

Microscopía óptica de polarización

Cedric Prieels

8 y 15 de marzo 2016

Resumen

Esta práctica tenía por objetivo principal la observación de la relación que existe entre las propiedades de simetría de un material (su estructura cristalina) y sus propiedades de transmisión de luz, usando algunas relaciones matemáticas básicas. Teníamos cada uno a nuestra disposición una muestra de un tipo diferente, que teníamos que identificar observándola al microscopio electrónica de transmisión, después de haber determinado su (an)isotropía, su estructura de Bravais y su índice de refracción, usando el método de la línea de Becke. Por fin, hemos podido estudiar una otra muestra anisótropa para determinar si era uniáxica o biáxica.

1. Introducción

Esta práctica tenía por objetivo principal el estudio de la estructura de una muestra usando como sonda la luz, con un microscopio de transmisión, que envía luz polarizada a la muestra, y que permite estudiar con otro polarizador un eventual cambio de polarización al atravesar la muestra.

Cuando la luz (una onda electromagnética que se puede caracterizar con dos parámetros, su longitud de onda λ y su frecuencia ω) cruza nuestra muestra, su longitud de onda cambia un poco. Este cambio se puede medir con el *índice de refracción* n , que se define como el ratio entre la velocidad de luz en el vacío y la velocidad de la luz en la muestra. La velocidad de propagación es más pequeña dentro de la muestra por la interacción entre el campo eléctrico de la luz y los electrones de la materia, que se aceleran y entonces emiten radiación y pierden energía. Por este fenómeno se puede estudiar los electrones y la estructura de la materia mirando la luz antes y después de atravesar la muestra.

Matemáticamente, este fenómeno se puede expresar con el *vector polarización* \vec{p} , que se proporciona al campo eléctrico de la manera siguiente, siendo $\overleftrightarrow{\epsilon}$ el *tensor dieléctrico* :

$$\vec{p}(\omega) = \overleftrightarrow{\epsilon} \cdot \vec{E}(\omega) \quad (1)$$

En este caso, usamos casi todo el rango de frecuencia que corresponde a la luz visible y suponemos que esta luz afecta solo a los electrones (es una hipótesis que se justifica por la diferencia de masa entre un nucleón y un electrón). El tensor dieléctrico se escribe de la manera general siguiente :

$$\overleftrightarrow{\epsilon} = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{bmatrix}$$

Con esta ecuación (1) y la expresión de $\overleftrightarrow{\epsilon}$ se puede ver que, en general, con un campo eléctrico de dirección fija, el vector polarización no tendrá la misma dirección, por causa de los electrones de la estructura de la muestra, que no están completamente libres para seguir el campo eléctrico de la luz incidente. Por eso es interesante usar un microscopio de transmisión de luz polarizada para estudiar la estructura de la muestra.

Se puede mostrar que en una base particular, el tensor dieléctrico se puede expresar con una matriz diagonal del tipo siguiente, siendo $n_i = \sqrt{\epsilon_i}$ el índice de refracción de un eje de propagación :

$$\overleftrightarrow{\epsilon} = \begin{bmatrix} \epsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_3 \end{bmatrix}$$

Existen algunos casos particulares :

- $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_3 = \epsilon$. En este caso, el vector campo eléctrico y el vector polarización son colineales, tienen la misma dirección. Esta configuración es típica de un material isótropo y de una estructura que tiene una simetría cristalina cúbica.
- $\epsilon_1 = \epsilon_2 \neq \epsilon_3$. Si un ϵ es diferente, entonces los vectores campo eléctrico y polarización ya no son colineales. Este caso corresponde a una estructura anisótropa uniaxial (redes de Bravais de tipo tetragonal, hexagonal y trigonal).
- $\epsilon_1 \neq \epsilon_2 \neq \epsilon_3$. En este caso, la muestra estudiada tiene una estructura anisótropa biaxial (redes de Bravais de tipo ortorrómbico, monoclico y triclinico).

En el caso donde el tensor dieléctrico se puede expresar con una matriz diagonal, la luz forma típicamente un elipsoide de revolución (una esfera, en el caso particular isótropo). Este elipsoide tiene como particularidad que en dos direcciones fijas, se comporta exactamente como un material isótropo (los vectores \vec{p} y \vec{E} son colineales) y no se observa luz después del segundo polarizador. Estas direcciones se llaman *direcciones de extinción* y hay que tenerlo en cuenta durante el estudio siguiente. Esta discusión se resume en la figura 1.

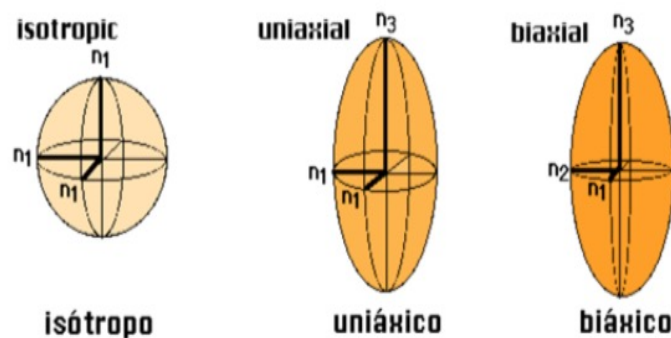


Figura 1: Diferentes tipos de estructuras cristalinas.

Entonces, los cristales anisótropos se pueden distinguir en dos tipos diferentes : uniaxial y biaxial. Se puede distinguir entre estos dos casos usando un microscopio del tipo que tenemos y un interferómetro de tipo Fabry-Perot. Se pueden observar al microscopio interferencias características por algunas orientaciones específicas del cristal, y estas interferencias nos permiten determinar los ejes ópticos y entonces el tipo de muestra, como se ve en las figuras 2 y 3.

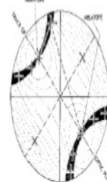
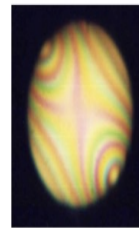
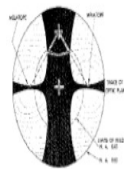
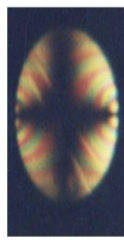
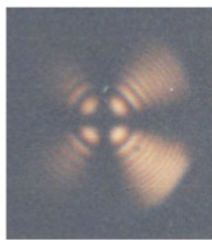
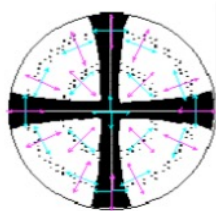


Figura 2: Interferencias típicas en el caso uniáxico.

Figura 3: Interferencias típicas del caso biáxico, dependiendo de la orientación del elipsoide.

2. Método experimental

2.1. Primera y tercera partes

Estas partes de la práctica son muy similares. El objetivo principal es determinar el tipo de estructura de dos muestras, mirando la luz después de atravesarla, para identificarlas. Es fácil distinguir entre estructuras isotropas y anisotropas con el segundo polarizador. Solo hay que mirar si alguna luz sale de la muestra o no (caso anisótropo), girando un poco la muestra para estar seguro que no estemos exactamente en una de las direcciones de extinción.

Distinguir entre el caso uniáxico y biáxico es un poco más difícil, porque en los dos casos se ve luz después del segundo polarizador. Si la luz viaja en diferentes direcciones en este tipo de muestras, pues encuentra diferentes índices de refracción, sigue un camino óptico diferente y forma interferencias diferentes. Con un interferómetro tipo Fabry-Perot, se puede entonces distinguir un caso del otro.

2.2. Segunda parte

En esta parte de la práctica, teníamos que medir el (los) índice(s) de refracción de nuestra muestra, por el método de la línea de Becke en visión ortoscópica (alejando al máximo la bombilla del microscopio para que todos los rayos luminosos vengan más o menos perpendicularmente a la muestra). Este método consiste en poner la muestra en un líquido que tiene un índice de refracción fijo y conocido. Observando al microscopio la línea y su movimiento alrededor de los cristales de muestra, se puede determinar si el índice de refracción del líquido usado es más grande o más pequeño que el índice de refracción del cristal. Repitiendo esta operación con diferentes líquidos, se puede determinar el valor del índice de refracción de nuestra muestra con una precisión bastante buena, dependiendo de los líquidos a nuestra disposición.

3. Resultados

3.1. Primera parte

La muestra que tenía que identificar tenía el número 15. La primera etapa consistía en aislar un poco de cristal en un porta-muestra para observarlo al microscopio, con diferentes objetivos para enfocar el microscopio correctamente, con la bombilla el más cerca posible de la muestra para tener una luz más intensa y mejorar la imagen (imagen de tipo *conoscópica*).

Una vez hecho, se busca un cristal muy fino y homogéneo y se pone en sitio el segundo polarizador. El cristal elegido para este estudio se presenta en la figura 4 (la elección de un cristal de este tipo era importante, como se verá más tarde durante las respuestas a las preguntas adicionales).

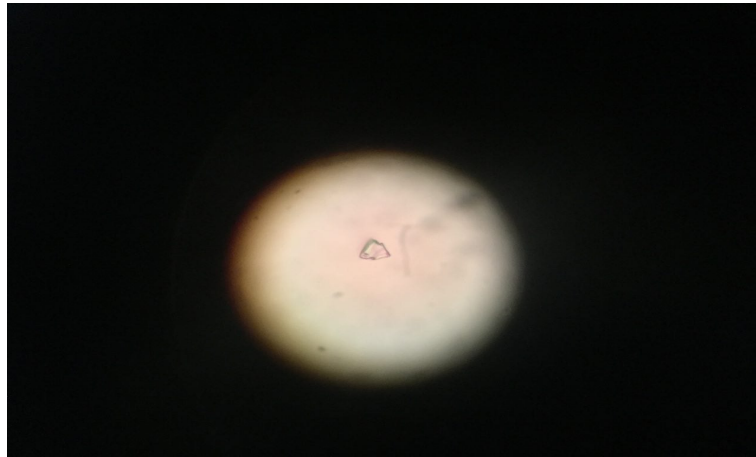


Figura 4: Cristal elegido para la primera parte de la práctica.

Se gira el porta-muestra y se observa si alguna luz sale del cristal o no, para determinar si el medio es isotrópico o no (si lo es, no deberíamos ver nada a la salida del segundo polarizador porque el cristal tiene un solo índice de refracción y entonces no influye en la polarización de la luz incidente, como ya visto en la introducción teórica).

Los resultados obtenidos en este caso se presentan en las figuras 5 y 6. En estas figuras, se ve claramente que no hay luz que sale del segundo polarizador (excepto en el borde del cristal, que es probablemente un poco más gordo que las otras partes y que entonces no cuenta, porque si el cristal es demasiado gordo, el camino óptico es demasiado largo y esto depolariza la luz). Entonces, la muestra estudiada tiene una estructura isótropa.



Figura 5: Estudio de la estructura interna de un cristal usando luz polarizada.



Figura 6: Misma imagen después de una rotación para evitar una dirección de extinción.

Estamos entonces en el primer caso del tensor dieléctrico (cuando todos los ϵ son iguales), y eso significa que el cristal estudiado tiene una estructura cristalina cúbica. Además, durante la búsqueda de un cristal adecuado para estudiarlo, se vi claramente un pequeño cristal perfectamente cúbico. Este es un signo suplementario que nos indica que la estructura encontrada es correcta.

3.2. Segunda parte

Por la primera parte, el cristal se ha identificado como isotrópico, y entonces tiene un solo índice de refracción. La identificación del este índice por el método de la línea de Becke (poniendo la muestra de cristal dentro de líquidos de diferentes índices de refracción) ha dado los resultados siguientes :

Líquido (índice de refracción)	Línea de Becke	Conclusión
$(1,51 \pm 0,002)$	entra	$n_{cristal} > (1,51 \pm 0,002)$
$(1,56 \pm 0,002)$	entra	$n_{cristal} > (1,56 \pm 0,002)$
$(1,59 \pm 0,002)$	entra	$n_{cristal} > (1,59 \pm 0,002)$
$(1,62 \pm 0,002)$	entra	$n_{cristal} > (1,62 \pm 0,002)$
$(1,63 \pm 0,002)$	entra	$n_{cristal} > (1,63 \pm 0,002)$
$(1,64 \pm 0,002)$	sale	$n_{cristal} < (1,64 \pm 0,002)$
$(1,69 \pm 0,002)$	sale	$n_{cristal} < (1,69 \pm 0,002)$

Cuadro 1: Resultados del test de la línea de Becke

Entonces, se puede concluir que la muestra 15 tiene el índice de refracción siguiente :

$$n_{cristal} = 1,635 \pm 0,005 \quad (2)$$

El error sobre este índice ha sido estimado de la misma manera que siempre : teníamos a nuestra disposición líquidos de índices de refracción separados por 0,01 unidades así que se supone que la medida tiene un error que vale la mitad de esta separación. El error que aparece en el valor del índice de refracción de los líquidos no importa mucho, por un simple cálculo de propagación de errores :

$$\Delta(n_{cristal}) = \sqrt{(\Delta(n_{liquido}))^2 + (\Delta(n_{medida}))^2} = \sqrt{(0,002)^2 + (0,005)^2} \simeq 0,005 \quad (3)$$

La descripción de los errores y de algunas técnicas que permiten evitar o disminuirlos se hace después, dentro de la cuestión de discusión número 2.

La muestra que tenía no está entonces en la lista de los compuestos propuestos en los apuntes de preparación del laboratorio, y con los resultados obtenidos (solo sabemos que tiene una estructura cristalina cúbica y el valor de su índice de refracción), no se puede determinar exactamente que tipo de compuesto químico es la muestra 15. Lo que se puede hacer es buscar una lista de los índices de refracción de muchos tipos de compuestos químicos para disminuir el número de posibilidades. Por ejemplo, usando una tabla¹, podemos ver que la muestra podría ser hecha de NH_4Cl , un compuesto que tiene un índice de refracción muy cerca del encontrado y que tiene una estructura cristalina cúbica, el mismo tipo que la estructura observada.

3.3. Tercera parte

En esta parte, teníamos a nuestra disposición otra muestra, de color naranja. El primero que había que hacer era repetir el primer paso de la práctica para estudiar esta nueva muestra. Repitiendo el mismo que antes, se veía claramente que esta muestra era anisótropa. En este caso, hay que seguir la investigación para ver si es uniáxica o biáxica.

¹Fuente de la tabla :https://www.thm.de/ibva/images/stories/doku/mastersizer/man0079_sample_dispersion_and_refractive_index_guide.pdf

Por eso, se aleja la bombilla el más posible del porta-muestra y se busca un cristal homogéneo, grande y fino. El cristal que encontré y que corresponde más o menos a esta descripción está presentado en la figura 5.

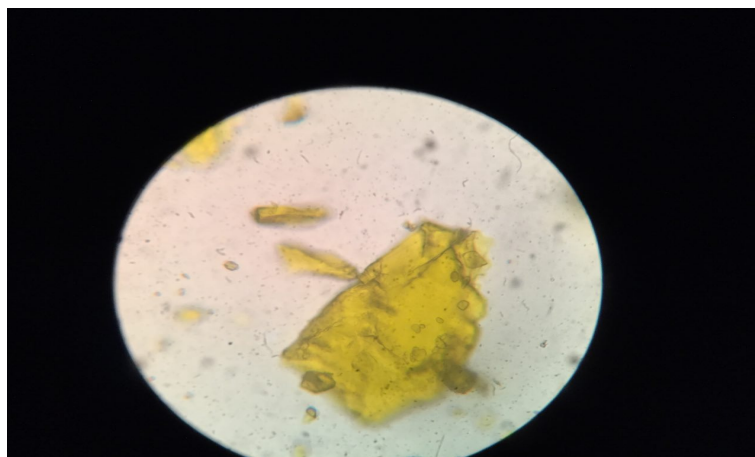


Figura 7: Cristal anisótropo usado en la tercera parte de la práctica.

En este caso, girando el porta-muestra, se observaron interferencias muy similares a las que aparecen en la figura 2, pero un poco diferente por la orientación del elipsoide. Entonces, se puede deducir que la muestra estudiada es del tipo uniáxico.

4. Cuestiones

4.1. Cuestión 2

Un cálculo de errores muy básico ha sido discutido ya en la parte de la determinación del índice de refracción de la muestra. Pero este cálculo solo tiene en cuenta el error debido al valor y al error del índice de refracción de los líquidos a nuestra disposición. Muchos otros parámetros influyen los resultados obtenidos. Por ejemplo, hay una imprecisión debida al uso del ojo para el test de la línea de Becke : cuando el índice de refracción del líquido usado se acerca mucho del índice de refracción del cristal, no es tan claro si la línea entra o sale del cristal. Es muy difícil cuantificar este error, pero en un estudio detallado, habría que tenerlo en cuenta y habría que intentar encontrar otro sistema de medida.

Un otro error aparece también porque el índice de refracción de un compuesto no es constante : depende por ejemplo de la temperatura y de la longitud de onda (y como usamos luz que viene de una bombilla simple, la luz que estamos usando tiene muchas longitudes de onda diferentes y la temperatura cambia por el calentamiento de la bombilla). Para disminuir este error, se podría usar luz monocromática como sonda, y trabajar a temperatura constante (con otro tipo de luz, como un laser, por ejemplo).

Por fin, el cristal de la muestra elegido puede influir los resultados : si tiene un espesor demasiado grande y que no es muy homogéneo, el camino óptico seguido por la luz cambia y se observan discrepancias en la salida del microscopio (porque el *scattering* difuso). Hay que pasar tiempo eligiendo el cristal para disminuir el error debido a la elección del cristal.

4.2. Cuestión 3

Con este método de investigación, no se puede determinar exactamente el tipo de estructura cristalina de un polimorfo. Como ya explicado antes, se puede distinguir entre un material isótropo y anisótropo, y en el último caso, entre un anisótropo uniáxico o biáxico. Estas categorías permiten distinguir diferentes tipos de estructuras de Bravais pero el uso de este método no permite dar más informaciones sobre el polimorfo (excepto su índice de refracción, que después puede dar más informaciones sobre el polimorfo, como su densidad).

4.3. Cuestión 4

A temperatura ambiente, la gota de agua queda líquida, por supuesto, y no tiene una estructura interna bien definida. Entonces, no sería muy interesante observarla como un microscopio de este estilo, porque la luz polarizada no se quedaría así después de atravesar la gota de agua. Mirar la luz después de un segundo polarizador no tiene mucho sentido.

Cuando la temperatura baja, el agua llega al estado sólido y empieza a tener una estructura cristalina definida que se puede estudiar con esta técnica. Se pueden estudiar con este método los diferentes tipos de cristales que aparecen, dependiendo de la presión y de la temperatura, por ejemplo, para minimizar la energía interna del compuesto.

4.4. Cuestión 5

Cuando se aplica una tensión a un material isótropo, cambia la estructura interna del material pero no cambia el color ni ninguna otra propiedad visual de la muestra. Una manera de estudiar esta tensión es entonces usando este método de microscopía con luz polarizada : un cambio en la estructura interna de un material transparente se puede ver girando el segundo polarizador, por los diferentes caminos ópticos que aparecen, debidos a las diferentes espesores en diferentes partes del material. Se pueden estudiar las tensiones en un cristal porque el *scattering* difuso depolariza la luz.

4.5. Cuestión 6

Una transición de fase es por definición un cambio en la estructura interna de la muestra (debido a un cambio de temperatura o de presión) que se puede estudiar con esta técnica. Se puede determinar entonces de manera precisa cuando una transición de fase ocurra, aumentando la presión. Pero esta determinación solo se puede hacer si la estructura de Bravais no se queda dentro de una misma 'categoría' (por ejemplo, este método no puede distinguir entre estructuras hexagonales, tetragonales y trigonales). No todos los cambios de estructura se pueden observar.

5. Conclusión

En conclusión, se observó y se caracterizó durante esta práctica dos muestras diferentes. La primera era isótropa y tenía un índice de refracción que vale $n_{cristal} = 1,635 \pm 0,005$. No se ha podido identificar seguramente el compuesto químico de esta muestra, pero podría ser compuesta por ejemplo de NH_4Cl , que tiene una estructura y un índice de refracción compatible con las medidas.

La segunda muestra no ha podido ser identificada tampoco (porque en este caso no se ha medido su índice de refracción), pero era anisótropo y pudimos determinar además que era uniáxica. Entonces, tiene una estructura de Bravais de tipo tetragonal, hexagonal o trigonal.