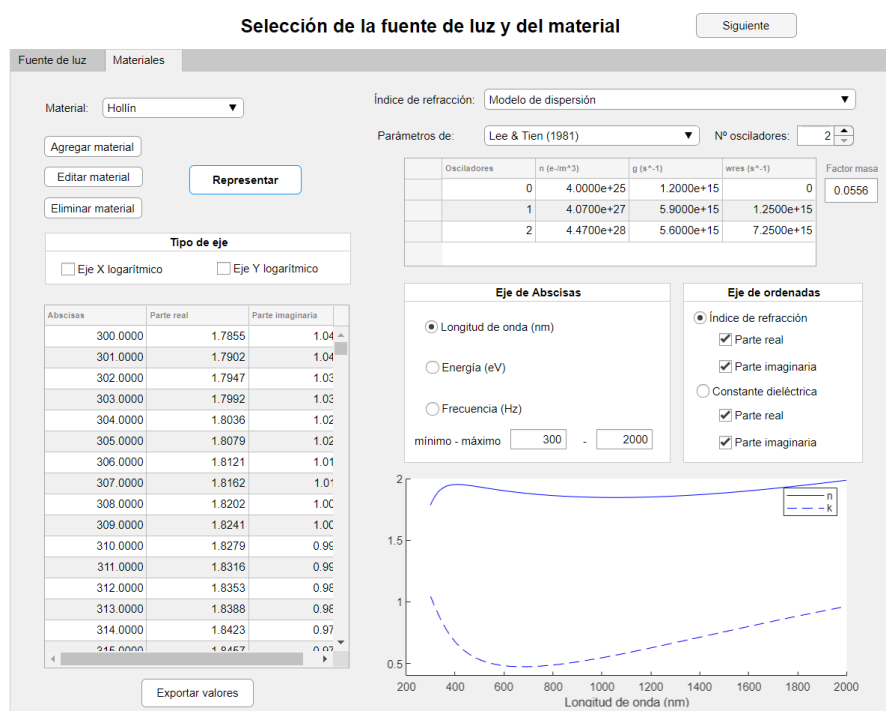


Figura 4.3. Segunda pantalla de la elección del material

4. Modificaciones en la interfaz de OptiPar

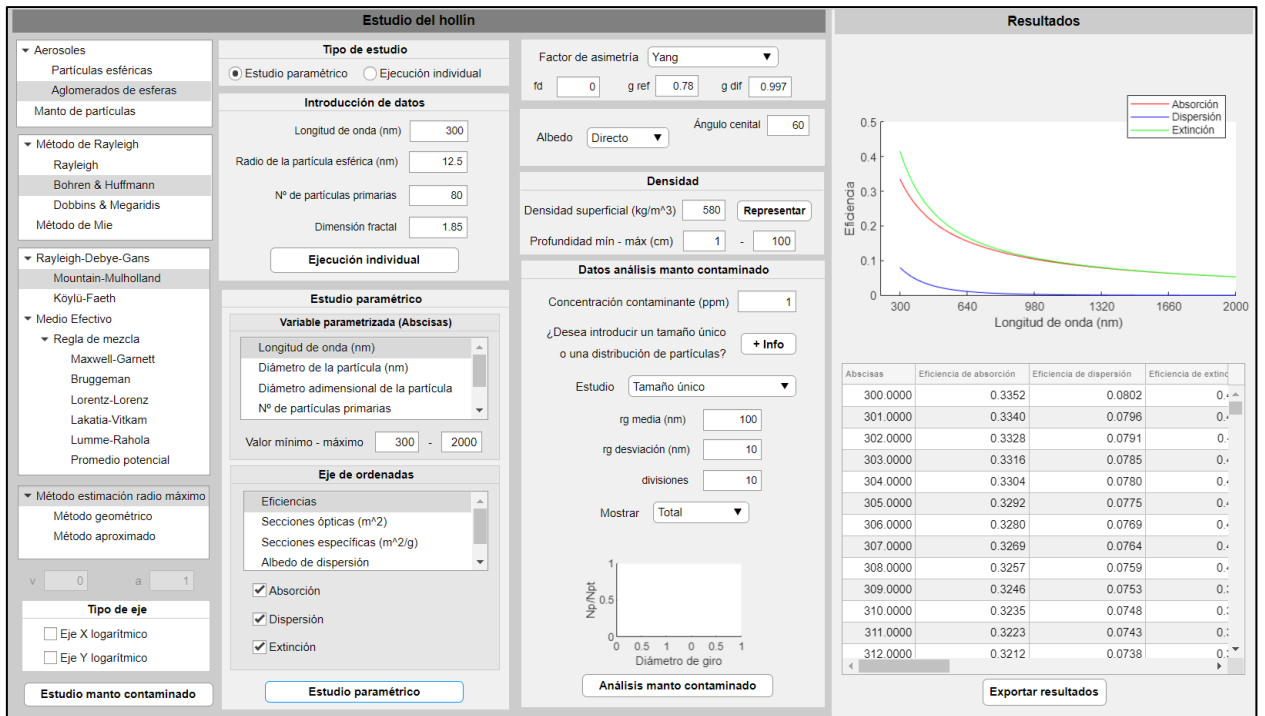


Figura 4.4. Tercera pantalla de la interfaz que permite el análisis y el estudio de las propiedades del material escogido

4.3 Mejoras en los métodos de cálculo respecto de las versiones anteriores

Además de los cambios de formato de la interfaz, se han añadido las diferentes opciones respecto a la versión anterior del programa, como puede ser la incorporación del cálculo del índice de refracción por el modelo de dispersión y por correlaciones. También se especifican las propiedades ópticas como eficiencias, secciones ópticas o secciones específicas. De igual forma, se añaden varias expresiones para la obtención de la eficiencia de absorción en el régimen de Rayleigh. Para la aplicación del modelo de Medio Efectivo, se ofrece la opción de realizar el cálculo geométrico o aproximado de la fracción volumétrica, y de escoger entre varias reglas de mezcla para aproximar el aglomerado a la esfera que lo circunscribe.

Gracias a esto, se facilita al usuario la elección del índice de refracción que considere más apropiada, tal y como se puede observar en la Figura 4.3. Para ello, se facilita la elección de cinco materiales: hielo, hollín, grafito, diamante y agua. Los valores del grafito y del diamante permiten situar el índice de refracción del hollín entre unos límites que corresponden a la estructura electrónica del grafito (compuesto por enlaces sp^2 y π) y a la del diamante (compuesto exclusivamente por enlaces sp^3), respectivamente, mientras que el valor del agua es también una referencia para el hielo.

En el caso del hollín, el usuario puede optar por calcular el índice de refracción a través de las correlaciones de Yon et al. (2015) o de Chang & Charalampopoulos (1990) o aplicar el modelo de dispersión con alguno de los parámetros propuestos por algunos autores.

En el caso del grafito, se introduce la opción de optar por los valores numéricos de Djurišić & Li (D&L) [20] extraídos de la base de datos de "RefractiveIndex.INFO" [77] o a través del modelo de dispersión empleando los parámetros de Stagg & Charalampopoulos (S&C) [91].

En el caso del diamante, se emplean valores numéricos propuestos por Philip & Taft en 1964 extraídos de la misma base de datos mencionada con anterioridad [77].



Además, se habilita la opción de poder mostrar tanto la parte real como imaginaria del índice de refracción (o de la constante dieléctrica) de forma independiente o conjunta. Igualmente, se ofrece representar el índice de refracción o la constante dieléctrica, como las propiedades ópticas (eficiencias, secciones ópticas, etc.) en diferentes sistemas de coordenadas (longitud de onda (nm), energía (eV) o frecuencia (Hz)).

4.4 Mejoras en la interfaz respecto a las versiones anteriores

Tal y como se ha indicado anteriormente, se ha optimizado y hecho más robusta la interfaz, ya que se ha trasladado el contenido que estaba distribuido a lo largo de unas cincuenta pantallas a tres únicas pantallas en una nueva versión del software. Con esto, se busca conseguir una interfaz más sencilla e intuitiva para el usuario que muestre los resultados en la misma pantalla en la que se ha escogido el tipo de estudio. Además, a la hora de realizar los estudios, es más visual y cómodo de combinar las variables disponibles gracias a la opción de desplegar el árbol de opciones.

De igual modo, para ayudar al usuario a comprender la dinámica del software, se incorpora en la pantalla inicial una opción que abre el manual de usuario (el cuál se adjunta en el Anexo II de esta memoria). De la misma forma, se ha creado un hipervínculo de los logos de la Universidad de Castilla-La Mancha y del Grupo de Combustibles y Motores que abren las páginas web de estas entidades al seleccionar sus respectivos logos.

En las pantallas, respecto a las anteriores versiones, se da la opción al usuario de hacer zoom y moverse en la gráfica resultante pudiéndose guardar con el formato deseado (png, svg, jpeg, etc.). Por otro lado, cuando el usuario escoge para su estudio un valor de longitud de onda que no concuerde con los datos disponibles en los ficheros de fuente de luz o del índice de refracción del material (en el caso de que este no se calcule por medio de una correlación) se ha realizado una interpolación entre los valores de la base de datos.

En el caso de desear conocer más en detalle las opciones disponibles se puede recurrir al Anexo II del Manual del Usuario.



5. RESULTADOS

5.1 Introducción

En este apartado se presentan los resultados obtenidos al realizar los análisis con las modificaciones indicadas. Por un lado, se observan los resultados de emplear un índice de refracción u otro sobre las propiedades ópticas empleando la aproximación de Rayleigh-Debye-Gans (RDG). También se aprecian los resultados en función de si se analizan las eficiencias, las secciones ópticas o específicas de absorción, dispersión o de extinción.

Por otro lado, también se evalúan los efectos de emplear la expresión geométrica o aproximada para la obtención del radio máximo y la fracción volumétrica para calcular las propiedades ópticas a través de los modelos de Medio Efectivo (ME). Asimismo, se muestran los resultados en función de emplear una regla de mezcla u otra para la obtención del índice de refracción de la esfera que circunscribe al aglomerado, promediando las contribuciones del propio aglomerado y del aire de la esfera que lo engloba.

RDG	ME
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Extensión de los resultados de eficiencia a secciones ópticas ▪ Efecto del índice de refracción 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Efecto del radio máximo y la fracción volumétrica ▪ Efecto de la regla de mezcla

Figura 5.1. Esquema de la organización de los resultados mostrados.

5.2 Resultados aplicando Rayleigh-Debye-Gans

5.2.1 Extensión de los resultados de eficiencia a secciones ópticas

Los resultados mostrados en esta sección permiten comparar las diferencias existentes entre evaluar la eficiencia, la sección óptica o la sección específica de los aglomerados de hollín. Para ello, se emplea el índice de refracción de Chang & Charalampopoulos (C&C) [17] y la expresión de la eficiencia de absorción de Rayleigh aplicándole el factor de corrección de la dispersión de la aproximación de RDG de Mountain and Mullholland [71].

El análisis se realiza aplicando un estudio paramétrico de longitud de onda (en un rango de 300 a 2000 nm) (Figura 5.2) y del número de partículas del aglomerado (de 10 a 1000 partículas) (Figura 5.3). Los parámetros empleados para el estudio son una longitud de onda de 532 nm para un aglomerado con un radio de la partícula primaria de 12.5 nm, 80 partículas primarias que lo conforman con dimensión fractal de 1.85.

5. Resultados

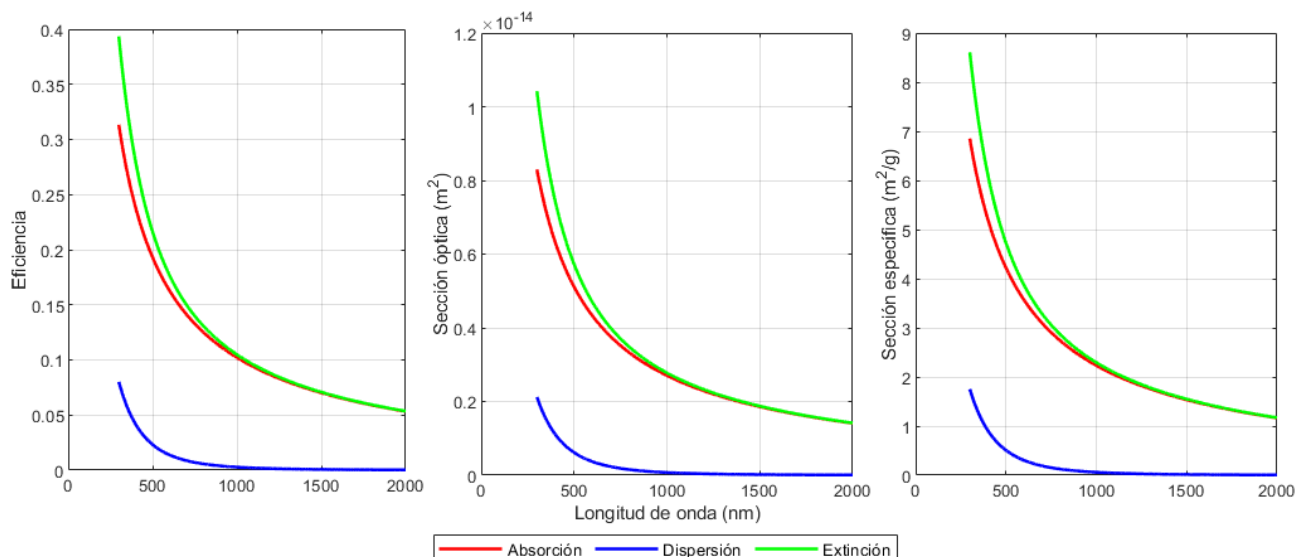


Figura 5.2 Estudio paramétrico en función de la longitud de onda (nm)

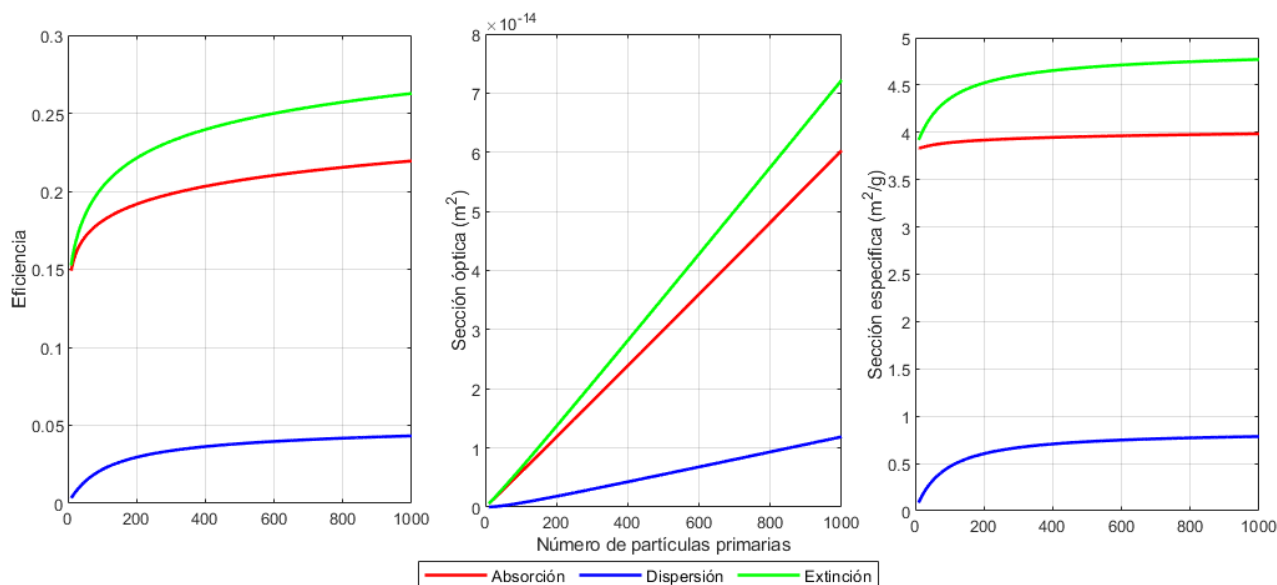


Figura 5.3. Estudio paramétrico en función del número de partículas primarias.

En las gráficas mostradas se ofrecen varias opciones de representar la misma idea, esto es, las propiedades ópticas de los aglomerados de hollín como eficiencias, secciones ópticas o secciones específicas.

Además, en el caso de realizar un barrido de longitud de onda (Figura 5.2) las formas de las curvas permanecen invariantes al emplear un concepto u otro. Sin embargo, en el estudio paramétrico del número de partículas primarias (Figura 5.3) las curvas sí se ven afectadas, ya que la sección óptica y específica dependen del número de partículas. En el caso de la sección específica, al dividirse entre la masa del aglomerado, la curva resulta casi constante. Cabe decir, además, que si se realizase un barrido de la masa del aglomerado, las curvas serían idénticas que en el caso del estudio del número de partículas.

Se ha comprobado que los resultados de la sección específica de dispersión (MSC) con un estudio paramétrico de la longitud de onda salen similares a los obtenidos por Kelesidis et al. en 2019 [39] aunque un poco más elevados, probablemente debido al factor de corrección de la dispersión empleado. Igualmente, para la sección específica de absorción (MAC) existen medidas realizadas por diversos autores, como las

que se recogen en el trabajo de Liu et al. [56]. Además, Bond & Bergstrom [13] proponen un valor del MAC de $7.5 \pm 1.2 \text{ m}^2/\text{g}$, indicando que este valor puede variar a lo largo del tiempo de resiliencia de la partícula. Aparte de las medidas experimentales realizadas por los diferentes autores, otros autores han modelado la sección específica de absorción a través de diversos métodos (RDG, T-Matrix, DDA) como se recoge en el artículo de Liu et al. [56]. Tal y como se observa, los resultados obtenidos del MAC con la aproximación de RDG resultan alrededor de un 30 % menores con respecto a los otros métodos, debido a que no se tiene en cuenta el efecto sobre la absorción de la dispersión múltiple y no se hace una corrección de la absorción como en el caso de la dispersión [37].

5.2.2 Efecto del índice de refracción

Al igual que en los anteriores estudios, se observa el efecto de emplear un índice de refracción diferente sobre las eficiencias al igual que sobre el albedo de dispersión de aglomerados calculados con la expresión de la absorción de Rayleigh y con el factor de corrección de Mountain and Mullholland (M&M) [71].

Para ello, se obtienen las propiedades ópticas empleando los índices de refracción de Yon et al. [55], Chang & Charalampopoulos [17], Dalzell & Sarofim [19], Lee & Tien [53], Habib & Vervisch [34] y Stagg & Charalampopoulos [91] con un aglomerado conformado por 80 partículas primarias de 12.5 nm de radio de la partícula primaria y que presenta una dimensión fractal de 1.85.

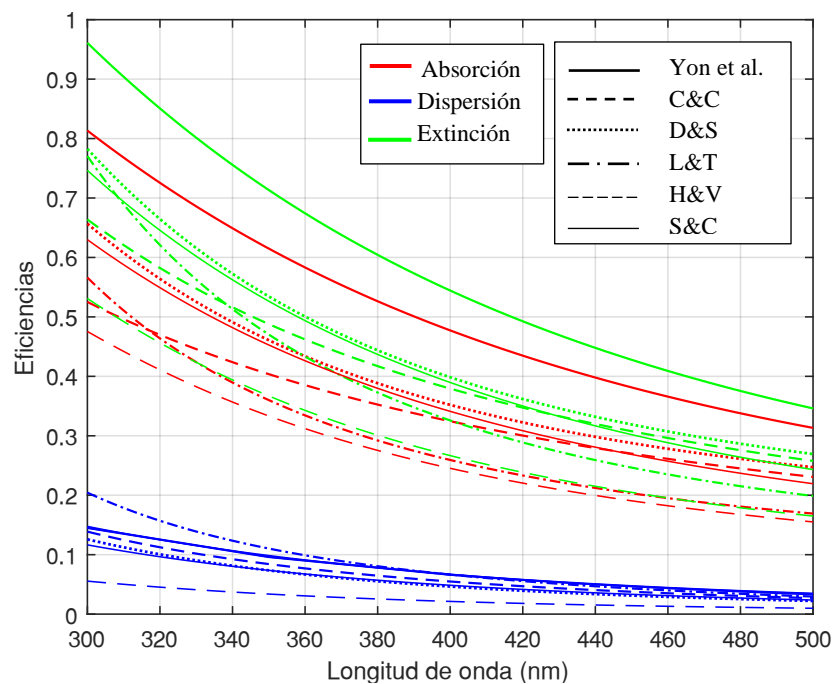


Figura 5.4. Eficiencias obtenidas empleando los diferentes índices de refracción (se ha reducido el rango de longitud de onda de 300 a 500 nm con el fin de visualizar mejor las diferencias)

En función de los resultados obtenidos se aprecia que los valores de Yon et al. son superiores a los obtenidos con el resto de los modelos, ya que se ha desarrollado una correlación con únicamente cinco valores medidos experimentalmente, por lo que no es tan preciso.

Por otro lado, aunque los resultados obtenidos con el modelo de dispersión con los parámetros definidos por los diversos autores salen parecidos, la aplicación de este modelo conlleva algunos problemas, como puede ser la necesidad de determinar de forma precisa estos parámetros de partida para aplicar el



5. Resultados

modelo. Un ejemplo de ello es la determinación de la masa efectiva de los electrones libres (no sujetos a ningún oscilador armónico). La mayoría de los autores [34] [91], salvo Dalzell & Sarofim [19], siguiendo la propuesta de Lee & Tien [54] asumen que esa masa efectiva es la dieciochoava parte de la masa del electrón, aunque se sabe que ésta depende también de otros parámetros.

Sin embargo, al emplear la correlación propuesta por Chang & Charalampopoulos (C&C) [17] se obtienen valores similares a los obtenidos con el modelo de dispersión y que, al igual muchos de los modelos de dispersión propuestos, la correlación se ajustó a resultados experimentales.

Por este motivo, se ha decidido emplear para los estudios que se exponen a continuación la correlación de C&C. No obstante, se debe tener en cuenta que C&C indican que esta correlación es válida para valores mayores de 400 nm.

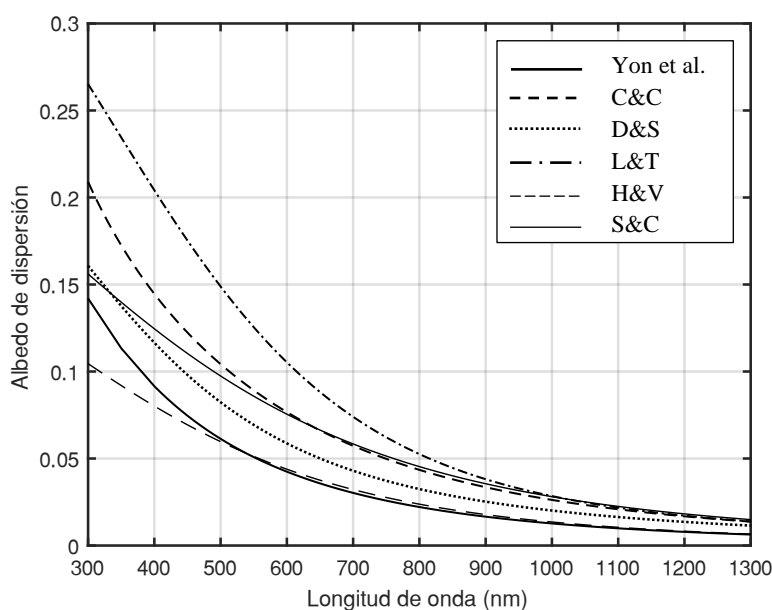


Figura 5.5. Albedo de dispersión empleando los diferentes índices de refracción aplicando el factor de corrección de M&M para la dispersión.

5.3 Resultados aplicando Medio Efectivo

5.3.1 Efecto del radio máximo y la fracción volumétrica

Para analizar el efecto de emplear la expresión aproximada o geométrica del radio máximo y de la fracción volumétrica (indicadas en el apartado 2.2.1) se representan los valores del albedo obtenido con un aglomerado cuyas partículas primarias tienen un radio de 12.5 nm y se evalúa a una longitud de onda de 550 nm, haciendo un estudio paramétrico del número de partículas desde 10 unidades hasta 1000, empleando el índice de refracción de Chang & Charalampopoulos (C&C) [17] y la regla de mezcla de Maxwell-Garnett (M&G).

Se evalúan aglomerados en un rango de dimensiones fractales desde 1.25 a 2.75 empleando las expresiones de obtención del radio máximo y de la fracción volumétrica de forma exacta (geométrico) (ecuaciones (2.2) y (2.1), respectivamente) y las expresiones aproximadas (ecuaciones (2.5) y (2.3), respectivamente).

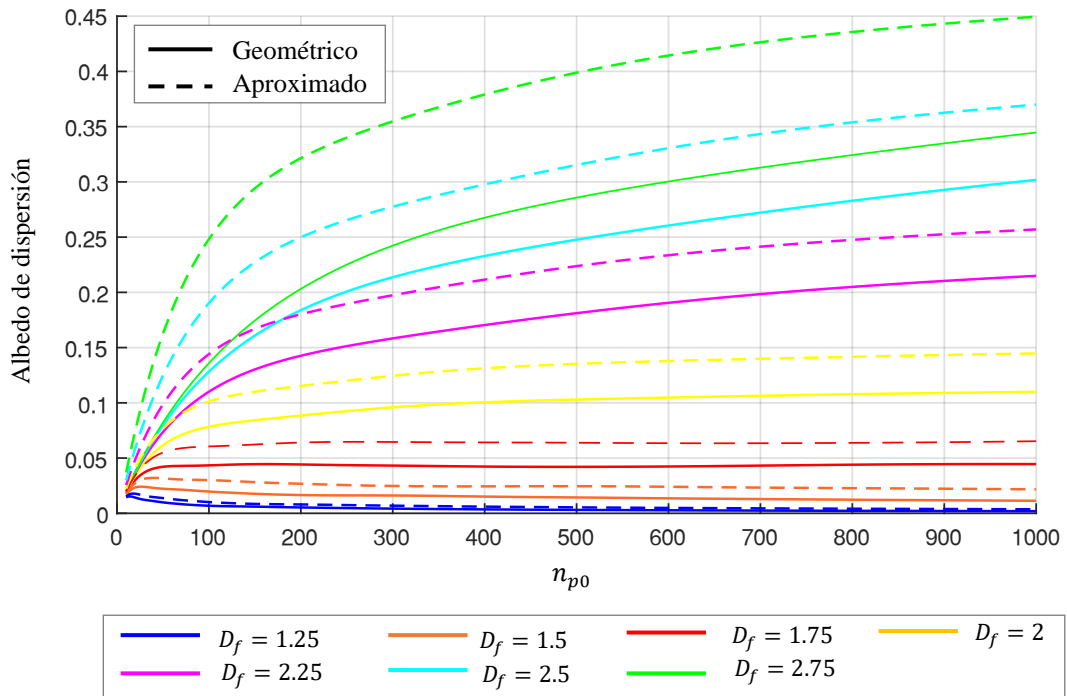


Figura 5.6. Albedo de dispersión en función del número de partículas primarias y de la dimensión fractal empleando la f_v y el $r_{m\acute{a}x}$ de las expresiones geométricas y aproximadas.

En la Figura 5.6, se aprecia que los valores obtenidos del albedo de dispersión con el radio máximo a través de la expresión aproximada empleada en la bibliografía por diversos autores al igual que la simplificación del cálculo de la fracción volumétrica difieren de los determinados con las expresiones en las que se tiene en cuenta la geometría del aglomerado. Esto se debe a que, al considerar una expresión simplificada, se pierde información de la geometría del aglomerado y se sobreestima la fracción volumétrica, como se observa en la Figura 2.4.

Además, a medida que se evalúa el albedo con una dimensión fractal mayor, las diferencias aumentan de igual manera, ya que las expresiones aproximadas para valores de dimensión fractal cercanos a 3 conllevan un error elevado, tal y como ya se ha indicado en la Figura 2.2 para el radio máximo, y en mayor medida para la fracción volumétrica en la Figura 2.3. Esto se debe a que la expresión simplificada de la fracción volumétrica empleada en la bibliografía considera que, para dimensión fractal tres, la esfera se encuentra totalmente ocupada por el aglomerado. No obstante, esto no es correcto, ya que no es posible compactar al aglomerado hasta esos extremos y existen huecos en la esfera. Por este motivo, es más exacto calcular la fracción volumétrica teniendo en cuenta la forma del aglomerado y el volumen que éste ocupa.

5.3.2 Efecto de la regla de mezcla

A la hora de englobar al aglomerado en una esfera que lo compone y aplicar, de esta forma, los modelos de Medio Efectivo con el fin de utilizar las expresiones de Mie para esferas existen varias reglas de mezcla posibles. En este apartado se muestra el efecto de emplear una regla de mezcla u otra sobre el albedo de dispersión del aglomerado, realizando un barrido del número de partículas desde 10 a 1000 unidades.

Se ha realizado el estudio a una longitud de 550 nm, con tamaño de las partículas primarias de 12.5 nm de radio, y el índice de refracción de Chang & Charalampopoulos (C&C) [17].



5. Resultados

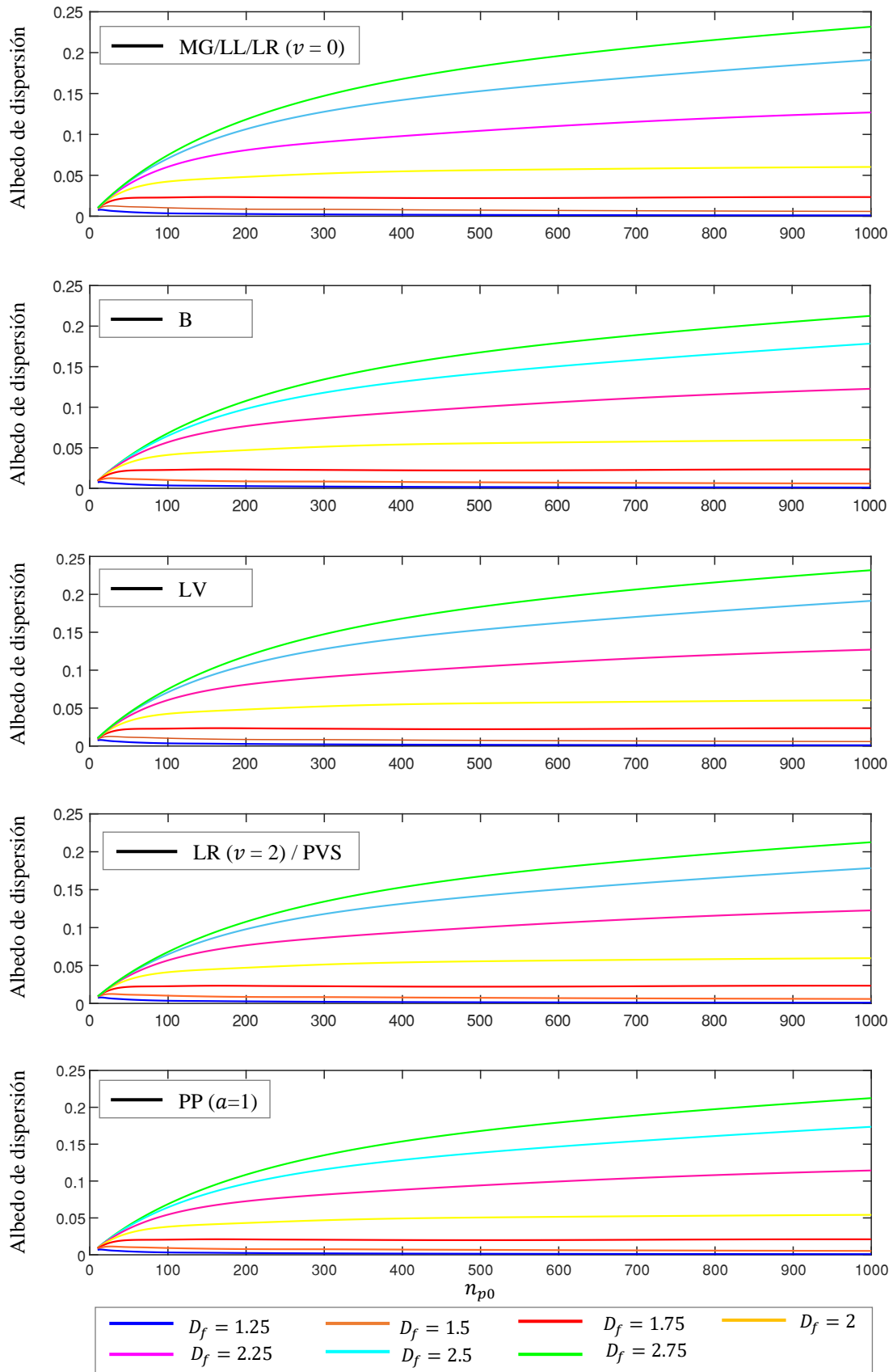


Figura 5.7. Albedo de dispersión ($\lambda = 550$ nm) en función del número de partículas primarias y de la dimensión fractal empleando el modelo de Lorenz-Lorenz (LL), Maxwell-Garnett (MG), Bruggemann (B), Lakhtakia-Vikram (LV), Lumme-Rahola (LR) con v nulo y 2 y el promedio potencial (PP) siendo el parámetro a la unidad, respectivamente.

Igualmente, también se realiza un estudio paramétrico del parámetro ν de la expresión de Lumme & Rahola (expresión (2.103)) obteniéndose el albedo de dispersión para varios valores de dicho parámetro. Este estudio se realiza con el objetivo de observar si la regla de mezcla generalizada propuesta por Lumme & Rahola coincide con la propuesta de otros autores y para poder decidir con criterio la mejor elección de este parámetro. Por este motivo, también se representan los valores de Bruggemann en dicha gráfica, debido a que, según Jones [36], la ecuación de Sihvola con $\nu=1$ equivale al modelo de Bruggeman.

El análisis se realiza a una longitud de onda de 550 nm, con 500 partículas primarias y para tres valores de dimensión fractal: 1.75, 2 y 2.25.

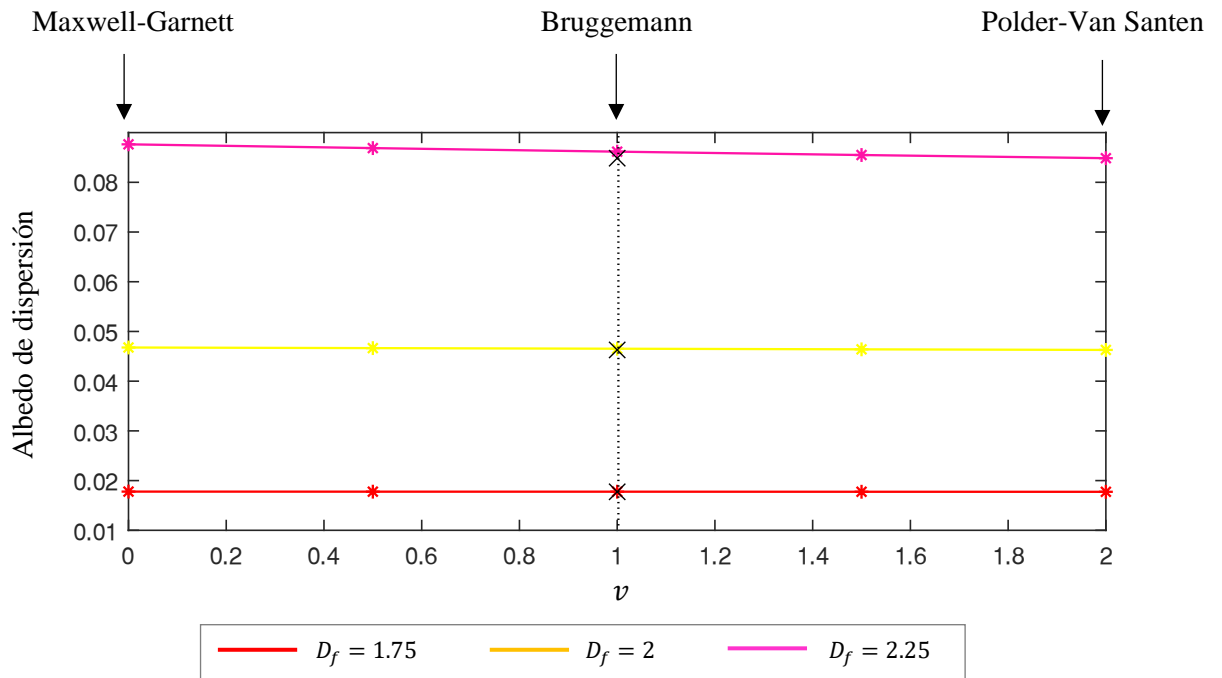


Figura 5.8. Estudio paramétrico del parámetro ν de la expresión de Lumme & Rahola donde el marcador "X" son los valores para cada dimensión fractal empleando la expresión de Bruggemann.

Al observar la Figura 5.7 se aprecia que el albedo de dispersión obtenido por la regla de mezcla de Lorentz-Lorenz (LL), Maxwell-Garnett (MG), Bruggemann (B), Lakhtakia-Vikram (LV), Lumme-Rahola (LR) y el promedio potencial (PP) es parecido a los de las curvas obtenidas por Smith & Grainer en 2014 [88], aunque los valores numéricos no se asemejan. Esto se debe a que en el caso de Smith & Grainer se ha empleado la técnica de DDA a diferencia de los resultados mostrados que se han obtenido con el método de Medio Efectivo.

Por otro lado, los valores obtenidos con Lorentz-Lorenz (LL), Maxwell-Garnett (MG) y Lumme-Rahola (LR) siendo el parámetro ν nulo, son iguales, porque la expresión resultante de la regla de mezcla es la misma. Sin embargo, cuando el valor del parámetro ν es igual a 2 (el cuál coincide con el valor obtenido con la expresión de Polder-Van Santen), las curvas resultantes salen menores que cuando el parámetro es nulo.

Este efecto se puede también observar en la Figura 5.8. A medida que se aumenta el valor de ν , los valores del albedo de dispersión se reducen ligeramente. Además, se ha observado que los resultados de la expresión de Lumme & Rahola particularizada con el parámetro ν igual a 1 no son idénticos a los obtenidos con el modelo de Bruggemann, aunque se aproximan bastante. Probablemente es por esto por lo que Jones [36] considera que el modelo de Bruggemann equivale al de Lumme & Rahola con $\nu = 1$.



5. Resultados

Por otro lado, no se muestran resultados del promedio potencial (al margen del correspondiente al ponderado lineal mostrado en la Figura 5.7), debido a que no suele emplearse esta regla de mezcla en la bibliografía.



6. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

6.1 Conclusiones

Tras el estudio de los resultados obtenidos con el programa desarrollado se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Tal y como se ha observado, el índice de refracción es el parámetro más sensible, ya que afecta en gran medida a las propiedades ópticas, y debe ser escogido con el mejor criterio posible. Por lo tanto, la única forma de no depender de los resultados experimentales de otros autores o de los parámetros que proponen, ya que no existe mucho acuerdo entre ellos, es realizar una propuesta específica y para un hollín propio a la hora de emplear el modelo de dispersión. Ello requiere realizar una caracterización experimental de dicho hollín.
- Mientras no se disponga de la caracterización del hollín propio, a la vista de los resultados, se sugiere el empleo del índice de refracción propuesto por Chang & Charalampopoulos [17], aunque se puede optar por el empleo de otro índice de refracción en función de la aplicación y del rango de estudio del espectro.
- Existe una gran diversidad de métodos para determinar tanto las propiedades ópticas como dieléctricas con importantes diferencias entre ellos. En función de los parámetros disponibles, se pueden realizar medidas experimentales directas (como el empleo de la espectroscopía para determinar la constante dieléctrica) o medidas indirectas (en el caso de la medición de la eficiencia de dispersión o de extinción), métodos puramente matemáticos (como puede ser el modelo de dispersión o el de Clausius-Mossoti) y una combinación de métodos experimentales y teóricos.
- A la hora de determinar las propiedades ópticas de los aglomerados se pueden emplear diversas formas de describir los fenómenos de absorción, dispersión y extinción, expresados como eficiencias, secciones ópticas y secciones específicas. El empleo de una u otra es indiferente, aunque se ha observado en la bibliografía que el concepto de sección específica es el más comúnmente empleado, ya sea para la absorción, como *MAC*, para la dispersión, como *MSC*, o para la extinción, como *MEC*.
- Se ha observado que las diferencias existentes entre los resultados de las eficiencias y secciones ópticas y específicas obtenidos y los publicados en la bibliografía (tanto experimentales como obtenidos con diversas técnicas), dependen en gran medida del índice de refracción empleado y de la técnica utilizada (RDG o Medio Efectivo).
- El uso de la teoría de Mie conlleva un alto coste computacional, por lo que se suele emplear la teoría de Rayleigh. No obstante, esta simplificación tiene una limitación, debido a que el régimen de Rayleigh sólo involucra partículas primarias con tamaños mucho más pequeños que la longitud de onda. Esto implica que algunas de las partículas primarias de mayor tamaño de un aglomerado no se comporten como absorbedores de Rayleigh a bajas longitudes de onda. Por este motivo, se ha propuesto extender el rango de aplicación considerando más términos de la serie de la ecuación de Mie, tal y como se obtiene con las ecuaciones propuestas por Bohren & Huffman y por Dobbins & Megaridis para la eficiencia de absorción. Con esto se reduce la probabilidad de que las partículas primarias se encuentren fuera del régimen de Rayleigh y se reduzca el error acumulado, independientemente del índice de refracción empleado. Por lo tanto, la ecuación a emplear debe ser escogida a partir del compromiso entre la simplicidad y la precisión, en función de la longitud de onda y de la distribución del tamaño de partículas primarias.



- Para determinar el radio máximo y la fracción volumétrica para aplicar los modelos de Medio Efectivo se puede emplear para bajas dimensiones fractales las expresiones basadas en la geometría del aglomerado o las aproximaciones empleadas en la bibliografía. No obstante, para altas dimensiones fractales, las aproximaciones conllevan un alto error y se recomienda el empleo de las expresiones basadas en la geometría.
- Al aplicar la Teoría de Medio Efectivo es importante tener en cuenta la necesidad de elegir con criterio una de las reglas de mezcla para evitar mayores errores. En función de los resultados, se recomienda emplear la regla de mezcla de Maxwell-Garnett, ya que es la más empleada por muchos autores, además de que se obtienen unas curvas parecidas a las mostradas en bibliografía.
- Una selección apropiada del método y las ecuaciones empleadas no es únicamente útil para modelar con precisión las propiedades ópticas de los aglomerados de hollín emitidos, sino también para el diseño de los instrumentos de medida de las propiedades ópticas que intentan determinar las concentraciones de hollín y/o discriminar las fuentes de contaminación de la forma más precisa posible.

6.2 Trabajos futuros

Además de indicar las conclusiones extraídas de los análisis, en este apartado se proponen varios trabajos futuros a desarrollar enfocados a profundizar en el cálculo de las propiedades ópticas de los aglomerados y de optimizar los programas empleados para ello:

- Modelar el transporte de las partículas para evaluar el impacto a lo largo del tiempo de las partículas en suspensión. Para ello, es necesario indagar en el estudio de las propiedades hidrodinámicas de las partículas, observando el efecto de éstas y de la anisotropía sobre sus propiedades. El concepto del tiempo de residencia debido a la difusión y movimiento de las partículas en la atmósfera, y a los mecanismos de sedimentación, permitirá evaluar con más exactitud el impacto medioambiental de las partículas de la atmósfera.
- Representar gráficamente los diagramas de dispersión de los aglomerados estudiados a partir de, en el caso de usar RDG, los factores de corrección que incrementan la eficiencia de dispersión, y en el caso de usar Medio Efectivo (dado que se aplica la teoría de Mie), del factor de asimetría obtenido por la ecuación de Debye.
- Relacionar los parámetros de entrada al modelo de dispersión con las características nanoestructurales del hollín como son el espesor entre las capas del hollín, la longitud de las capas, la densidad del hollín, los tipos de enlaces, el grado de grafitización y la conductividad que presente. Esto permitirá una determinación más precisa del índice de refracción del hollín estudiado.
- Enlazar los softwares existentes (AgloGen3D, Fracktal, OptiPar) que permiten analizar la morfología del hollín con el cálculo de las propiedades ópticas, para conseguir tener una única interfaz más robusta y con un mayor alcance.
- Comparar el albedo teórico obtenido con los modelos propuestos con los valores que se obtengan experimentalmente con el equipo CAPS (*Cavity Attenuated Phase Shift*).



6. Conclusiones

- Aplicar el análisis realizado a superficies reflectantes, como es el caso de los mantos nevados, para analizar el efecto de la contaminación de hollín sobre dichas superficies.



6. Conclusiones



7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Almog I., Bradley M., Bulovic V., *The Lorentz oscillator and its applications*, 6007 Electromagnetic Energy: From Motors to Lasers, MIT OpenCourseWare, <https://ocw.mit.edu>. Último acceso: 15-01-2021.
- [2] Alonso R., García del Pozo J., Buisán S., Álvarez J., *Analysis of the snow water equivalent at the AEMet-Formigal Field Laboratory (Spanish Pyrenees) during the 2019/2020 winter season using a Stepped-Frequency Continuous Wave Radar (SFCW)*, Remote sensing, 13 (4), 616, 2021.
- [3] Álvarez A., *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.
- [4] ASTM G173-03. *Standard tables for reference solar spectral irradiances: direct normal and hemispherical on 37° tilted surface*, ASTM International, West Conshohocken, 2012.
- [5] Baranoski V., Krishnaswamy A., *Light and skin interactions: simulations for computer graphics applications*, Elsevier, Morgan Kaufmann, Burlington, USA, 2010.
- [6] Belenkov E., *Formation of graphite structure in carbon crystallites*, Inorganic Materials, 37(9), 928-934, 2001.
- [7] Berry B., Percival I., *Optics of fractal clusters such as smoke*, Optica Acta, 33 (5), 577-591, 1986.
- [8] Birchak J., Gardner L., Hipp J., Victor J., *High dielectric constant microwave probes for sensing soil moisture*, Proceedings of the IEEE, 62 (1), 93-98, 1974.
- [9] Bissonnette, L., Roy N., *Multiple-scattering-based lidar retrieval: method and results of cloud probings*, Applied Optics, 44 (26), 5565-5581, 2005.
- [10] Bockhorn H., Fetting F., Meyer U., Reck U., Wamemark G., *Measurement of the soot concentration and soot particle sizes in propane oxygen flames*, Eighteenth International Symposium on Combustion, 18 (1), 1137-1147, 1981.
- [11] Bohren C., Huffman D., *Absorption and scattering of light by small particles*, Wiley Professional Paperback Edition Published, Canada, 1983.
- [12] Bond T. C., Doherty S., Fahey D., Forster P., Berntsen T., DeAngelo B., Flanner M., Ghan S., Kearcher B., Koch D., *Bounding the role of black carbon in the climate system: a scientific assesment*, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 118, 5380-5552, 2013.
- [13] Bond T., Bergstrom R., *Light absorption by carbonaceous particles: an investigative review*, Aerosol Science Technology, 40, 27-67, 2006.
- [14] Botet R., Jullien R., *Intrinsic anisotropy of clusters on cluster-cluster aggregation*, Journal of Physics A: Mathematical and General, 19, L907-L912., 1986.
- [15] Botet R., Rannou O., *Optical anisotropy of an ensemble of aligned fractal aggregates*, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 79-80, 569-576, 2003.



7. Bibliografía

- [16] Chakrabarty R., Moosmüller H., Arnott W., Garro M. S., Cross E., Han J., Davidovits P., Onasch T., Worsnop D., *Light scattering and absorption by fractal-like carbonaceous chain aggregates: comparisons of theories and experiments*, Applied Optics, 46, 6990-7006, 2007.
- [17] Charalampopoulos T., Chang H., *Determination of the wavelength dependence of refractive indices of flame soot*, Proceedings of the Royal Society, 430, 577-591, 1990.
- [18] Chopard B., Nguyen H., Stoll S., *A lattice Boltzmann study of the hydrodynamic properties of 3D fractal aggregate*, Mathematics and Computers in Simulation, 72, 103-107, 2006.
- [19] Dazell W., Sarofim A., *Optical constants of soot and their application to heat-flux calculations*, Journal of Heat Transfer, 100-104, 1969.
- [20] Djurišić A., Li E., *Optical properties of graphite*, Journal of Applied Physics, 85 (10), 7404-7410, 1999.
- [21] Dobbins, R.A., Megaridis C.M., *Absorption and scattering of light by polydisperse aggregates*, Applied Optics, 30 (33), 4747-4754, 1991.
- [22] Dobbins R., Mulholland G., Bryner N., *Comparison of a fractal smoke optics model with light extinction measurements*, Atmospheric Environment, 28 (5), 889-897, 1994.
- [23] Dombrovsky L.A., *Radiative properties of soot particles*, Thermopedia, <http://www.thermopedia.com/content/148>. Último acceso: 03-03-2021
- [24] Díaz J., *Modelado de las propiedades ópticas de distintos aerosoles atmosféricos*, Trabajo Fin de Grado, Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Ciudad Real. Universidad de Castilla-La Mancha, 2017.
- [25] Cross E., Onasch T., Ahern A., Wrobel W., Slowik J., Olfert J., Lack D., Massoli P., Cappa C., Schwarz J., Spackman J., Fahey D., Sedlacek A., Trimborn A., Jayne J., Freedman A., Williams K., Ng N.M., Dubey M., Brem B., Kok G., Subramanian R., Freitag S., Clarke A., Thornhill D., Marr L.C., Kolb C.E., Worsnop D.R., Davidovits P., *Soot particle studies—instrument inter-comparison—project overview*, Aerosol Science and Technology, 44 (8), 592-611, 2010.
- [26] Einstein A., *Investigations on the theory of brownian movement*, Dover Publications, USA, 1956.
- [27] Expósito J., *Modelado geométrico para el análisis fractal de aglomerados de hollín emitidos en procesos de combustión*, Tesis doctoral, Universidad de Castilla-La Mancha, 2019.
- [28] Farias T.L., Köylü Ü. Ö., Carvalho M. G., *Range of validity of the Rayleigh–Debye–Gans theory for optics of fractal aggregates*, Applied Optics, 35 (33), 6560-6567, 1996.
- [29] Filippov A.V., *Drag and torque on clusters of n arbitrary apheres at low Reynolds number*, Journal of Colloid and Interface Science, 229 (1), 184–195, 2000.
- [30] Fisher M.E., Burford R.J., *Theory of critical-point scattering and correlations. I. The Ising model*, Physical Review, 156 (2), 156-622, 1967.
- [31] Gennes P.D., Prost J., *The physics of liquid crystals*, Oxford Science Publication, Oxford, 1993.
- [32] Gmachowski L., *Calculation of the fractal dimension of aggregates*, Colloids and Surfaces, Physicochemical Engineering Aspects, 211, 197-203, 2002.



7. Bibliografía

- [33] González-Correa S., *Modelado del efecto de la distribución de tamaños de partículas sobre el oscurecimiento de superficies nevadas*, Trabajo Fin de Grado, Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Ciudad Real. Universidad de Castilla-La Mancha, 2019.
- [34] Habib Z. G., Vervisch P., *On the refractive index of soot at flame temperature*, Combustion Science and Technology, 59 (4-6), 261-274, 1988.
- [35] Harshe Y. M., Ehrl L., Lattuada M., *Hydrodynamic properties of rigid fractal aggregates of arbitrary morphology*, Journal of Colloid and Interface Science, 352, 87-98, 2010.
- [36] Jones A., *Light scattering for particle characterization*, Progress in Energy and Combustion Science, 25, 1-53, 1999.
- [37] Kahnert M., *On the discrepancy between modeled and measured mass absorption cross sections of light absorbing carbon aerosols*, Aerosol Science and Technology, 44 (6), 453-460, 2010.
- [38] Kelesidis G.A., Pratsinis S. E., *Soot light absorption and refractive index during agglomeration and surface growth*, Proceedings of the Combustion Institute, 1-8, 2018.
- [39] Kelesidis G., Kholghy M., Zuercher J., Robertz J., Allemann M., Duric A., Pratsinis S., *Light scattering from nanoparticle agglomerates*, Powder Technology, 365, 52-59, 2019.
- [40] Kerker M., Scheiner P., Cooke D.D., *The range of validity of Rayleigh and Thomson limits for Lorenz-Mie scattering*, Journal of the Optical Society of America, 68, 135-137, 1978.
- [41] Kerker M., Capítulo: *Scattering by a sphere* del libro: *The scattering of light and other electromagnetic radiation*, Physical Chemistry: A Series of Monographs, Academic Press, United States of America, 27-96, 1969.
- [42] Kirkwood J., Riseman J., *The intrinsic viscosities and diffusion constants of flexible macromolecules in solution*, The Journal of Chemical Physical, 16 (6), 565-573, 1948.
- [43] Kostylev V., Capítulo: *Scattering fundamentals* del libro: *Bistatic radar principles practice*, 193-223, Wiley Online Library, 2007.
- [44] Klusek C., Manickavasagam S., Mengüç M. P., *Compendium of scattering matrix element profiles for soot agglomerates*, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 79-80, 839-859, 2003.
- [45] Kokhanowsky A., Capítulo: *Optical properties of black carbon aggregates* del libro: *Springer Series in Light Scattering. Volume 3: radiative transfer and light scattering*, Springer, Colorado, USA, 2019.
- [46] Ku F.J., Felske J.D., *The Range of validity of the Rayleigh limit for computing Mie scattering and extinction efficiencies*, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 31, 569-574, 1984.
- [47] Köylü Ü., Faeth G., *Optical properties of overfire soot in buoyant turbulent diffusion flames at long residence times*, Journal of Heat Transfer, 116, 152-159, 1994.
- [48] Lagarrigue M., Jacquier S., Debayle J., Pinoli J., Grui F., *Approximation for the light scattering cross-section of optically hard aggregates*, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 113, 704-714, 2012.



7. Bibliografía

- [49] Lapuerta M., Ballesteros R., Martos F., *The effect of diesel engine conditions on the size and morphology of soot particles*, International Journal of Vehicle Design, 50, 91-106, 2009.
- [50] Lapuerta M., González-Correa S., Cereceda-Balic F., Moosmüller H., *Comparison of equations used to estimate soot agglomerate absorption efficiency with the Rayleigh-Debye-Gans approximation*, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 262 (107522), 2021.
- [51] Lapuerta M., Martos F., Herreros J., *Effect of engine operating conditions on the size of primary particles composing diesel soot agglomerates*, Journal of Aerosol Science, 38, 455-466, 2007.
- [52] Lapuerta M., Martos F. J., Martín-González G., *Geometrical determination of the lacunarity of agglomerates with integer*, Journal of Colloid and Interface Science, 346, 023-31, 2010.
- [53] Lapuerta M., Rodríguez-Fernández J., Patiño-Camino R., Cova-Bonillo A., Monedero E., Meziani Y., *Determination of optical and dielectric properties of blends of alcohol with diesel and biodiesel fuels from terahertz spectroscopy*, Fuel, 274 (117877), 2020.
- [54] Lee S., Tien C., *Optical constants of soot in hydrocarbon flames*, International Symposium on Combustion, 18 (1), 1159-1166, 1981.
- [55] Liu F., Yon J., Bescond A., *On the radiative properties of soot aggregates-Part 2: Effects of coating*, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 172, 134-145, 2015.
- [56] Liu F., Yon J., Fuentes A., Lobo G.J.P. , *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, 54 (1), 33-51, 2020.
- [57] Looyenga H., *Dielectric constants of mixtures*, Physica, 31, 401-406, 1965.
- [58] Lucarini V., Peiponen K.E., Saarinen J., Vartiainen E., *Kramers-Kronig relations in optical materials research*, Springer, Berlin, 2005.
- [59] Lumme K., Rahola J., *Light scattering by porous dust particles in the discrete-dipole approximation*, The Astrophysical Journal, 425, 653-667, 1994.
- [60] Magi, B. I., Fu Q., J. Redemann, *A methodology to retrieve self-consistent aerosol optical properties using common aircraft measurements*, Journal of Geophysical Research, 112 (D24S12), 2007.
- [61] Markov K.Z., Preziosi L., Capítulo: *Elementary micromechanics of heterogenous media* del libro: *Heterogeneous media: modelling and simulation*, Birkhauser, Boston, 1999.
- [62] Martos F., *Caracterización morfológica de partículas diesel*, Tesis doctoral, Universidad de Castilla-La Mancha., 2006.
- [63] Medalia A., Heckman F., *Morphology of aggregates-II. Size and shape factors of carbon black aggregates from electron microscopy*, Carbon, 7, 567-582, 1969.
- [64] Minutolo P., Gambi G., D'Alessio A., *The optical band gap model in the interpretation of the UV-Visible absorption spectra of rich premixed flames*, Twenty-sixth International Symposium on Combustion, 951-957, 1966.
- [65] Mischenko M., Hovenier J., Travis L., Capítulo: *Light scattering by nonspherical particles* del libro: *Theory, measurements and applications*, Academic Press, San Diego, California, 2000.



7. Bibliografía

- [66] Mishchenko M.I., Martin P.A., *Peter Waterman and T-matrix methods*, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 123, 2-7, 2013.
- [67] Mishchenko M., Travis L., Lacis A., *Scattering, absorption and emission of light by small particles*, Cambridge University Press, New York, 2002.
- [68] Moosmüller H., *Aerosol light absorption and its measurement: a review*, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 110, 844-878, 2009.
- [69] Moosmüller H., Sorensen C., *Small and large particle limits of single scattering albedo for homogeneous, spherical particles*, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 204, 250-255, 2018.
- [70] Moulin F., Devel M., Picaud S., *Optical properties of soot nanoparticles*, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 109, 1791-1801, 2008.
- [71] Mountain R. D., Mulholland G. W., *Light scattering from simulated smoke agglomerates*, American Chemical Society, 4 (6), 1321-1326, 1988.
- [72] Moya G., *Modelado del número de coordinación de aglomerados tridimensionales y aplicación al análisis fractal*, Trabajo Fin de Grado, Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Ciudad Real. Universidad de Castilla-La Mancha, 2018.
- [73] Mullins J., Williams A., *The optical properties of soot: a comparison between experimental and theoretical values*, Fuel, 66, 277-280, 1986.
- [74] Naumann K.H., *COSIMA—a computer program simulating the dynamics*, Journal of Aerosol Science, 34, 1371-1397, 2003.
- [75] Penndorf R., *Scattering and extinction coefficients for small spherical aerosols*, Journal of Atmospheric Science, 19 (2), 193, 1962.
- [76] Polder D., Van Santen J., *The effective permeability of mixtures of solids*, Physica, XII, 5, 257-271, 1946.
- [77] Polyanskiy M., *RefractiveIndex.INFO, 2008-2020*.
<https://refractiveindex.info/?shelf=main&book=C&page=Djurisic-o>. Último acceso: 12-12-2020.
- [78] Pushkar P.L., Swan J.W., Brady J.F., Wagner N.J., Furst E.M., *Colloidal diffusion and hydrodynamic screening near boundaries*, Soft Matter, 7, 6844, 2011.
- [79] Rotne J., Prague S., *Variational treatment of hydrodynamic interaction in polymers*, The Journal of Chemical Physics, 50 (11), 4831-4837, 1969.
- [80] Rubio S., *Modelado de la reflectancia de superficies nevadas contaminadas con partículas de hollín*, Trabajo Fin de Máster, Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Ciudad Real, Universidad de Castilla-La Mancha, 2018.
- [81] Russo C., Apicella B., Lighty J., Ciajolo A., Tregrossi A., *Optical properties of organic carbon and soot produced in an inverse diffusion flame*, Carbon, 124, 372-379, 2017.



7. Bibliográfia

- [82] Russo C., Apicella B., Tregrossi A., Ciajolo A., Cuong Le K., Török S., Bengtsson P.E., *Optical band gap analysis of soot and organic carbon in premixed ethylene flames: comparison of in-situ and ex-situ absorption measurements*, Carbon, 158, 89-96, 2019.
- [83] Rysselberghe P.V., *Remarks concerning the Clausius-Mossotti Law*, The Journal of Physical Chemistry, 36 (4), 1152-1155, 1932.
- [84] Schnaiter M., Linke C., Möhler O., Naumann K.H., Saathoff H., Wagner R., Schurath U., *Absorption amplification of black carbon internally mixed with secondary organic aerosol*, Journal of Geophysical Research, 110 (D19204), 2005.
- [85] Schnaiter M., Linke C., *The spectral light absorption properties of black and brown carbon using photoacoustic spectroscopy*, Institute of Meteorology and Climate Research, Atmospheric Aerosol Research, Karlsruhe Institute of Technology, Sino-German Symposium, 2016.
- [86] Sihvola A., Lindell I., *Polarizability and effective permittivity of layered and continuously inhomogeneous dielectric spheres*, Journal of Electromagnetic Waves and Applications, 3 (1), 37-60, 1989.
- [87] Sihvola A., *Mixing rules with complex dielectric coefficients*, Subsurface Sensing Technologies and Applications, 1(4), 393-415, 2000.
- [88] Smith A., Grainger R., *Simplifying the calculation of light scattering properties for black carbon fractal aggregates*, Atmospheric Chemistry and Physics, 14, 7825-7836, 2014.
- [89] Sorensen C., Yon J., Liu F., Maughan J., Heinson W., Berg M., *Light scattering and absorption by fractal aggregates including soot*, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 217, 459-473, 2018.
- [90] Sorensen C., *Light scattering by fractal aggregates: a review*, Aerosol of Science and Technology, 35 (2), 648-687, 2001.
- [91] Stagg B., Charalampopoulos T., *Refractive indices of pyrolytic graphite, amorphous carbon, and flame soot in the temperature range 25° to 600°C*, Combustion and Flame, 94, 381-396, 1993.
- [92] Stull R., Plass G., *Emissivity of dispersed carbon particles*, Journal of the Optical Society of America, 50(2), 121-129, 1960.
- [93] Tauc J., Grigorovici R., Vancu A., *Optical properties and electronic structure of amorphous germanium*, Physica Status Solidi, 15, 627-637, 1966.
- [94] Ulaby F., Moore R., Fung A., *Microwave remote sensing: Active and passive. Volume 3 - From theory to applications*, Artech House Publishers, Norwood, 1986.
- [95] Vaglieco B. M., Beretta F., D'Alessio A., *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, 79, 259-271, 1990.
- [96] Vaan Saarloos W., *On the hydrodynamic radius of fractal aggregates*, Physica, 147A, 280-296, 1987.



7. Bibliografía

- [97] Viera E., *Desarrollo de una interfaz de usuario para la determinación de la dimensión fractal de aglomerados*, Proyecto Fin de Carrera, Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Ciudad Real. Universidad de Castilla-La Mancha, 2014.
- [98] William N., *Estadística para ingenieros*, Mc Graw Hill, Santa Fe, México, 2006.
- [99] Wiltzius P., *Hydrodynamic behavior of fractal aggregates*, Physical Review Letters, 58 (7), 710-713, 1987.
- [100] Wu Y., Cheng T., Zheng L., Chen H., *Effect of morphology on the optical properties of soot aggregated with spheroidal monomers*, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 168, 158-169, 2015.
- [101] Yu-lin X., *Electromagnetic scattering by an aggregate of spheres*, Applied Optics, 34 (21), 4573-4588, 1995.
- [102] Yon J., Rozé C., Girasoles T., Coppalle A., M. L., *Extension of RDG-FA for scattering prediction of aggregates of soot taking into account interactions of large monomers*, Particle and Particle Systems Characterization, 25(1) 54-67, 2008.
- [103] Yon J., Bescond F.L.A., Caumont-Prim C., Rozé C., François-Xavier, O., Coppalle A., *Effects of multiples scattering on radiative properties of soot fractal aggregates*, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 133, 374-381, 2014.
- [104] Yurkin M., Hoekstra A., *The discrete dipole approximation: an overview and recent developments*, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 106, 558-589, 2007.
- [105] Zhang Y., Albinet A., Petit J., Jacob V., Chevrier F., Gille G., Pontet S., Dominik C., *Substantial brown carbon emissions from wintertime residential wood burning over France*, Science of the Total Environment, 743 (140752) 2020.
- [106] Zhao J.Q., Hu Y.Q., *Bridging technique for calculating the extinction efficiency of arbitrary shaped particles*, Applied Optics, 42(24), 4937-4945, 2003.



7. Bibliografía



ANEXO I. DISTRIBUCIÓN LOG-NORMAL, PROBABILIDAD DE EXCEDER EL MÁXIMO DIÁMETRO ADMISIBLE Y ERROR RESPECTO A LA SOLUCIÓN DE MIE

A la hora de ajustar los valores experimentales (Figura 3.5) a la distribución log-normal, se obtienen unos parámetros intermedios previos a la media y a la desviación típica. Estos parámetros de la distribución log-normal son $\mu' = 3.14$ y $\sigma' = 0.26$. Para traducir estos valores y obtener la media (μ) y la desviación típica (σ) de la distribución se emplean las expresiones (I) y (II).

$$\mu = \exp\left(\frac{\mu' + \sigma'^2}{2}\right) \quad (I)$$

$$\sigma = [\exp(2\mu' + \sigma'^2) \cdot (\exp(\sigma'^2) - 1)]^{1/2} \quad (II)$$

Por otro lado, para hallar la probabilidad de las partículas que exceden el diámetro máximo que proporciona un error del 1%, se obtienen dichos valores de d_{p0} máximos admisibles de cada ecuación empleada para el cálculo para la eficiencia de absorción (Rayleigh, Bohren & Huffman, ...) en un rango de longitudes de onda entre 300 y 900 nm. Con esos valores se estandariza la distribución a través de la expresión (III) para pasar de una distribución de media (μ) 23.79 nm y desviación típica (σ) de 6.33 nm a una distribución tipificada de media nula y desviación típica la unidad.

$$Z = \frac{\ln(X) - \mu'}{\sigma'} \quad (III)$$

Con esto, se busca el valor de la probabilidad de la variable X ($d_{p0_{m\acute{a}x}}$), esto es, el área bajo la curva para los valores menores de X , en la tabla de la distribución normal estándar [98].

Por otro lado, los errores de la eficiencia de absorción derivados de integrar a lo largo de la distribución de tamaños se determinan empleando la expresión (V). Esta expresión es válida en el caso de emplear la eficiencia de Rayleigh (obteniéndose de forma idéntica para las otras expresiones). Se hace un barrido de la distribución desde valores de d_{p0} de 0 a 50, integrando el error relativo (en %) por la función de densidad de probabilidad de la distribución log-normal de Gauss ($f_{log-normal}$) (expresión (IV)) y el diferencial de d_{p0} .

$$f_{log-normal} = \frac{1}{d_{p0} \sigma' \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln(d_{p0}) - \mu')^2}{2\sigma'^2}\right) \quad (IV)$$

$$error(\%) = \int_{d_{p0}=0}^{d_{p0}=50} \left| \frac{Q_{absMie} - Q_{absRay}}{Q_{absMie}} \right| \cdot 100 \cdot f_{log-normal} \cdot dd_{p0} \quad (V)$$





ANEXO II. MANUAL DEL USUARIO DEL OPTIPAR

AI.1 Introducción al programa

El programa OptiPar, denominado “Cálculo de las propiedades ópticas de partículas esféricas o aglomerados en forma de aerosoles depositados sobre superficies”, surge con la intención de calcular de forma efectiva y rápidamente las propiedades ópticas de los aglomerados de hollín, así como de las partículas de hielo o de los mantos nevados contaminados, para evaluar los impactos de estas partículas sobre dichas superficies. Sin embargo, el programa está abierto a realizar cálculos de otros materiales.

La interfaz de usuario actualizada con la plataforma de *App Designer* de la versión de Matlab R2019b se estructura en tres pantallas diferentes: una pantalla de inicio donde se describe el programa, una segunda pantalla en la que se realiza la selección de luz y del material y una última pantalla donde se realiza el estudio que desee el usuario en función del material que haya escogido previamente. Esta estructura de la interfaz se muestra en el esquema de la Figura A.1, cuya parte superior corresponde con la Figura 4.1 y donde los colores sirven para identificar en la pantalla en la que se sitúa el usuario.

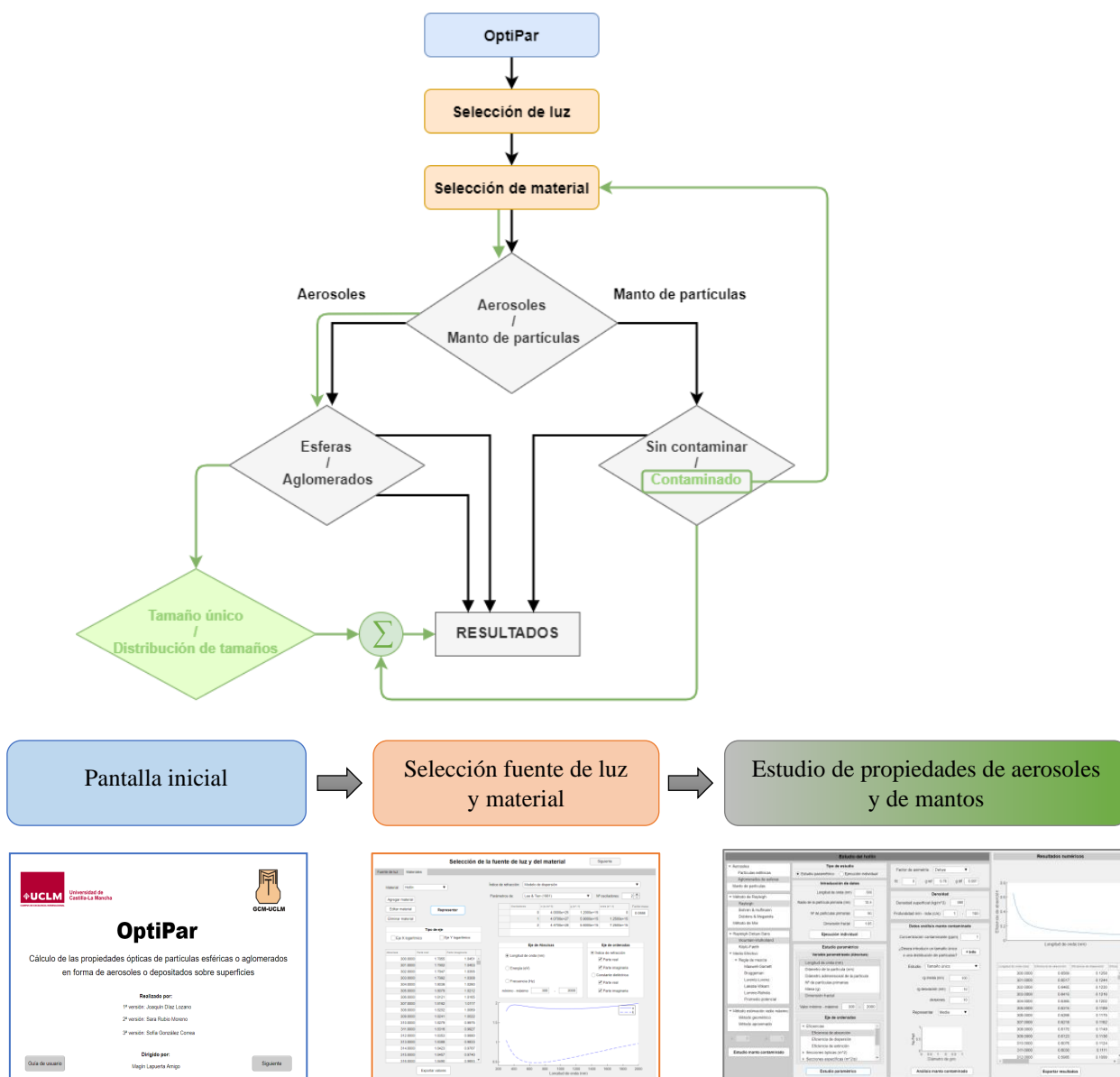


Figura A.1. Esquema de las tres pantallas en las que se estructuran la interfaz.



AII.2 Pantalla inicial

En la Figura A.2 se muestra la pantalla inicial de la interfaz en la que se indica el nombre del programa, así como las versiones y modificaciones realizadas hasta el momento junto a la persona que ha revisado las versiones del programa.

Adicionalmente, se añade la posibilidad de, pulsando sobre los logos de la Universidad de Castilla-La Mancha (UCLM) y del Grupo de Combustibles y Motores (GCM) redirigir directamente al usuario a los enlaces web de ambas instituciones (<https://www.uclm.es> y <https://blog.uclm.es/areammt/>, respectivamente).

De la misma forma, se incorporan los botones de “Guía de usuario” que abre este manual de ayuda para el usuario al igual que el botón “Siguiente” que dirige a la siguiente pantalla, donde se facilita al usuario la elección de la fuente de luz y del material con el que se va a realizar el estudio.



Figura A.2. Pantalla de inicio de OptiPar

AII.3 Selección de la fuente de luz y del material

Tal y como se ha comentado con anterioridad, la selección de la fuente de luz y del material se realizan en la misma pantalla. Para ello, se disponen de dos pestañas, de las cuales la primera permite escoger la fuente de luz deseada y la segunda el material con el que realizar el estudio ofreciendo varias opciones del cálculo del índice de refracción, ya sea por escoger los valores de una base de datos, realizar unas correlaciones o emplear un modelo matemático dado.

AII.3.1 Selección de la fuente de luz

Si se selecciona escoger la fuente de luz se muestra la pantalla de la Figura A.3. Actualmente, sólo se facilita en el desplegable mostrar los datos del espectro solar, aunque se puede incluir una fuente de luz propia. Al pulsar sobre el botón “Representar” se muestran los valores en la tabla y en la gráfica adjuntas. Además, también se ofrece la posibilidad de mostrar los ejes de dicha gráfica de forma lineal o logarítmica.



Figura A.3. Pantalla que permite la selección de la luz

II.3.2 Selección del material

En la otra pestaña de la pantalla de la Figura A.3 (que se muestra más adelante) se indican en un desplegable los cinco materiales disponibles para hacer el estudio: hollín, hielo, grafito, diamante y agua. En función del material escogido, se muestran en otro desplegable las posibilidades disponibles del índice de refracción que se puede escoger.

El índice de refracción elegido se muestra en la gráfica y los valores numéricos en la tabla. Para representar este parámetro en función de un rango de valores, se puede determinar el tipo del eje de abscisas en el que se quiere mostrar, ya sea en función de la longitud de onda (nm), de la energía (eV) o de la frecuencia (Hz). Igualmente, dada la relación existente entre el índice de refracción y la constante dieléctrica, se facilita al usuario mostrar un parámetro u otro, así como mostrar el número complejo o las partes reales e imaginarias por separado.

Para facilitar al usuario el rango de los valores del eje de abscisas, aparecen introducidos los valores del rango de estudio, pudiéndose modificar en cualquier momento por el usuario. En el caso del valor mínimo, se corresponde con una longitud de onda de 300 nm, que equivale a 4.13 eV y 1e+15 Hz, mientras que el máximo indicado son 2000 nm, que corresponde con 0.62 eV y 1.5e+14 Hz. Como se ha indicado anteriormente, también se facilita al usuario mostrar los ejes de forma lineal o de forma logarítmica. En la Figura A.4 se muestran las opciones de los ejes comentadas.

Eje de Abscisas

Longitud de onda (nm)

Energía (eV)

Frecuencia (Hz)

mínimo - máximo -

Eje de ordenadas

Índice de refracción

Parte real

Parte imaginaria

Constante dieléctrica

Parte real

Parte imaginaria

Figura A.4. Elección del tipo de ejes (abscisas y ordenadas) de la gráfica del índice de refracción o de la constante dieléctrica.

Otra característica destacable de la pantalla se basa en el botón de “Exportar valores” el cual permite abrir un documento de Microsoft Excel que recoja los valores mostrados en la tabla de la pantalla. Todo ello facilita al usuario el tratamiento de los datos en el caso que sea necesario realizarlo fuera de la interfaz del OptiPar y de Matlab. En la Figura A.5 se muestra una captura de la hoja de Microsoft Excel generada en uno de los casos.

1	Wavelength (nm)	n	k
2	201	1.31025264	1.59147644
3	202	1.31901495	1.59540346
4	203	1.32776431	1.59925102
5	204	1.33649999	1.60301972
6	205	1.34522125	1.60671018
7	206	1.35392737	1.61032298
8	207	1.36261764	1.61385876

Figura A.5. Captura de una parte de los resultados exportados a una hoja de Microsoft Excel.

Por otro lado, una ventaja que dispone la nueva versión de la interfaz se basa en la posible interacción con las gráficas mostradas en las pantallas. En el margen superior derecho de las gráficas se muestra una lista de iconos como los mostrados en la Figura A.6 que permiten ampliar y disminuir la gráfica sobre una zona deseada, al igual que poder guardarla con el formato deseado. La descripción de cada icono se indica en la Tabla A.1.



Figura A.6. Lista de iconos con los que poder interaccionar con la gráfica resultante.

Tabla A.1. Descripción de los iconos mostrados en la Figura A.6

Icono	Descripción	Icono	Descripción
	Volver a la vista de la gráfica original		Diferentes formas de guardar la gráfica
	Zoom out		Guardar como
	Zoom in		Copiar como imagen
	Moverse en el gráfico		Copiar como un vector gráfico

Una vez descritas las opciones disponibles para los elementos generales, se muestran las opciones particulares de cada material para la elección del índice de refracción.

AII.3.2.1. Hielo y agua

En el caso del hielo al igual que en el agua sólo se facilita la base de datos disponible, por lo que únicamente se debe seleccionar ese material y pulsar el botón “Representar”. En la Figura A.7 se muestran los datos de la parte real e imaginaria del índice de refracción complejo (con el eje de ordenadas en formato logarítmico) para un rango de longitud de onda de 300 a 200 nm.

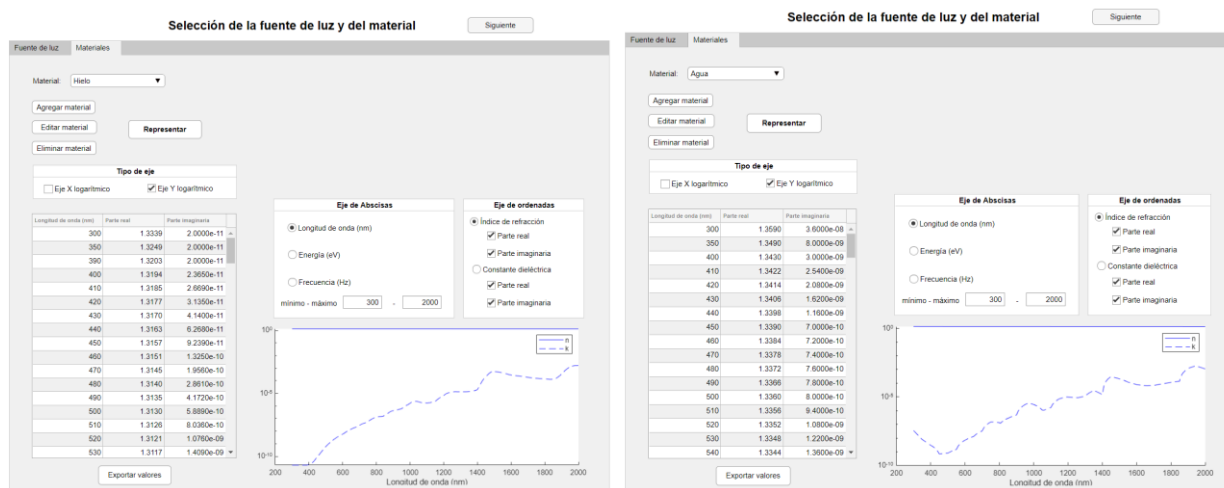


Figura A.7. Ejecución escogiendo el material hielo (a la derecha) y agua (a la izquierda).

AII.3.2.2. Hollín

En el caso del hollín existen varias posibilidades de elección del índice de refracción. Se puede optar por emplear la correlación basada en los valores indicados por Liu & Bescond (2015), la correlación propuesta por Chang & Charalampopolulos (1990) o el empleo del modelo de dispersión, tal y como se observa en el desplegable mostrado en la Figura A.8.

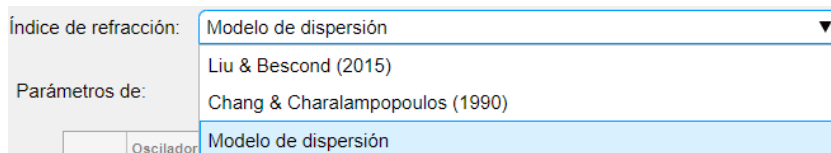


Figura A.8. Posibles elecciones de obtención del índice de refracción del hollín.

En el caso de escoger el modelo de dispersión, es necesario determinar los parámetros con los que se parte en el modelo, los cuáles se escogen en el desplegable que se indica en la Figura A.9 y que se encuentran ordenados por orden cronológico. Se trata pues, de los parámetros propuestos por Dazell & Sarofim en 1969, los de Lee & Tien en 1981, los de Harbib & Vervisch en 1988 o los de Stagg & Charalampopoulos en 1993. Además, también se habilita la posibilidad de introducir en la tabla dispuesta unos valores distintos a los propuestos por estos autores, pudiendo añadir más osciladores, a diferencia de los dos que proponen todos los autores mencionados.

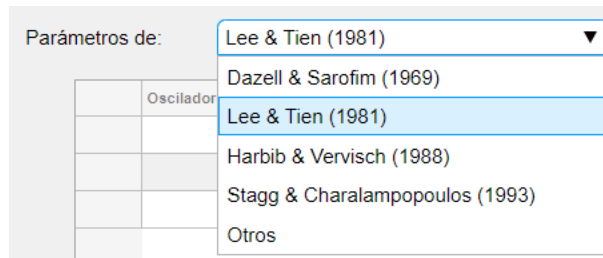


Figura A.9. Parámetros iniciales para emplear el modelo de dispersión para obtener el índice de refracción del hollín.

Igualmente, se habilita la opción de introducir por parte del usuario el factor masa para los electrones libres, ya que, a diferencia de Dazell & Sarofim, la mayoría de los autores emplean la relación de 1/18 para los electrones efectivos.

Al representar la elección realizada por el usuario se muestran los resultados y los valores de los parámetros empleados para obtener el modelo de dispersión. En la Figura A.10 se muestran los resultados del modelo de dispersión empleando los parámetros propuestos por Lee & Tien en 1981.

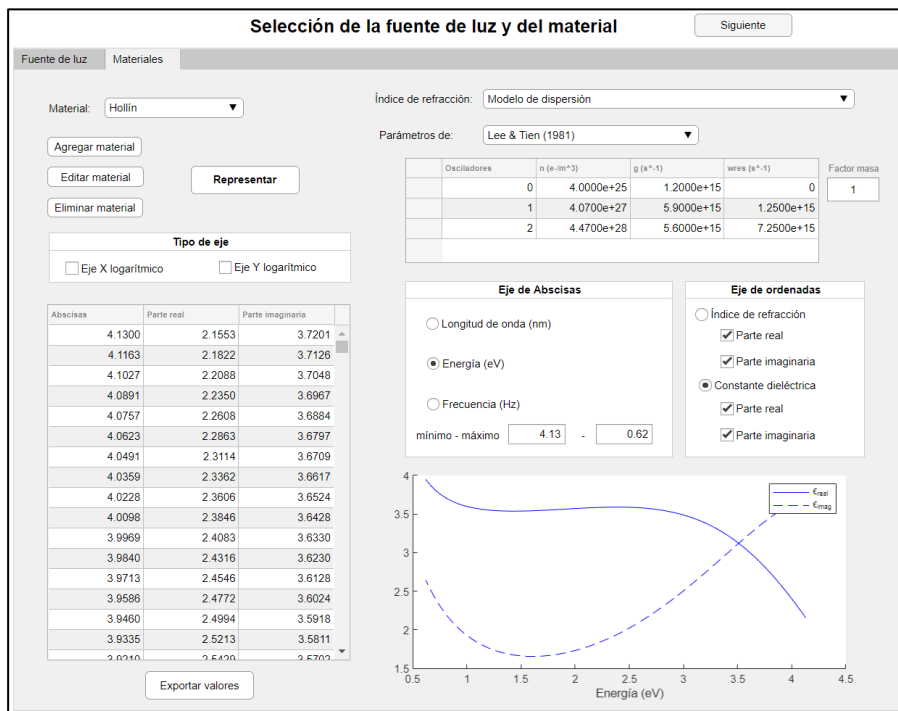


Figura A.10. Pantalla de resultados de la constante dieléctrica del hollín empleando el modelo de dispersión y los parámetros de Lee & Tien (1981).

AII.3.2.3. Grafito

Para el caso del grafito, existe la posibilidad de optar por escoger los valores propuestos por Djurišić & Li (1999) o emplear el modelo de dispersión, tal y como se muestra en el desplegable de la Figura A.11.

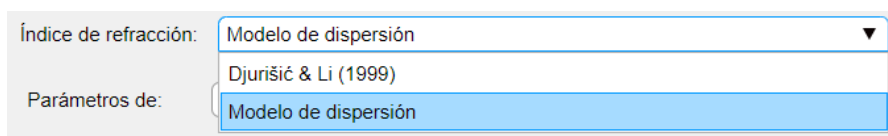


Figura A.11. Opciones del índice de refracción para el grafito.

Si se escoge emplear el modelo de dispersión, a diferencia del hollín, para el grafito se dispone únicamente de un conjunto de parámetros propuestos por Stagg & Charalampopoulos en 1993 y de la opción de introducir los parámetros que estime necesarios el usuario (“Otros”), como se observa en el desplegable de la Figura A.12.

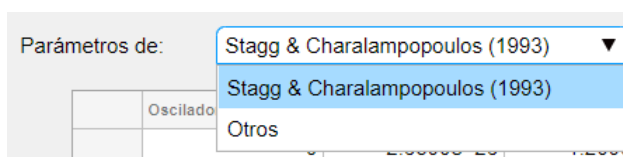


Figura A.12. Parámetros del modelo de dispersión disponibles para el grafito.

A modo de ejemplo, se muestra en la Figura A.13 una ejecución del grafito calculando el índice de refracción con el modelo de dispersión y los parámetros de Stagg & Charalampopoulos (1993).

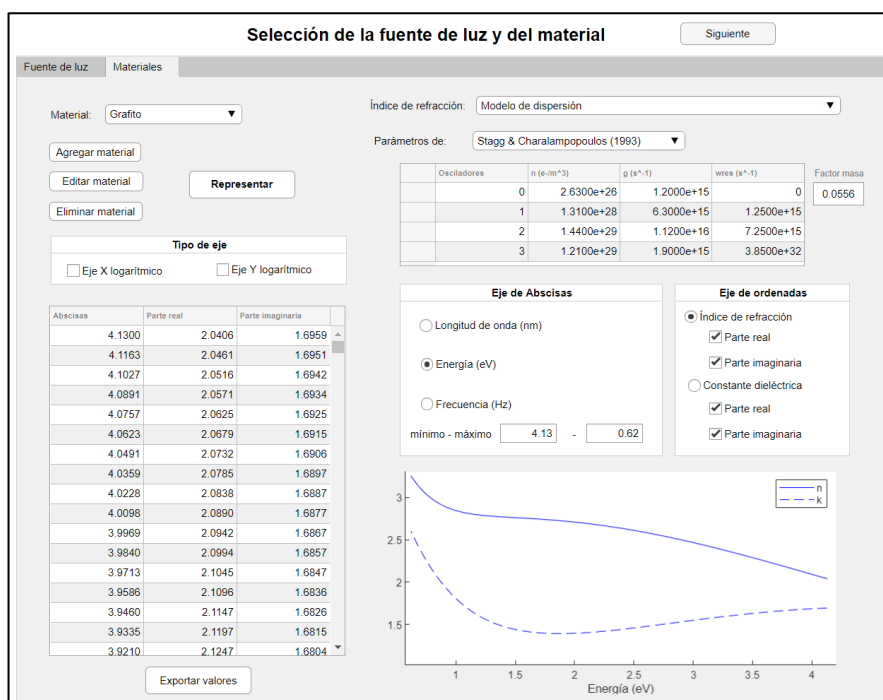


Figura A.13. Pantalla de resultados del índice de refracción del grafito empleando el modelo de dispersión y los parámetros de Stagg & Charalampopoulos (1993).

AII.3.2.4. Diamante

Para el diamante, al igual que el hielo y el agua, sólo se dispone de una base de datos propuesta por Philip & Taft en 1964. Los valores de este índice de refracción se muestran en la Figura A.14 en función de la frecuencia (Hz).

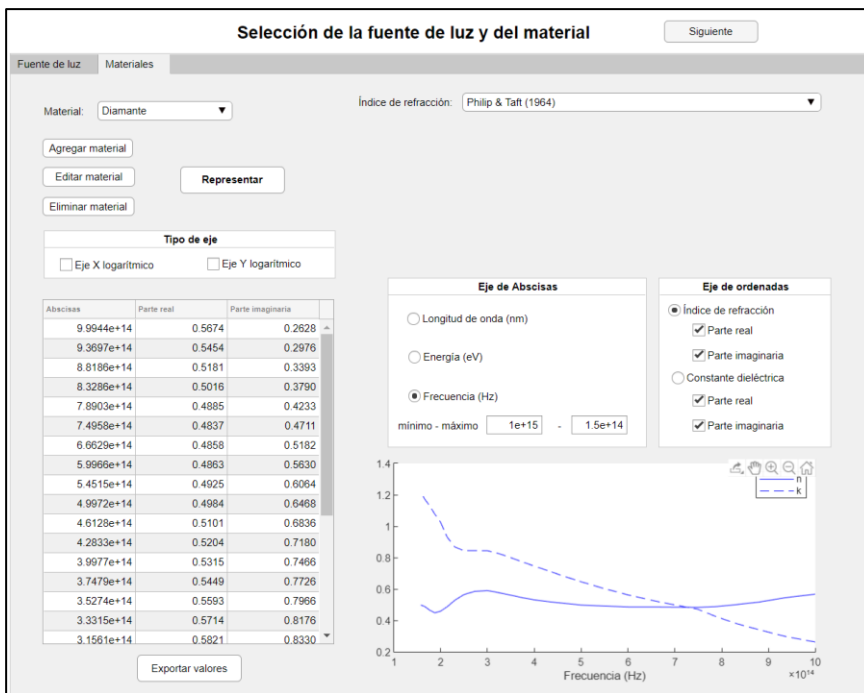


Figura A.14. Pantalla de resultados del índice de refracción del diamante empleando el fichero de datos disponible con los valores de Philip & Taft (1964).

AII.4 Estudio de propiedades de aerosoles y de mantos

Una vez escogido el material con el que se desea realizar el estudio, se pulsa el botón “Siguiente” de la pantalla de “Selección de luz y de material” (como la de la Figura A.14) y se abre la pantalla de la Figura A.15, donde, en la parte sombreada, se indica el estudio del material escogido (“Estudio de hollín, de hielo, etc.).

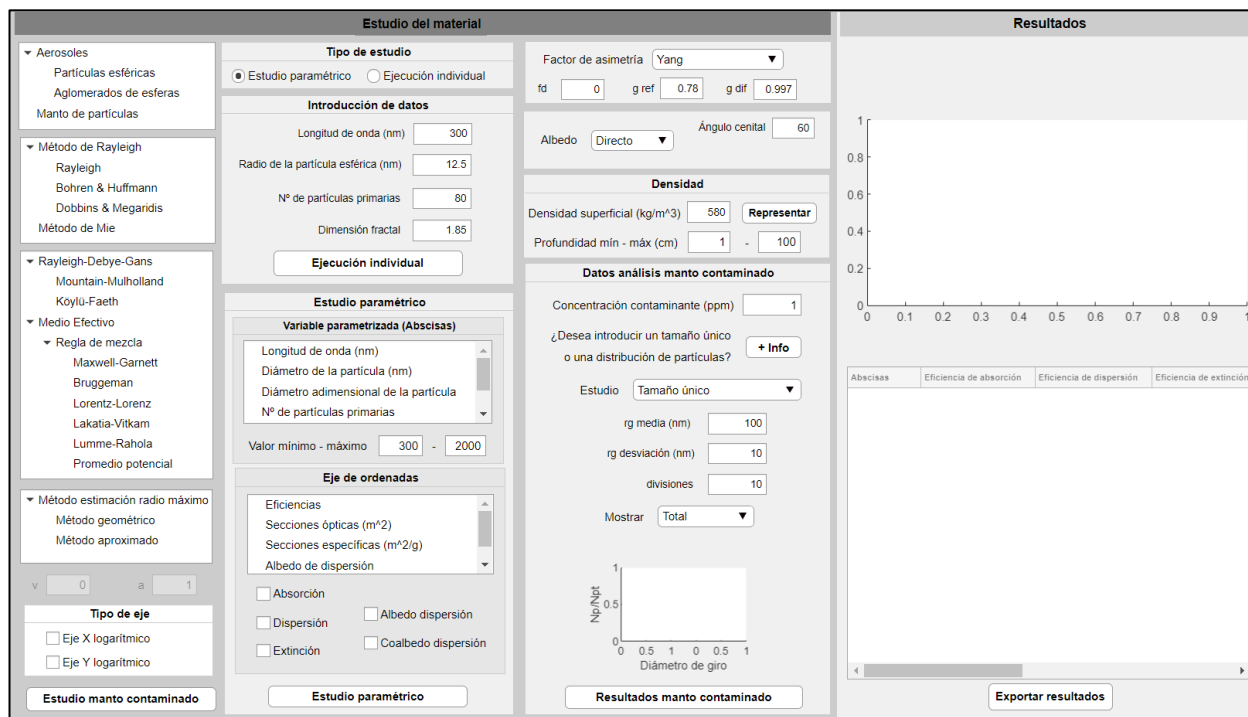


Figura A.15. Pantalla de estudio del material seleccionado previamente.

La pantalla se divide en dos partes: una de ellas en la que se escoge el estudio a realizar y la otra donde se muestran los resultados gráficos y numéricos. En la parte del estudio del material, éste se subdivide a su vez en tres columnas. La primera columna muestra las combinaciones de métodos posibles a emplear, agrupándose en árboles desplegables. La segunda indica si se desea realizar una ejecución individual o un estudio paramétrico, especificando en este último caso, la variable parametrizada y el parámetro a representar. En la tercera columna se agrupan las especificaciones necesarias para realizar el cálculo de mantos de partículas al igual que el análisis del manto contaminado con un material dado.

Dado que se muestra en una misma pantalla la posibilidad de realizar el estudio de distintos materiales, hay algunas opciones en pantalla que no están habilitadas para algunos de ellos. Para partículas cuyo tamaño es mucho menor que la longitud de onda, como es el caso de las partículas de hollín o de los materiales de referencia de éste (grafito y diamante) se puede aplicar la teoría de Rayleigh. Sin embargo, para partículas de mayor tamaño como el hielo (o el agua) el régimen de Rayleigh está restringido y se debe emplear la teoría de Mie para estas partículas esféricas.

Por ese motivo, se especifica para el caso del hielo y del hollín las posibles combinaciones existentes para realizar el estudio.

AII.4.1. Hollín

En el caso del hollín, se pueden hacer varias combinaciones posibles de estudio como las que se indican en el esquema de la Figura A.16.

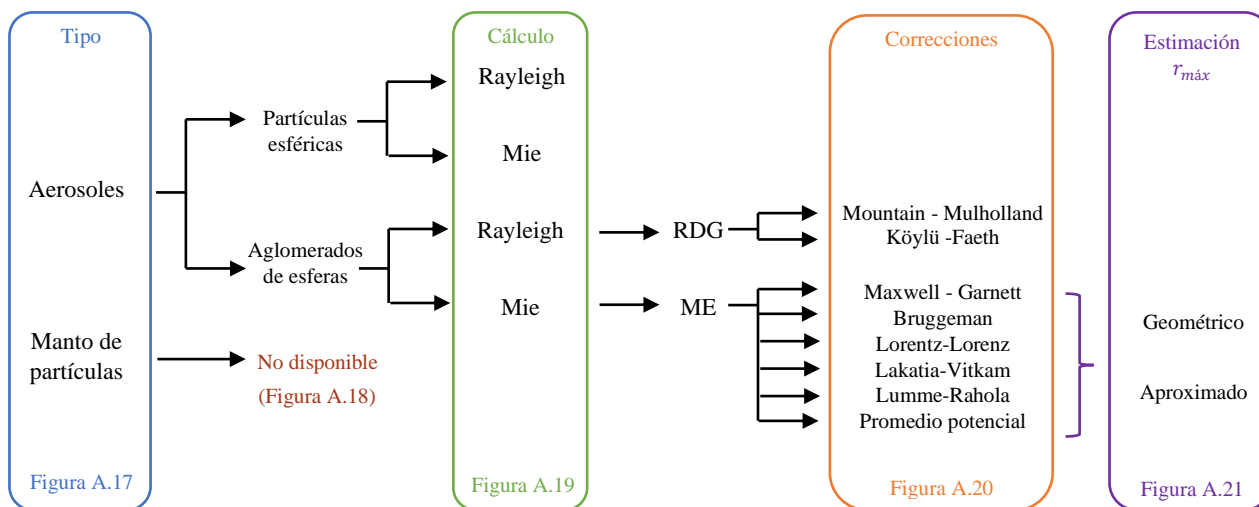


Figura A.16. Esquema de las combinaciones de cálculo posibles para el hollín.

Tal y como se muestra en la Figura A.16, se puede seleccionar en el árbol de la Figura A.17 realizar un análisis de aerosoles (ya sea de partículas esféricas o de aglomerados de esferas) o de un manto de partículas. Sin embargo, esta última opción no está actualmente habilitada y, en el caso de seleccionar el estudio, se muestra una ventana emergente (Figura A.18) indicando al usuario que no está disponible.

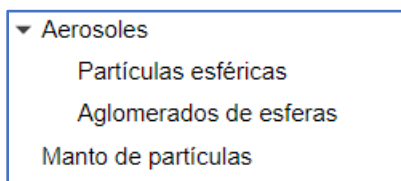


Figura A.17. Árbol de decisión de la forma de las partículas o manto a analizar.

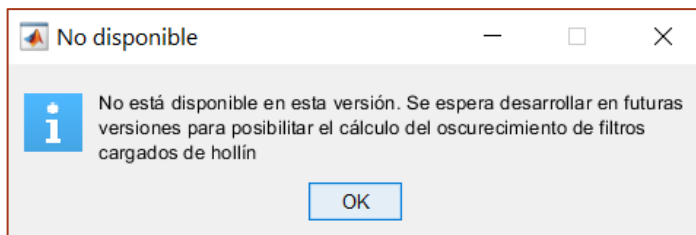


Figura A.18. Ventana emergente que indica que el cálculo seleccionado (manto de partículas de hollín) no está disponible.

Si se escoge realizar un análisis de aerosoles, ya sea de partículas esféricas o de aglomerados de hollín, se puede calcular las propiedades ópticas empleando el método de Rayleigh, ofreciendo la opción de escoger calcular la eficiencia de absorción con la expresión de Rayleigh, la de Bohren & Huffmann o la de Dobbins & Megaridis, o emplear la solución de Mie, tal y como se muestra en la Figura A.16 y la Figura A.19.



Figura A.19. Opciones de cálculo disponibles de las eficiencias de absorción, dispersión y extinción.

En el caso de optar por un estudio de aglomerados de hollín, se deben realizar dos tipos de estudio: aplicar la aproximación de Rayleigh-Debye-Gans (RDG) añadiendo un factor de corrección a las eficiencias de dispersión o, por otro lado, emplear los métodos de Medio Efectivo (ME) para aproximar al aglomerado a una esfera que lo engloba y aplicar la solución de Mie para partículas esféricas. Para ello, se ofrecen diferentes reglas de mezcla para realizar el estudio: la de Maxwell-Garnett, la de Bruggeman, la de Lorentz-Lorenz, la de Lakatia-Vitkam, la de Lumme y Rahola y el promedio potencial.



Figura A.20. Elección, en el caso de escoger aglomerados de partículas, de la corrección de la dispersión de Rayleigh-Debye-Gans o de aplicar los métodos de Medio Efectivo para aproximar al aglomerado a una esfera que lo circunscribe y poder aplicar la solución de Mie.

En el caso de seleccionar emplear la regla de mezcla de Lumme y Rahola o el promedio potencial se habilita un cuadro editable en el que introducir el valor del parámetro v y a , respectivamente. Se ha introducido el valor de v nulo y de a la unidad, pero el usuario puede modificar dicho valor.



Además, si se desea realizar un estudio de los métodos de Medio Efectivo se debe escoger el método de estimar el radio máximo de la esfera considerada y la fracción volumétrica del material que lo contiene. Para ello, se facilita, tal y como se muestra en la Figura A.21, escoger entre aplicar un método geométrico, por su consistencia con el método de análisis fractal, o el método aproximado.

▼ Método estimación radio máximo
Método geométrico
Método aproximado

Figura A.21. Opciones de cálculo del radio máximo y de la fracción volumétrica: método geométrico o método aproximado.

Para realizar el estudio y las combinaciones antes indicadas, es necesario indicar los valores de los parámetros de los que depende. Para ello, se habilita en el panel “Introducción de datos” la posibilidad de introducir los valores de los parámetros de longitud de onda en nanómetros, el radio de la partícula esférica también definida en nm, el número de partículas primarias y la dimensión fractal (estos dos últimos son necesarios en el caso de escoger realizar el estudio de aglomerados de partículas).

Introducción de datos

Longitud de onda (nm)

Radio de la partícula esférica (nm)

Nº de partículas primarias

Dimensión fractal

Ejecución individual

Figura A.22. Panel donde introducir los parámetros para poder realizar el cálculo.

Además, en ese mismo panel aparece un botón que permite realizar una ejecución individual con los parámetros introducidos. Sin embargo, también se incluye la posibilidad de realizar un estudio paramétrico. El tipo de estudio a realizar se puede escoger en el panel que se encuentra en la parte superior del panel de la Figura A.22 y que se muestra en la Figura A.23.

Tipo de estudio

Estudio paramétrico Ejecución individual

Figura A.23. Pantalla que permite escoger el tipo de estudio a realizar: estudio paramétrico o una ejecución individual.

En el caso de optar por realizar un estudio paramétrico se habilita el panel de la Figura A.24. Este panel se subdivide en dos grupos. El primero de ellos sirve para seleccionar la variable que se desea parametrizar (longitud de onda (nm), tamaño de partícula (nm), tamaño de partícula adimensional, número de partículas primarias, energía (eV), frecuencia (Hz)) y para indicar el rango de dicha variable (valores mínimo y máximo). El segundo grupo sirve para seleccionar la variable que se desea estudiar y mostrar en la gráfica (eficiencia, sección óptica (m^2), sección específica (m^2/g), albedo de dispersión y factor de asimetría). Se ofrece la posibilidad al usuario de poder mostrar la absorción, la dispersión o la eficiencia de forma conjunta o de forma independiente (en el caso de escoger eficiencia, sección óptica y sección específica) o albedo o coalbedo (si se ha optado por mostrar el albedo de dispersión).



Estudio paramétrico

Variable parametrizada (Abscisas)

- Longitud de onda (nm)
- Diámetro de la partícula (nm)
- Diámetro adimensional de la partícula
- Nº de partículas primarias

Valor mínimo - máximo -

Eje de ordenadas

- Eficiencias
- Secciones ópticas (m²)
- Secciones específicas (m²/g)
- Albedo de dispersión

Absorción Albedo dispersión
 Dispersión Coalbedo dispersión
 Extinción

Estudio paramétrico

Figura A.24. Parámetros por especificar si se desea realizar un estudio paramétrico: variable el rango en el que se desea parametrizar, eje de ordenadas a mostrar en la gráfica y tipo de eficiencia o sus derivados.

Para visualizar lo mencionado hasta el momento, se muestran varias ejecuciones a modo de ejemplo de las combinaciones y del tipo de estudio posibles. El análisis se ha realizado para el índice de refracción de hollín calculado con la correlación de Chang & Charalampopoulos (1990).

En la Figura A.25 se observan los resultados de seleccionar una ejecución individual de aerosoles de partículas esféricas empleando la ecuación de Rayleigh y con los parámetros de entrada de 300 nm de longitud de onda y 12.5 nm del tamaño. Además, si el valor introducido por el usuario no coincide, se realiza una interpolación de los valores de la base de datos.

Estudio del hollín

Aerosoles

- Partículas esféricas
- Aglomerados de esferas
- Manto de partículas

Método de Rayleigh

- Rayleigh
- Bohren & Huffmann
- Dobbins & Megandis
- Método de Mie

Rayleigh-Debye-Gans

Medio Efectivo

Método estimación radio máximo

v a

Tipo de eje

Eje X logarítmico

Eje Y logarítmico

Estudio manto contaminado

Tipo de estudio

Estudio paramétrico Ejecución individual

Introducción de datos

Longitud de onda (nm)

Radio de la partícula esférica (nm)

Nº de partículas primarias

Dimensión fractal

Ejecución individual

Factor de asimetría

rd g ref g dir

Albedo Ángulo cenital

Densidad

Densidad superficial (kg/m³) Representar

Profundidad mín - máx (cm) -

Datos análisis manto contaminado

Concentración contaminante (ppm)

¿Desea introducir un tamaño único o una distribución de partículas? + Info

Estudio

Resultados manto contaminado

Resultados

Abcisas	Eficiencia de absorción	Eficiencia de dispersión	Eficiencia de extinción
300.0000	0.2113	0.0024	0.213

Exportar resultados

Figura A.25. Ejecución individual para partículas esféricas con la ecuación de Rayleigh.

En la Figura A.26 se muestra un estudio paramétrico de aglomerados de esferas empleando la expresión de Bohren & Hoffman para la absorción y corrigiendo la dispersión con la expresión de Mountain & Mulholland. Se ha parametrizado la longitud de onda en un rango de 300 a 2000 nm escogiendo mostrar las eficiencias de absorción, de dispersión y de extinción.

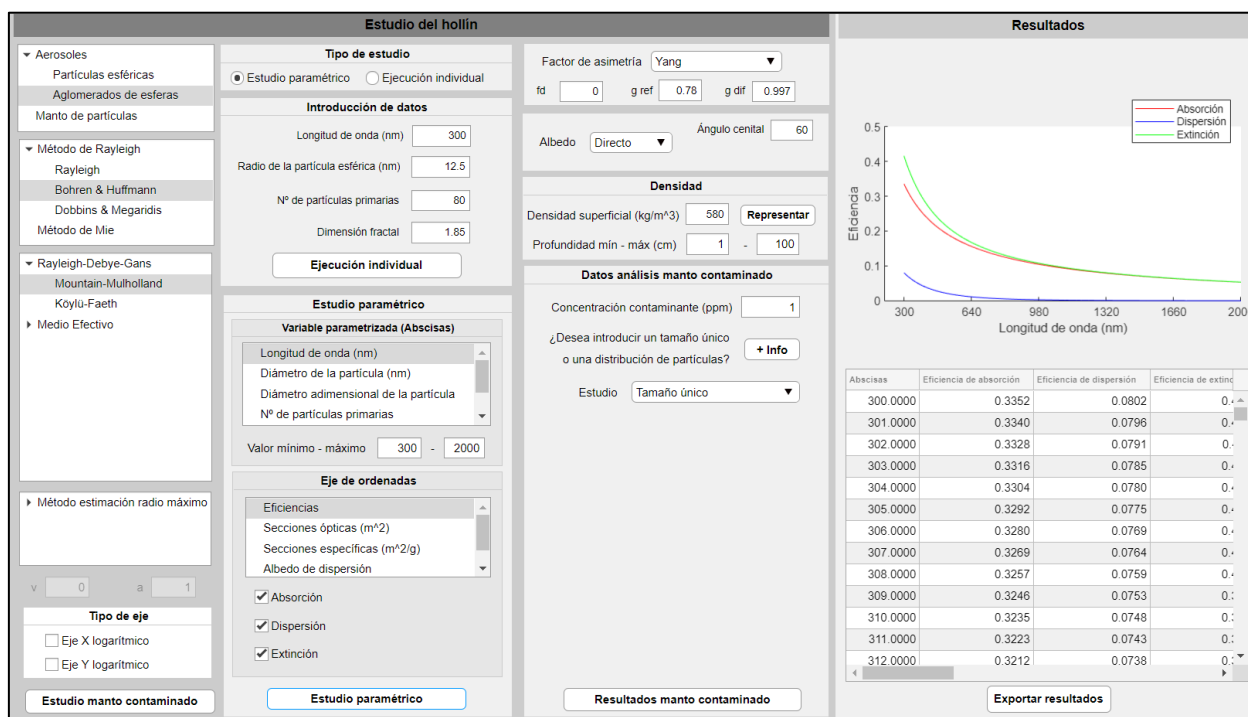


Figura A.26. Estudio paramétrico de la longitud de onda para aglomerados de esferas empleando la expresión de Bohren & Huffman y la corrección de Mountain & Mulholland.

Otro posible estudio de basa en aplicar el método de Medio Efectivo a aglomerados de esferas empleando la solución de Mie y la regla de mezcla de Maxwell-Garnett y estimando el radio máximo con el método geométrico. Se ha realizado igualmente un estudio paramétrico de la longitud de onda mostrando en este caso el albedo de dispersión, como se observa en la Figura A.28.

Cabe decir, que se incluye adicionalmente, la posibilidad de mostrar los ejes de la gráfica de forma lineal o logarítmica, tanto el eje de abscisas o de ordenadas de forma conjunta o independientemente. Para ello, basta con seleccionar, en el caso de querer mostrar uno de los ejes logarítmico en el panel que se indica en la Figura A.27 el eje que se desea cambiar de lineal a logarítmico, y viceversa.

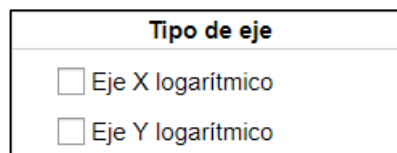


Figura A.27. Selección de ejes logarítmico, eje X, eje Y o ambos.

En el caso de la ejecución de la Figura A.28 se muestra el eje de ordenadas de forma logarítmica.

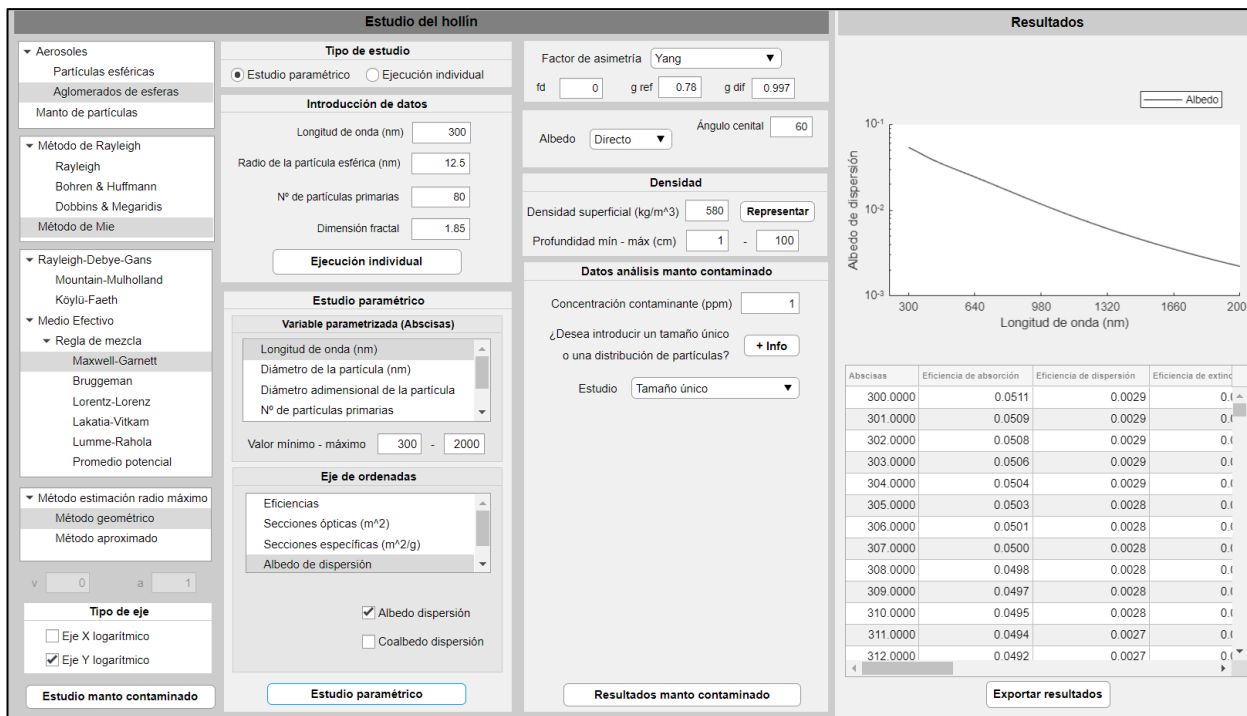


Figura A.28. Estudio paramétrico de la longitud de onda para aglomerados de esferas empleando la solución de Mie, la regla de mezcla de Maxwell-Garnett y la estimación del radio máximo por el método geométrico.

Además de un estudio paramétrico de la longitud de onda, las propiedades ópticas se pueden mostrar en función de la energía (en eV) o en función de la frecuencia (en Hz). En la Figura A.29 se muestra un estudio paramétrico de la energía para partículas esféricas de hollín empleando la expresión de Rayleigh y mostrando las secciones ópticas de absorción, dispersión y extinción, mientras que en la Figura A.30 se hace un estudio de aglomerados de hollín y se muestran las eficiencias en función de la frecuencia.

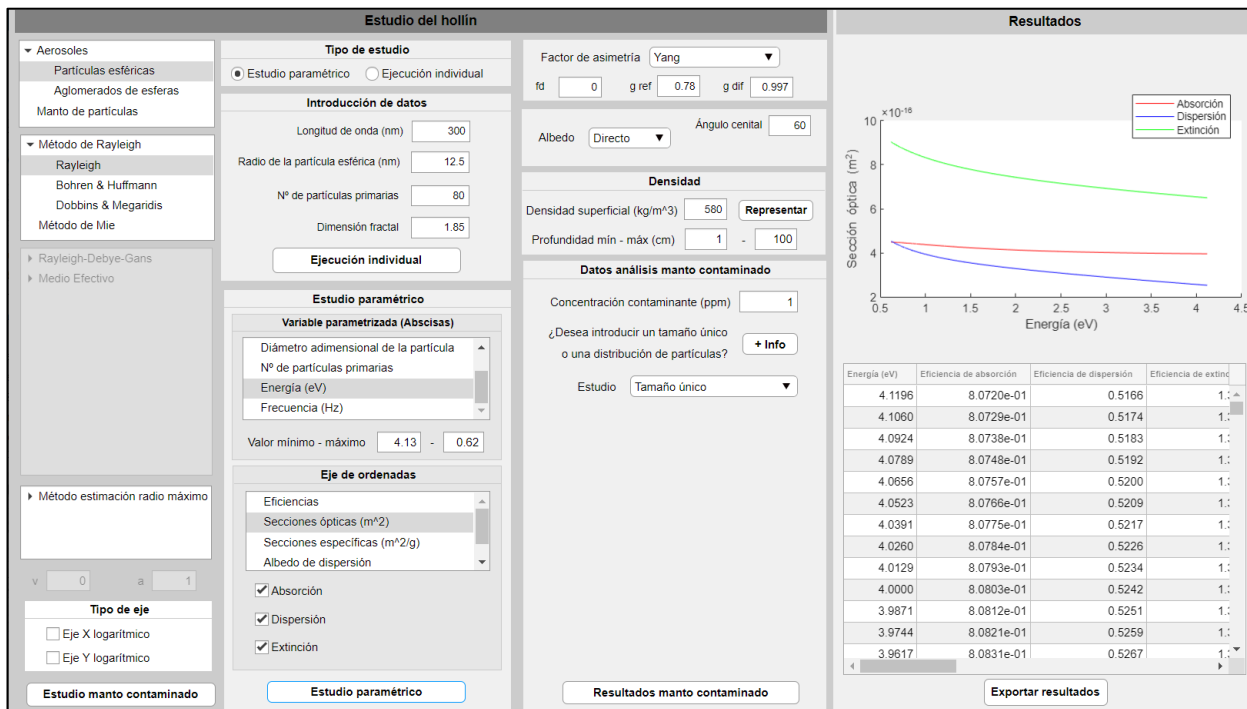


Figura A.29. Estudio paramétrico de la energía (en eV) para partículas esféricas de hollín empleando la expresión de Rayleigh y mostrando las secciones ópticas de absorción, dispersión y extinción.

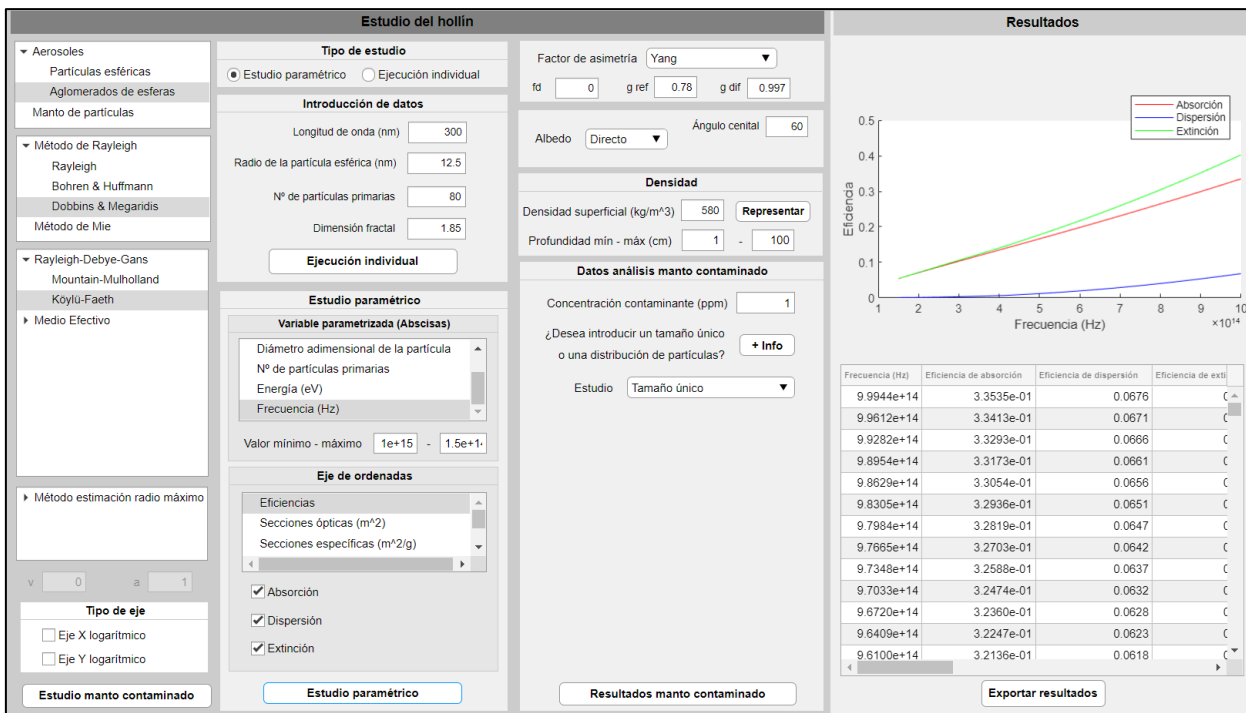


Figura A.30. Estudio paramétrico de la frecuencia (en Hz) para aglomerados de hollín empleando la expresión de Dobbins & Megaridis para la absorción corrigiendo la dispersión con el factor propuesto de Köylü & Faeth mostrando las eficiencias de absorción, dispersión y extinción.

Otro estudio diferente a los anteriores se muestra en la Figura A.31, donde se hace un barrido del número de partículas primarias obteniendo el albedo de dispersión a través de la solución de Mie identificando al aglomerado con la esfera que lo circunscribe a través de la regla de mezcla de Lumme - Rahola empleando el parámetro v nulo y la estimación el radio máximo por el método geométrico.

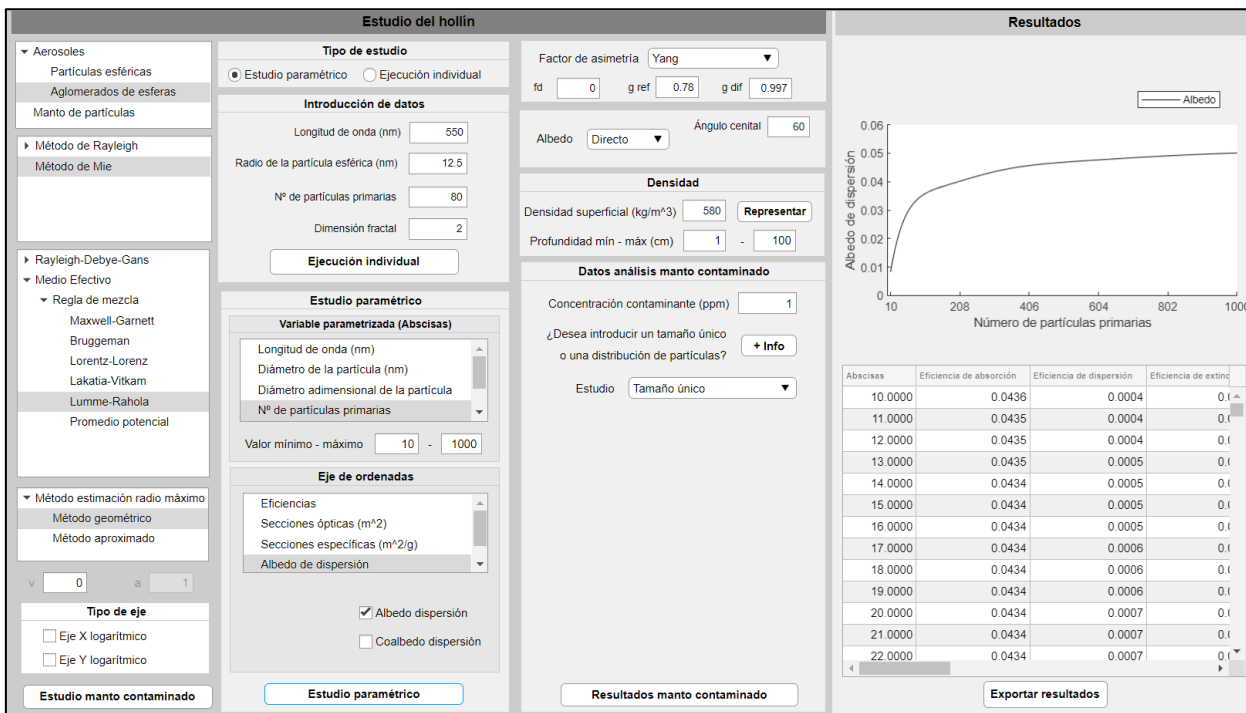


Figura A.31. Estudio paramétrico del número de partículas primarias para aglomerados de esferas empleando la solución de Mie, la regla de mezcla de Lumme-Rahola con el parámetro v nulo y la estimación del radio máximo por el método geométrico.

AII.4.2. Hielo

A diferencia del hollín, para las partículas de hielo se pueden hacer distintas combinaciones de estudio, como las que se indican en el esquema de la Figura A.32. Se habilita analizar las partículas con la solución de Mie debido al mayor tamaño de estas partículas, mientras que no se puede aplicar la expresión de Rayleigh porque no cumplen las condiciones del régimen de Rayleigh, tal y como se ha comentado anteriormente.

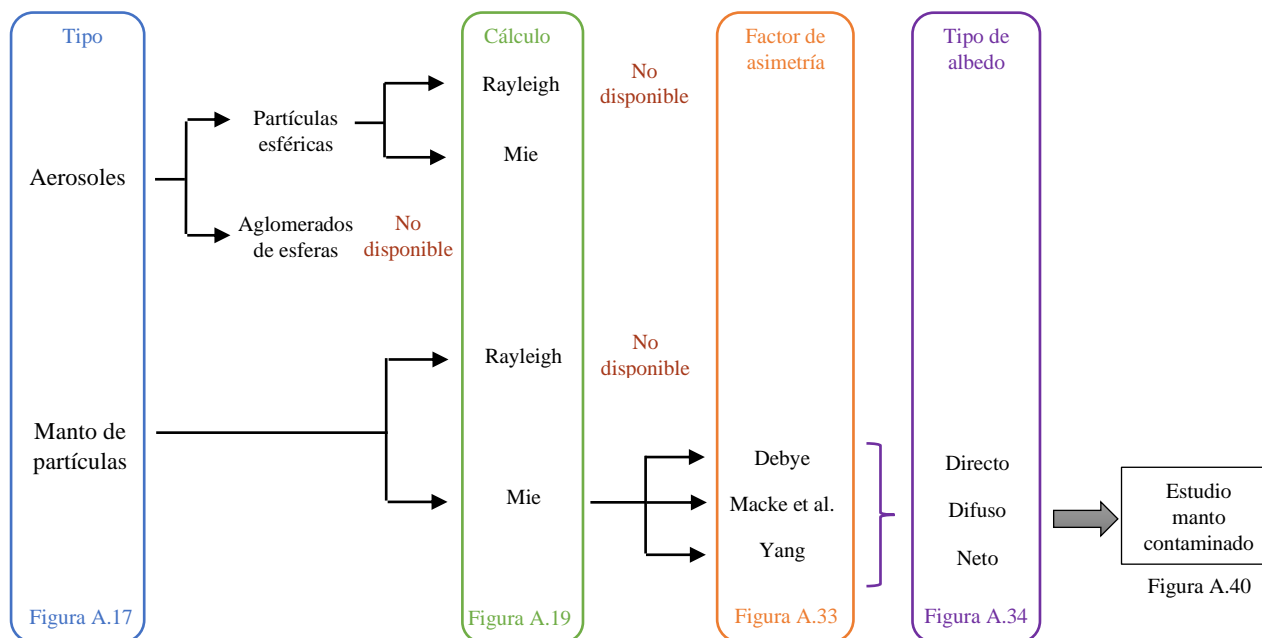


Figura A.32. Esquema de las combinaciones de cálculo posibles para el hielo.

Para realizar el cálculo del factor de asimetría se debe especificar la expresión a emplear, ya que se ofrece la posibilidad de aplicar la ecuación de Debye, la propuesta por Macke et al. especificando los parámetros g_{ref} y g_{dif} y la propuesta por Yang donde se debe indicar adicionalmente el valor de f_d . Los valores de estos parámetros propuestos para el usuario se indican en la Figura A.33.

Factor de asimetría	Debye		
Factor de asimetría	Macke et al.	g_{ref} 0.78	g_{dif} 0.997
Factor de asimetría	Yang	f_d 0.02	g_{ref} 0.785 g_{dif} 0.987

Figura A.33. Selección del tipo de cálculo del factor de asimetría en función de la propuesta de Debye, Macke et al. o Yang.

Por otro lado, también se debe indicar, en el caso de estudio de un manto de partículas, el tipo de albedo que se desea calcular ya sea directo, difuso o neto, debiendo especificar en cada caso, si es necesario, el ángulo cenital y/o la nubosidad existente. Las opciones disponibles se muestran en la Figura A.34.



Albedo **Directo** ▼ Ángulo cenital

Albedo **Difuso** ▼

Albedo **Neto** ▼ Ángulo cenital
Nubosidad (%)

Figura A.34. Selección del tipo de albedo: directo, difuso o neto.

Adicionalmente, se debe especificar la profundidad del manto, indicando la densidad superficial y la profundidad mínima y máxima expresada en centímetros. Estos parámetros se introducen en el panel que se muestra en la Figura A.35, donde, también se habilita la opción de representar la densidad del manto en la gráfica existente en la pantalla y los resultados numéricos en la tabla, tal y como se muestra en la Figura A.36.

Densidad

Densidad superficial (kg/m³) **Representar**

Profundidad mín - máx (cm) -

Figura A.35. Panel en el que se introducen los parámetros para calcular la densidad y poder representarla.

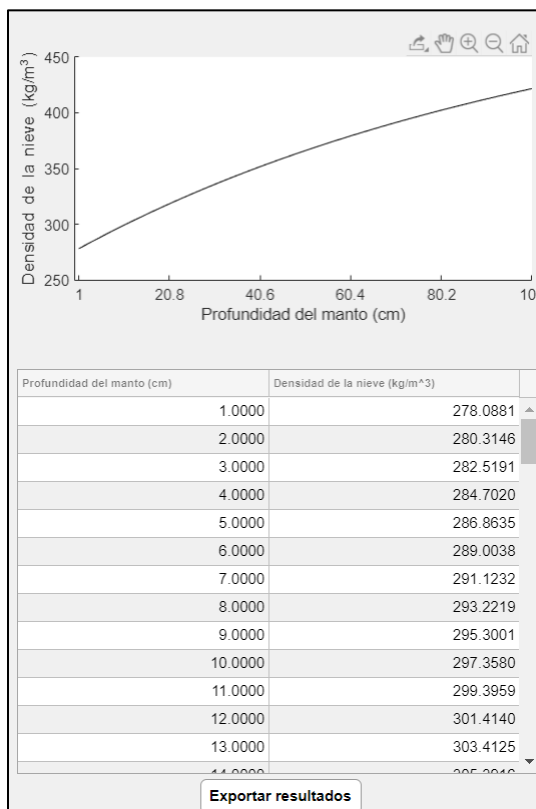


Figura A.36. Representación gráfica y valores numéricos de la densidad de la nieve.



ANEXO II: Manual del usuario

Algunos ejemplos de posibles ejecuciones se muestran a continuación, tanto para aerosoles de hielo como mantos nevados. En la Figura A.37 se muestra un estudio realizado para partículas esféricas de hielo empleando la expresión de Mie mostrando el albedo de dispersión en función de la longitud de onda, mientras que en la Figura A.38 se realiza en función de la energía. Por otro lado, en la Figura A.39 se realiza un estudio del manto nevado mostrando el factor de asimetría (calculado con la expresión de Yang).

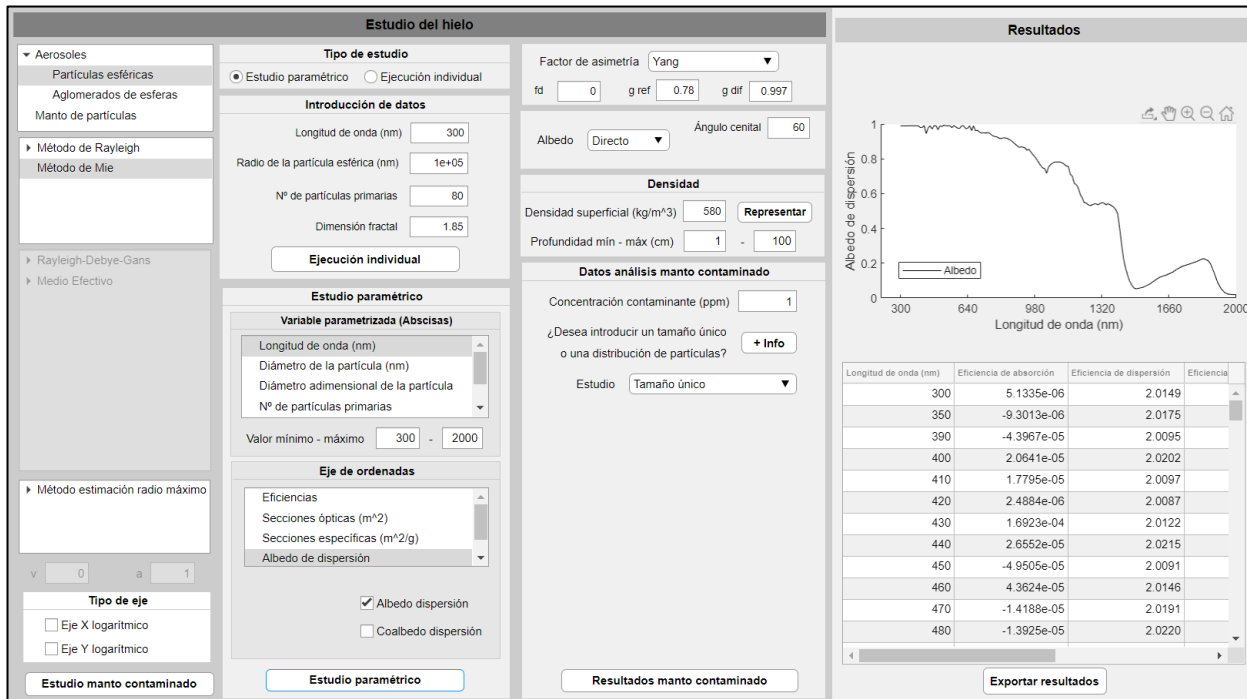


Figura A.37. Estudio de aerosoles de hielo empleando la solución de Mie y mostrando el albedo de dispersión en función de la longitud de onda.

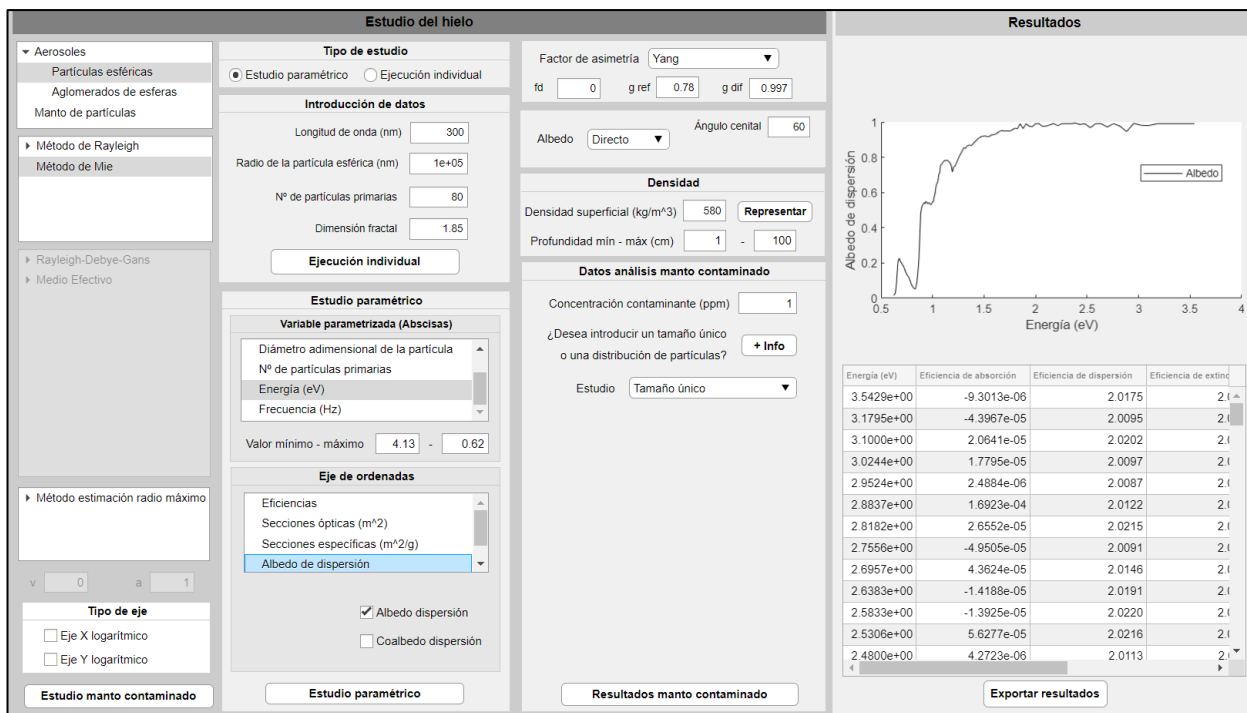


Figura A.38. Estudio de aerosoles de hielo empleando la solución de Mie y mostrando el albedo de dispersión en función de la energía.

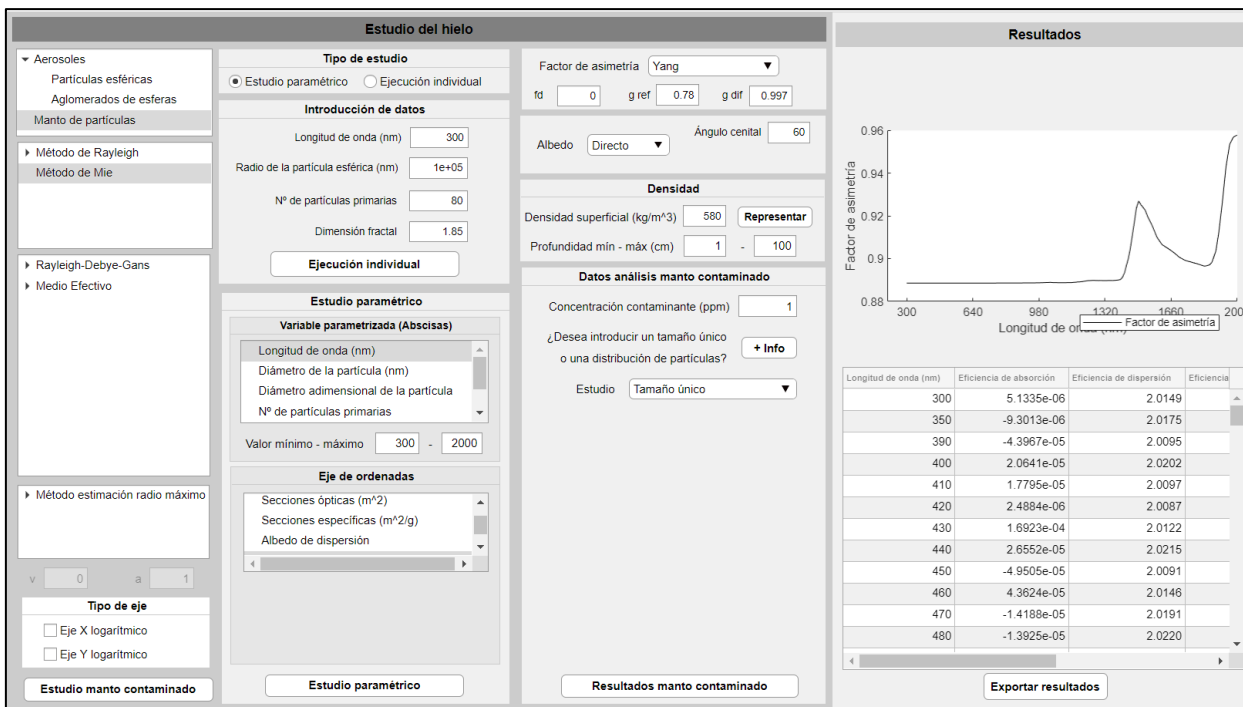


Figura A.39. Estudio del manto de nieve empleando la solución de Mie y mostrando el factor de asimetría obtenido con la expresión y los parámetros de Yang.

Tras haber realizado el estudio del manto de hielo, existe la posibilidad de contaminar dicho manto con partículas de hollín, siendo necesario pulsar el botón “Estudio manto contaminado” que abre la pantalla de “Selección de material” donde se debe escoger el material a contaminar el manto, en este caso hollín, con el que, pulsando “Siguiente” en dicha pantalla, lleva al usuario de nuevo a la pantalla de “Estudio de material”. En dicha pantalla se debe escoger realizar un estudio de aglomerados de esferas e indicar en el panel de la Figura A.43 los parámetros necesarios.

En la Figura A.40 y en la Figura A.41 se muestran un esquema con los pasos a seguir a la hora de realizar un estudio de manto contaminado y un ejemplo con las pantallas, respectivamente. Igualmente, en la Figura A.1 se puede observar en la ruta verde el proceso a seguir si se desea contaminar un manto.

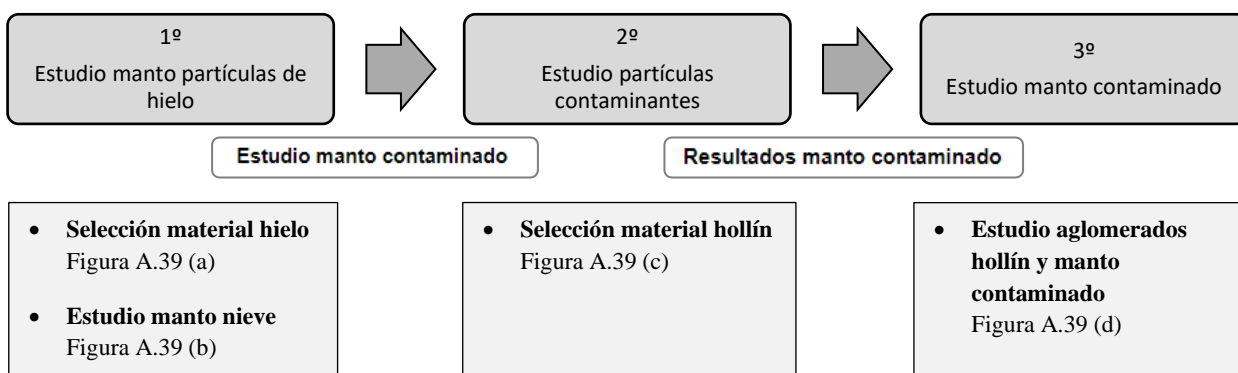
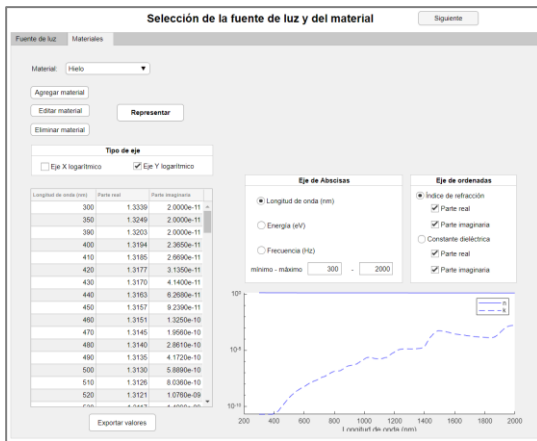


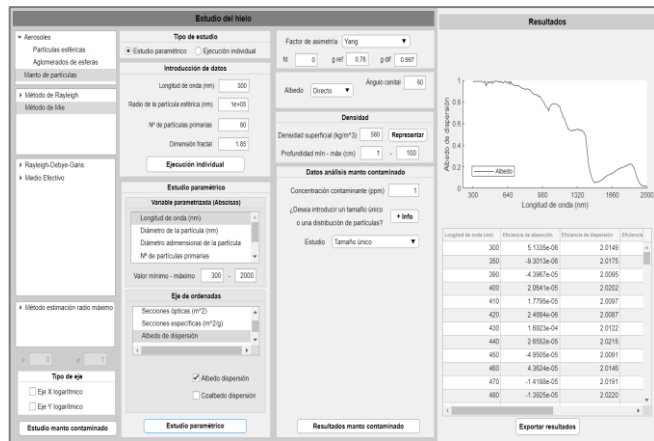
Figura A.40. Esquema de la secuencia de pantallas a seguir en el caso de realizar un estudio del manto contaminado con partículas de hollín.



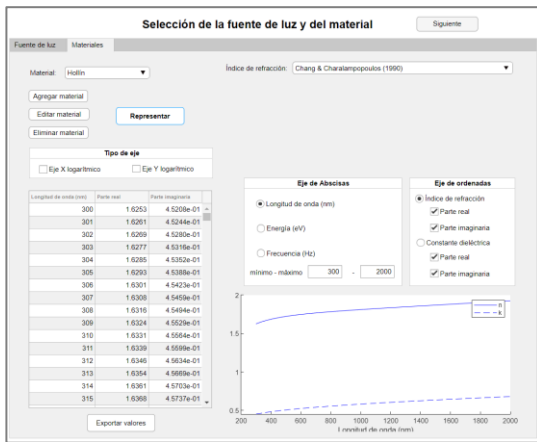
ANEXO II: Manual del usuario



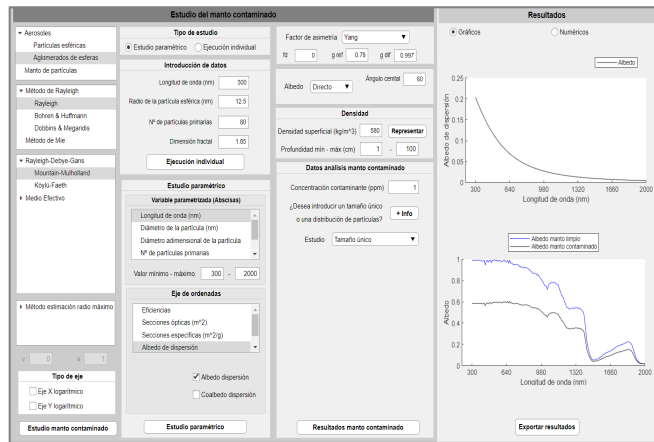
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura A.41. Secuencia de pantallas para realizar el estudio del manto contaminado donde la pantalla (a) hace referencia a la selección del hielo, la (b) al estudio del manto nevado, la (c) a la selección del hollín y la (d) al estudio del manto contaminado.

A la hora de pasar de la pantalla de la Figura A.41 (b) a la pantalla de la Figura A.41 (c) sale un mensaje informativo para el usuario que indica la necesidad de haber realizado un estudio paramétrico de la longitud de onda en la pantalla de la Figura A.41 (b). Este mensaje es el que se muestra en la ventana emergente de la Figura A.42.

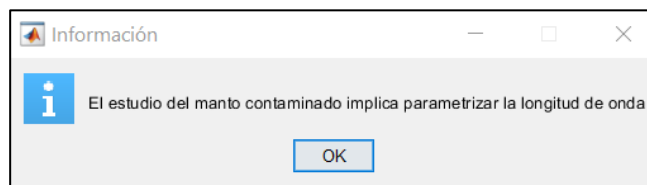


Figura A.42. Pantalla emergente informativa de que es necesario realizar un barrido de longitud de onda el realizar el estudio del manto para poder continuar el estudio del manto contaminado.

Por lo tanto, al seleccionar contaminar el manto con un material, se debe indicar algunos parámetros adicionales, los cuales se indican en la Figura A.43. Es necesario indicar la concentración de contaminante (en partes por millón) así como indicar si se tratan de aglomerados de tamaño único o de una distribución de tamaños de partículas (imponiendo la dimensión fractal o el número de partículas primarias).

Figura A.43. Panel de estudio con los datos y parámetros a introducir para realizar el análisis del manto contaminado.

Para facilitar al usuario elegir una opción u otra, se incluye un botón “+Info” que abre una pantalla emergente (mostrada en la Figura A.44) que indica las especificaciones y los parámetros necesarios para realizar el estudio.

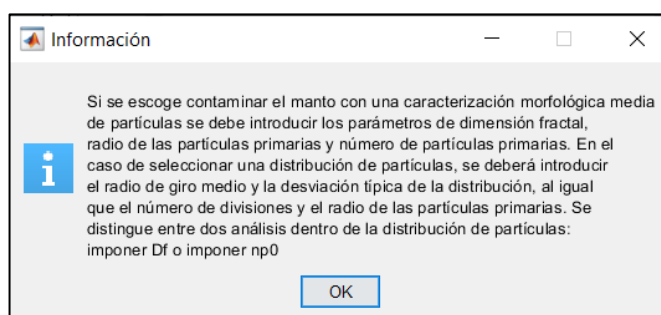


Figura A.44. Pantalla de información acerca de la pregunta de introducir un tamaño de partículas único o de una distribución de tamaños.

Igualmente, si se hace un estudio de distribución de tamaños de partículas (imponiendo D_f o imponiendo n_{p0}) en el desplegable de “Mostrar” que aparece en la Figura A.43 se debe indicar si se desea mostrar todos los canales indicados, la media o un canal en particular, en función del número de divisiones seleccionado anteriormente.

En la Figura A.45 se muestran los resultados de un estudio de un manto contaminado con aglomerados de hollín con tamaño único, mostrando en la gráfica superior el albedo del hollín y en la parte inferior el albedo del manto limpio de la nieve y el manto contaminado. En la Figura A.46 se muestran los mismos resultados, pero numéricos, donde las tablas se sitúan en la misma posición que las gráficas. Esta opción de representar ambas gráficas o ambas tablas de resultados numéricos sólo se puede escoger en el caso de realizar el estudio de los mantos contaminados.

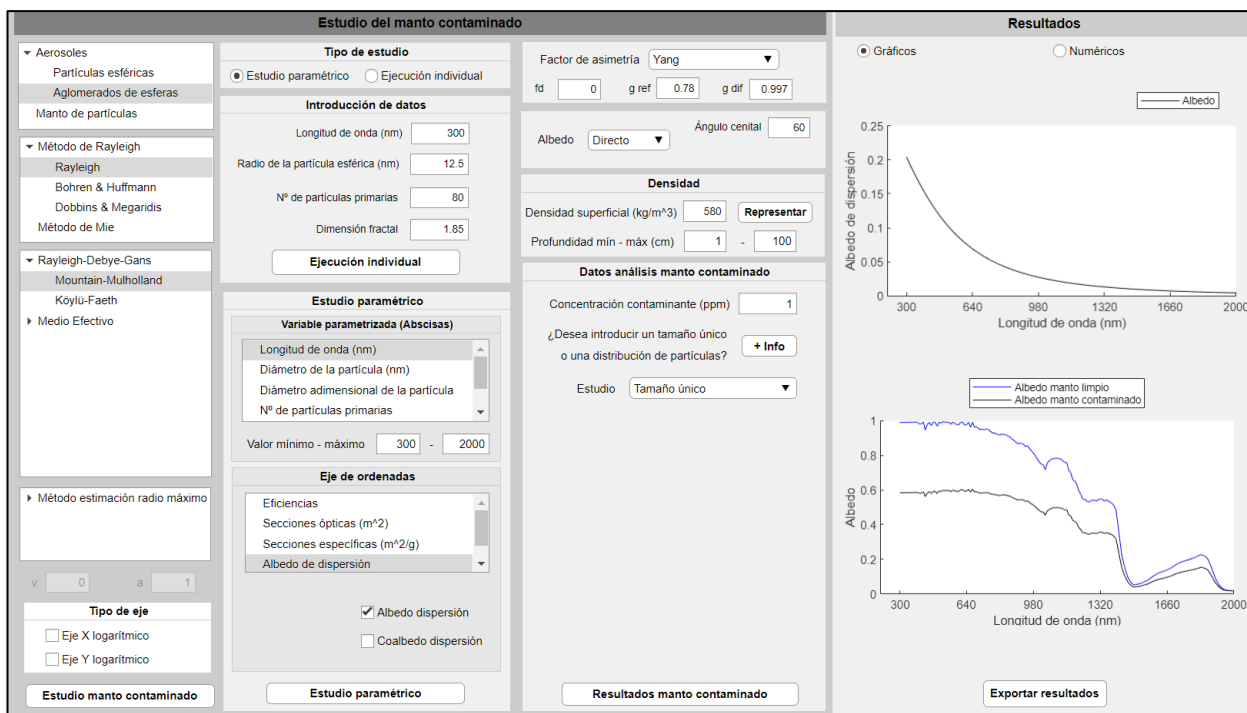


Figura A.45. Ejecución del análisis de manto nevado contaminado con aglomerados de hollín de tamaño único mostrando los resultados gráficos del hollín en la gráfica superior y del manto contaminado en la inferior.

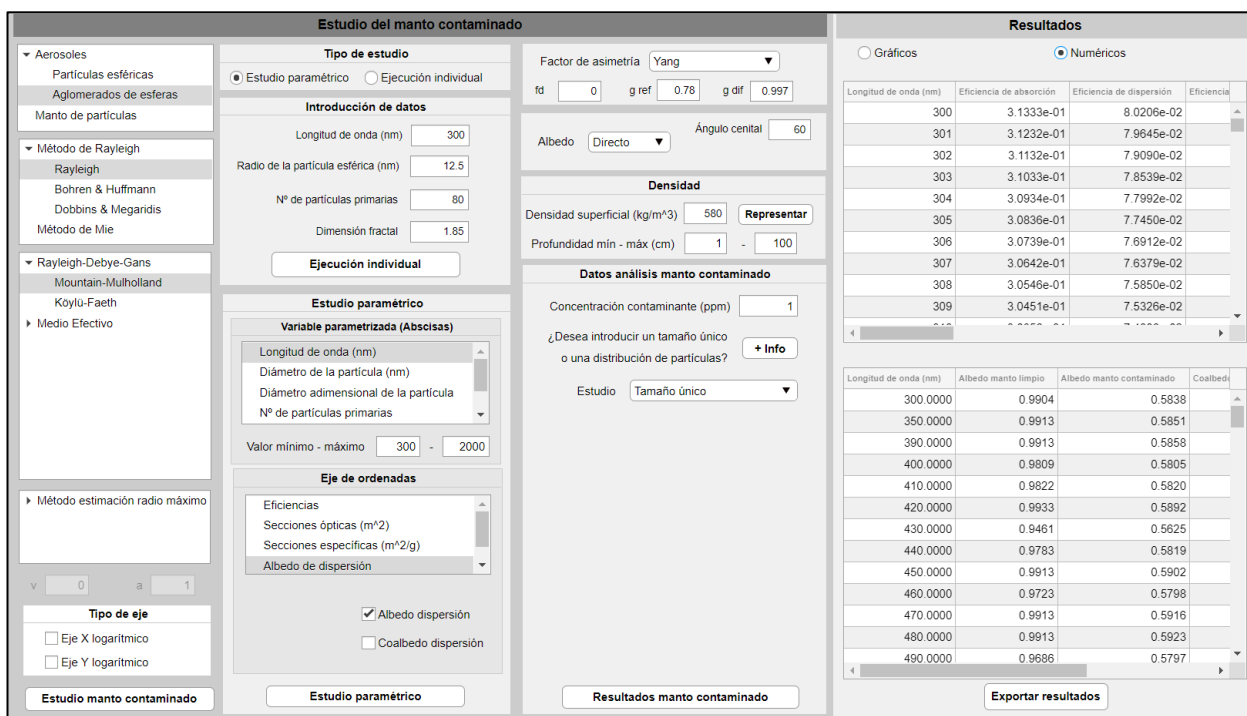


Figura A.46. Misma ejecución que la mostrada en la Figura A.45 pero mostrando los resultados numéricos.

En el caso de seleccionar el estudio de “Imponer D_f ” o de “Imponer n_{p0} ”, se debe indicar el radio de giro medio, la desviación de la dsitribución y el número de canales o divisiones. Esta distribución escogida se muestra en la gráfica de la . Además, es necesario indicar si se desea mostrar los reusltados de todos los canales, la media o un canal específico. Tras realizar esto, se pulsa el botón “Resultados manto contaminado” y se obtienen a la derecha de la pantalla los valores numéricos y las gráficas resultantes del material con el que se ha contaminado y del manto contaminado. En la Figura A.47 se muestra un ejemplo

de una ejecución imponiendo la dimensión fractal mostrando las gráficas resultantes (mostrando una ampliación de las gráficas en la Figura A.48 empleando los iconos de la Figura A.6), mientras que en la Figura A.49 se indican los resultados numéricos del estudio realizado.

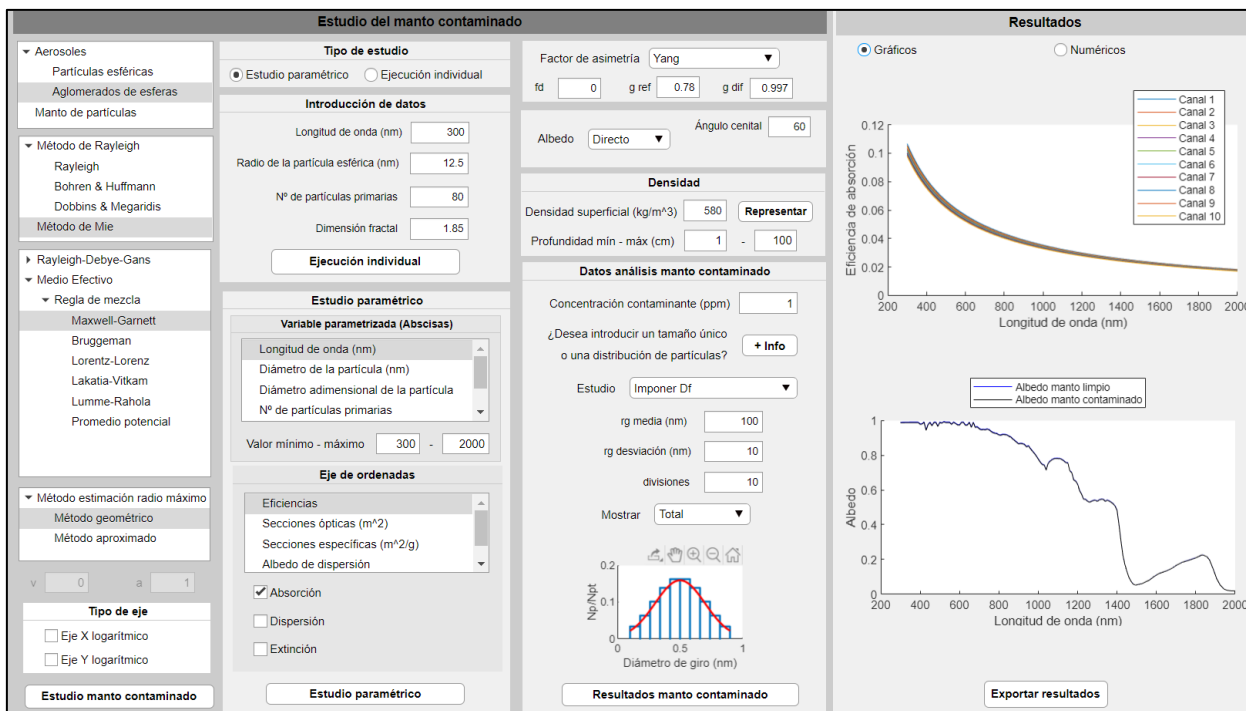


Figura A.47. Ejecución del análisis de manto nevado contaminado con aglomerados de hollín imponiendo la dimensión fractal y mostrando los resultados gráficos del hollín en la gráfica superior y del manto contaminado en la inferior.

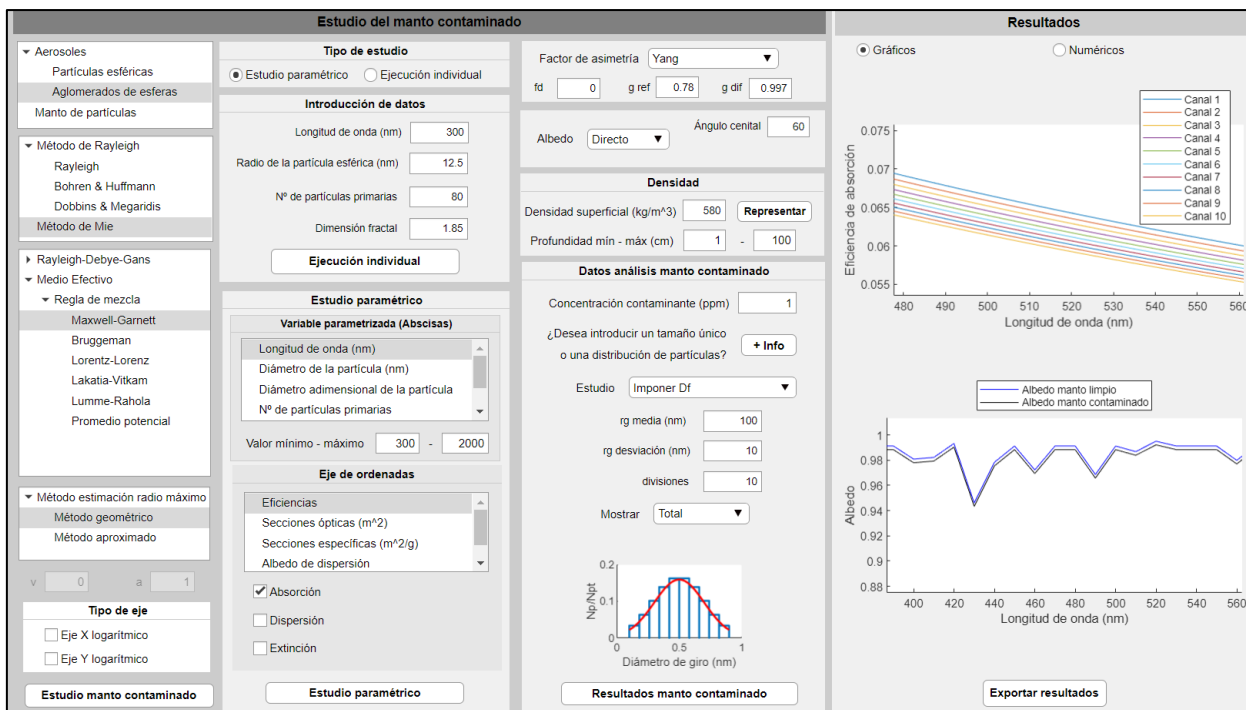


Figura A.48. Ampliación de las gráficas resultantes de la Figura A.47.



ANEXO II: Manual del usuario

Estudio del manto contaminado

Tipo de estudio
 Estudio paramétrico Ejecución individual

Introducción de datos
Longitud de onda (nm)
Radio de la partícula esférica (nm)
Nº de partículas primarias
Dimensión fractal
Ejecución individual

Estudio paramétrico
Variable parametrizada (Abscisas)
Longitud de onda (nm)
Diámetro de la partícula (nm)
Diámetro adimensional de la partícula
Nº de partículas primarias
Valor mínimo - máximo -
Eje de ordenadas
Eficiencias
Secciones ópticas (m²)
Secciones específicas (m²/g)
Albedo de dispersión
 Absorción
 Dispersión
 Extinción

Tipo de eje
 Eje X logarítmico
 Eje Y logarítmico

Estudio manto contaminado

Factor de asimetría Yang

fd g ref g dif

Albedo Ángulo cenital

Densidad
Densidad superficial (kg/m³) **Representar**
Profundidad min - máx (cm) -

Datos análisis manto contaminado
Concentración contaminante (ppm)
¿Desea introducir un tamaño único o una distribución de partículas? **+ Info**
Estudio
rg media (nm)
rg desviación (nm)
divisiones
Mostrar

Resultados manto contaminado

Gráficos Numéricos

Longitud de onda (nm)	Eficiencia de absorción	Eficiencia de dispersión	Eficiencia
300	1.0178e-01	1.1503e-02	
301	1.0147e-01	1.1438e-02	
302	1.0117e-01	1.1373e-02	
303	1.0086e-01	1.1309e-02	
304	1.0056e-01	1.1246e-02	
305	1.0026e-01	1.1182e-02	
306	9.9964e-02	1.1120e-02	
307	9.9668e-02	1.1057e-02	
308	9.9375e-02	1.0995e-02	
309	9.9081e-02	1.0934e-02	

Longitud de onda (nm)	Albedo manto limpio	Albedo manto contaminado	Coalbedo
300 0000	0.9904	0.9875	
350 0000	0.9913	0.9883	
390 0000	0.9913	0.9883	
400 0000	0.9809	0.9780	
410 0000	0.9822	0.9793	
420 0000	0.9933	0.9904	
430 0000	0.9461	0.9434	
440 0000	0.9783	0.9755	
450 0000	0.9913	0.9884	
460 0000	0.9723	0.9694	
470 0000	0.9913	0.9884	
480 0000	0.9913	0.9884	
490 0000	0.9686	0.9658	

Exportar resultados

Figura A.49. Misma ejecución que la mostrada en la Figura A.47 pero mostrando los resultados numéricos.