

5  
2e)



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

## FACULTAD DE CIENCIAS

"EVALUACION DE LA TECNICA DE ANISOTROPIA  
BICOLOR INDUCIDA POR FLUJOS PARA MUES-  
TRAS CON DICROISMO, BIRREFRINGENCIA O  
DEPOLARIZACION RESIDUAL"

T E S I S

Que para obtener el Título de

F I S I C O

p r e s e n t a

ERNESTO FRANCISCO BAUTISTA THOMPSON



FACULTAD DE CIENCIAS  
DIRECCION ESCOLAR

México, D. F.

1994

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

CIUDAD UNIVERSITARIA



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS  
División de Estudios  
Profesionales  
Exp. Núm. 55

M. EN C. VIRGINIA ABRIN BATULE  
Jefe de la División de Estudios Profesionales  
Universidad Nacional Autónoma de México.  
P r e s e n t e .

Por medio de la presente, nos permitimos informar a Usted, que habiendo  
revisado el trabajo de tesis que realizo el pasante \_\_\_\_\_  
ERNESTO FRANCISCO BAUTISTA THOMPSON  
con número de cuenta 8933422-1 con el título: \_\_\_\_\_  
"EVALUACION DE LA TECNICA DE ANISOTROPIA BICOLOR INDUCIDA POR FLUJOS  
PARA MUESTRAS CON DICROISMO, BIRREFRINGENCIA O DEPOLARIZACION RESIDUAL".

Consideramos que reúne \_\_\_\_\_ los méritos necesarios para que pueda conti-  
nuar el trámite de su Examen Profesional para obtener el título de -  
FISICO.

GRADO NOMBRE Y APELLIDOS COMPLETOS

FIRMA

DR. ENRIQUE GEFFROY AGUILAR  
Director de Tesis  
DR. MAYO VILLAGRAN MUÑIZ  
DR. DAVID RIOS JARA  
DR. GUILLERMO PULOS CARDENAS  
Suplente  
H. EN C. ENRIQUE LOPEZ MORENO  
Suplente

Ciudad Universitaria, D.F., a 17 de AGOSTO

de 1994

## AGRADECIMIENTOS.

A mis padres por todo el apoyo brindado durante mis estudios, al Doctor Enrique Geffroy por darme la oportunidad de trabajar con el y por su apoyo para continuar mis estudios de posgrado, a mis compañeros Martha, Pedro, Luis Arturo por los momentos agradables que pasamos y su interés en mi trabajo de tesis, a mis compañeros de generación en especial Adrian Arturo y Luis Eduardo, por los buenos tiempos pasados en la facultad y el gusto de haber estudiado con ellos.

## RESUMEN.

A la fecha se ha realizado un análisis del elipsómetro de nulos doble aplicando el método de matrices de Mueller para encontrar las expresiones de la birrefringencia y el ángulo de orientación de la anisotropía de la sustancia contenida en la celda de flujos del experimento de "anisotropía bicolor inducida por flujos". Desde un punto de vista experimental, el análisis anterior publicado considera únicamente que la anisotropía presente es resultado de las propiedades del fluido polimérico bajo estudio. La realidad experimental nos dice, sin embargo, que para líquidos ligeramente anisotrópicos, la anisotropía residual de las ventanas de las celdas de flujos es una importante fuente de error sistemático. Esto es, el análisis no ha considerado las imperfecciones en los elementos ópticos del arreglo óptico, en particular la anisotropía residual que existe en las ventanas de la celda de flujos, errores que contribuyen sistemáticamente en las determinaciones de la anisotropía de la sustancia. En este trabajo teórico se presentan la evaluación, metodología y algoritmos necesarios para sustraer dichos errores sistemáticos. Finalmente se aplican estos resultados para conocer su impacto en el análisis de datos experimentales obtenidos con la técnica de "anisotropía bicolor inducida por flujos".

# ÍNDICE

Introducción	5
<b>CAPÍTULO 1. La técnica de anisotropía bicolor inducida por flujos.</b>	<b>8</b>
1.1 Anisotropía óptica.	9
1.2 Anisotropía inducida por flujos.	15
1.3 Representación de la luz polarizada.	24
1.4 Análisis del sistema óptico utilizando matrices de Mueller.	27
Referencias.	37
<b>CAPÍTULO 2. La anisotropía residual en las ventanas de la celda de flujos.</b>	<b>39</b>
2.1 Tratamiento de las imperfecciones de los sistemas ópticos experimentales.	40
2.2 Birrefringencia residual en la celda de flujos.	43
2.3 La equivalencia entre sistemas de una ventana y dos ventanas.	48
2.4 El problema inverso: determinación de la anisotropía resultante de la muestra experimental.	53
Referencias.	62

CAPÍTULO 3. Análisis de datos experimentales.	63
3.1 Historias de deformación aplicadas al polímero en el experimento.	64
3.2 Aplicación del análisis teórico en el experimento.	66
3.3 Resultados.	70
Referencias.	79
CAPÍTULO 4. Conclusiones.	80

## INTRODUCCIÓN.

Para el procesamiento industrial de polímeros con propiedades especiales y de alto rendimiento es necesario entender la dinámica de los fluidos poliméricos. Una de las formas más simples para la caracterización de la dinámica de un líquido polimérico es mediante el estudio del proceso de relajamiento cuando el fluido es sometido a una deformación macroscópica impuesta por un flujo (por ejemplo un estiramiento) y busca su estado de equilibrio final. Las escalas de tiempo características que se observan dependen fuertemente del tipo de deformación así como de la historia de deformaciones. El tipo de deformaciones que permiten mejorar la capacidad a la tensión, a la ruptura, etc., propiedades de interés de muchos materiales poliméricos, son aquellas que producen un fuerte alineamiento del material y un estiramiento de la cadena polimérica a lo largo de direcciones preferenciales; es decir, en la mayoría de los casos un alto grado de anisotropía de la microestructura del polímero produce las propiedades deseadas en el material.

La técnica experimental denominada "anisotropía bicolor inducida por flujos" permite la evaluación de la anisotropía inducida en la microestructura del polímero así como la determinación de las escalas de los tiempos de relajamiento característicos del polímero. Esta técnica utiliza luz linealmente polarizada para dos longitudes de onda, para



determinar la anisotropía óptica inducida en el líquido polimérico. La anisotropía óptica inducida en las moléculas del polímero está directamente relacionada con el cambio en la conformación de las moléculas debida a la deformación impuesta por un flujo, de ahí su importancia para el procesado industrial de polímeros con propiedades de alto rendimiento.

Sin embargo, en la técnica experimental de "anisotropía bicolor inducida por flujos" existe una contribución a la anisotropía inducida en el polímero causada por la anisotropía residual en las ventanas de la celda de flujos que contiene al polímero bajo estudio. Esta contribución disminuye la precisión de las medidas experimentales por lo cual es necesario su evaluación con el objetivo de sustraerla de las medidas experimentales de anisotropía.

En este trabajo se presenta la evaluación de la contribución a la anisotropía óptica inducida en el polímero debida a la anisotropía residual en las ventanas. Para realizar esta evaluación se hizo un análisis del arreglo óptico experimental aplicando el cálculo de matrices de Mueller, con lo cual se obtuvieron las expresiones analíticas de la birrefringencia y el ángulo de orientación de la anisotropía residual. También mediante la aplicación del cálculo de matrices de Mueller se demuestra la validez de representar a dos ventanas por medio de una sola matriz de

Mueller en lugar de una matriz para cada una de las ventanas. Esto simplificó considerablemente el análisis e ilustra la utilidad del cálculo de matrices de Mueller en la evaluación teórica de sistemas ópticos que utilizan luz polarizada. Finalmente se aplicaron los resultados del análisis teórico en el experimento logrando la sustracción de la contribución debida a las ventanas de las medidas de anisotropía óptica inducida en el polímero. La relevancia para el experimento es 1) permite un análisis más preciso, 2) permite estudiar la dinámica polimérica desde un rango lineal, de pequeñas deformaciones, hasta uno fuertemente no-lineal de interés en la industria, y 3) permite el diseño detallado de sistemas experimentales con contribuciones parásitas de anisotropía.

## CAPÍTULO 1.

La técnica de anisotropía bicolor inducida por  
flujos.

## CAPÍTULO 1.

### LA TÉCNICA DE ANISOTROPÍA BICOLOR INDUCIDA POR FLUJOS.

#### 1.1 Anisotropía óptica.

La anisotropía óptica es la propiedad de los materiales que se observa cuando el índice de refracción tiene valores diferentes dependiendo de la dirección de propagación de la luz. La anisotropía también depende de la forma de polarización de la luz [1]. En general los materiales anisotrópicos pueden tener índices de refracción complejos.

Un material anisotrópico está completamente caracterizado por tres índices de refracción principales. Cada uno de estos índices de refracción tiene asociada una dirección en el material a lo largo de la cual un rayo de luz que pase por el material paralelo a dicha dirección se propagará con una velocidad y amplitud de onda determinada por el índice de refracción que actúa en esta dirección. Los cuerpos con índices de refracción diferentes en al menos dos direcciones principales se dice que son anisotrópicos.

Un material birrefringente es aquel cuyos índices de refracción son reales y diferentes entre sí. La birrefringencia implica que para un rayo incidente la

componente de polarización, a lo largo de la dirección en la cual el índice de refracción es mayor, será retardada respecto a la componente perpendicular, pues la velocidad de propagación de la luz será menor. La cantidad de retardancia (del inglés retardance, y que se presenta matemáticamente más adelante), de un componente respecto al otro, dependerá de la distancia recorrida por el haz de luz a través del medio anisotrópico. Las formas de polarización para las cuales los materiales son birrefringentes pueden ser lineal, circular o elíptica.

Para algunos materiales que son linealmente birrefringentes, llamados materiales uniaxiales, una mayor simplificación es posible dado que la simetría de estos materiales hace que dos de los índices de refracción principales sean iguales. El primero corresponde al índice de refracción extraordinario que actúa sobre los rayos polarizados paralelos al único eje de simetría del medio, y el segundo corresponde al índice de refracción ordinario que actúa sobre los rayos polarizados perpendiculares al eje de simetría. Para materiales cristalinos uniaxiales el índice de refracción extraordinario actúa a lo largo del eje de simetría del material cristalino. Para fluidos "anisotrópicos" el índice de refracción extraordinario actúa a lo largo del eje determinado por la dirección de la deformación impuesta sobre el fluido.

Para la caracterización completa de la birrefringencia se requiere de dos parámetros: la retardancia que se produce entre dos componentes perpendiculares del vector de luz polarizada que pasa a través del material anisotrópico, y el ángulo de orientación de la birrefringencia en el material.

La birrefringencia no es el único fenómeno físico que puede producir un cambio en el estado de polarización del haz de luz cuando atraviesa un material anisotrópico. El material puede poseer dicroísmo, produciendo un efecto macroscópico similar a la retardancia causada por la birrefringencia. El dicroísmo se debe a la absorción de la luz polarizada, en forma diferencial, para dos direcciones perpendiculares del vector de polarización. Entonces, para el estudio de materiales anisotrópicos es importante conocer las contribuciones o efectos posibles de ambos fenómenos físicos. La luz que pasa a través de un material con birrefringencia y dicroísmo se puede expresar mediante la ecuación de onda

$$(E_{x,o} , E_{y,o}) = (\rho_1 e^{-i\delta_1} E_{x,i} , \rho_2 e^{-i\delta_2} E_{y,i}) \quad (\text{ec. 1.1})$$

donde  $E_{x,i}$  y  $E_{y,i}$  son las componentes del vector de campo eléctrico de la onda de luz en el material, y  $E_{x,o}$  y  $E_{y,o}$  son las componentes del vector de campo eléctrico de la onda

de luz a la salida del material;  $\delta_1$  y  $\delta_2$  son las retardancias del material en cada una de las direcciones de propagación principales de la luz. La retardancia  $\delta_i$  del material es de la forma

$$\delta_i = 2\pi d n'_i / \lambda \quad (\text{ec. 1.2})$$

donde  $n'_i$  corresponde a la *parte real del índice de refracción* del material,  $\lambda$  es la longitud de onda de la luz *que pasa a través* del material y  $d$  es la distancia recorrida por la luz a través del material. Cuando los valores de la parte real de los índices de refracción para dos direcciones perpendiculares son diferentes, entonces la diferencia entre  $n'_x - n'_y \neq 0$  y esto ocasiona que en el material ocurra el fenómeno de birrefringencia. En la ecuación 1.1  $\rho_1$  y  $\rho_2$  expresan la absorción o atenuación de la luz en cada una de las direcciones de propagación principales en el material y representan el *dicroísmo* del material. La absorción  $\rho_i$  del material es de la forma

$$\rho_i = e^{-2\pi d n_i''} / \lambda \quad (\text{ec. 1.3})$$

donde  $n_i''$  corresponde a la *parte imaginaria del índice de refracción principal* del material,  $\lambda$  es la longitud de onda de la luz que *pasa a través* del material y  $d$  es la distancia recorrida por la luz a través del material.

Para determinar la anisotropía óptica de un material es necesario conocer las partes *real e imaginaria* del índice de refracción del material (ecuación 1.4) para cada una de las direcciones paralela y perpendicular, con respecto al eje de simetría del material (eje óptico).

$$n = n' - in'' \quad (\text{ec. 1.4})$$

La parte real de los índices de refracción para las dos direcciones corresponde a la medida de la velocidad de propagación de la onda electromagnética en el medio. La birrefringencia del medio está dada por

$$\Delta n' = (n'_o - n'_e) / n'_o \quad (\text{ec. 1.5})$$

donde  $n'_e$  corresponde al índice de refracción del medio para el vector de luz polarizada que es paralelo al eje de simetría del medio (rayo extraordinario).  $n'_o$  corresponde al índice de refracción para luz polarizada que atraviesa perpendicularmente al eje de simetría (rayo ordinario). Si momentáneamente consideramos el eje  $x$  como el eje óptico del material, entonces si  $n'_e < n'_o$  (birrefringencia positiva) el eje  $x$  es llamado el eje rápido (la velocidad de propagación de la luz a lo largo de este eje es mayor) y el eje  $y$  (ó  $z$ ) es el eje lento (la velocidad de propagación en este eje es menor). Asimismo, si  $n'_e > n'_o$  (birrefringencia negativa) el eje  $x$  es el lento y el eje  $y$  es el rápido. La figura 1.1



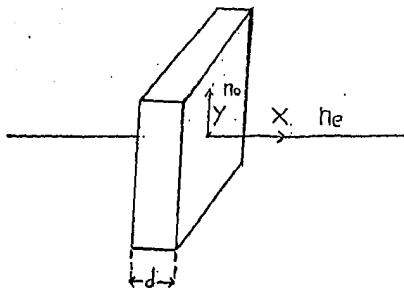


Figura 1.1. Medio anisotrópico, donde  $n_o$  es el índice de refracción ordinario y  $n_e$  el índice de refracción extraordinario,  $d$  es el espesor del medio.

ilustra las direcciones asociadas a los índices de refracción del material anisotrópico.

La parte imaginaria del índice de refracción *de cada elemento* está asociada a la atenuación de las ondas, por dispersión y absorción, cuando éstas se propagan a través del medio. Al valor de la parte imaginaria del índice de refracción se le llama coeficiente de extinción  $n''$ , y cuando sus valores para las direcciones paralela y perpendicular al eje óptico de absorción son diferentes, el material se dice que es dicróico. Esta absorción es máxima o mínima si la dirección del vector de luz polarizada es paralela o perpendicular al eje óptico.

Usando luz polarizada, es posible medir la diferencia de los valores principales de las partes real e imaginaria del índice de refracción del medio, en el plano del vector eléctrico de la onda. Lo anterior ha permitido el desarrollo de técnicas experimentales para la determinación de la anisotropía en materiales, en particular en las siguientes secciones de este capítulo, se describe la técnica denominada "anisotropía bicolor inducida por flujos" la cual explota la propiedad de la polarización de la luz para determinar la birrefringencia inducida en líquidos poliméricos.

## 1.2 Anisotropía inducida por flujos.

Cuando un material, isotrópico en reposo, se somete a esfuerzos mecánicos se puede volver ópticamente anisotrópico. Si existen esfuerzos en ciertas direcciones de un material de tal forma que se producen cambios en los índices de refracción del material a lo largo de dichas direcciones; se puede presentar la anisotropía óptica en el material.

Existen muchos sistemas líquidos para los cuales la anisotropía óptica está limitada únicamente a un tipo de efecto físico. Por ejemplo, suspensiones de partículas no esféricas, *bajo condiciones de flujo*, tienden a ser altamente dicroicas debido a que generalmente existe una orientación promedio para las partículas constituyentes. Ahora, puesto que la dispersión de luz es mayor para partículas de mayor tamaño, entonces, para el caso de suspensiones, la dispersión a lo largo de la orientación promedio de las partículas es mayor y diferente a la que ocurre en la dirección perpendicular.

Un segundo ejemplo de anisotropía inducida por flujos se observa en las soluciones poliméricas que tienden a ser altamente birrefringentes. Lo anterior es posible debido a que la microestructura de sistemas macromoleculares propicia propiedades ópticas altamente anisotrópicas. Esto es, el índice de refracción a lo largo de la estructura principal de

la molécula es ligeramente diferente del índice de refracción en la dirección perpendicular a la estructura principal (ver figura 1.2a). La birrefringencia de las soluciones poliméricas tiene dos contribuciones [2], una conocida como birrefringencia de forma que se debe a la anisotropía causada por la forma elipsoidal que toma la molécula en solución, y la otra conocida como birrefringencia intrínseca que está asociada directamente con la orientación de los segmentos individuales del polímero. Generalmente, la contribución debida al dicroísmo es mucho menor para soluciones poliméricas en la región del espectro visible de luz y es despreciable en la mayoría de los casos. Sin embargo, pueden existir regiones en el espectro en las cuales la onda que se propaga puede ser atenuada diferencialmente, llegando a ser importante la contribución del dicroísmo a la anisotropía óptica, observada.

Cuando un sistema polimérico está en reposo (i.e. no está sometido a ninguna deformación) este exhibe un estado macroscópico isotrópico, ya que la cadena polimérica tiende a una conformación de forma esférica como se ilustra en la figura 1.2b. Las contribuciones a la anisotropía de los diferentes elementos de la cadena polimérica (monómeros) producen una anisotropía promedio que es cero; pues no existe orientación preferencial para los monómeros. Sin embargo, si el polímero es sometido a una deformación (o historia de deformaciones), la anisotropía promedio del polímero resulta

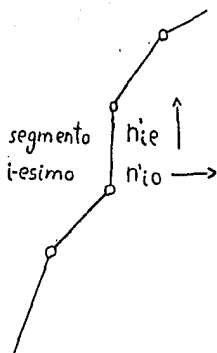


Figura 1.2a. Cadena polimérica, cada componente de la cadena posee una anisotropía  $\Delta n'_i = (n'_{io} - n'_{ie}) / n'_{io}$  con  $n'_{ie}$  el índice de refracción paralelo al eje de simetría del segmento del polímero y  $n'_{io}$  el índice de refracción perpendicular al eje de simetría del segmento.

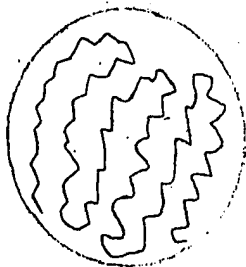


Figura 1.2b. Estado isotrópico, la anisotropía promedio  $\Delta n'$  es cero. El polímero no está sometido a deformaciones.

diferente de cero, pues existe una conformación con una orientación promedio de los monómeros, efecto especialmente importante en materiales elásticos ó con memoria.

Entonces, la anisotropía óptica del polímero está directamente relacionada con la orientación de sus elementos resultado de las deformaciones por la acción del flujo. Si se conoce simultáneamente la anisotropía óptica inducida por el flujo y la orientación de esta anisotropía con respecto al eje óptico principal del aparato experimental (que cambian conforme el material es deformado) [3], es entonces posible conocer la orientación promedio de los segmentos poliméricos. Asimismo, si se conoce la anisotropía como función del tiempo, se puede conocer la evolución temporal en la conformación macromolecular del líquido polimérico, resultado de la historia de deformación impuesta por el campo del flujo.

Cuando la anisotropía óptica es inducida por un flujo, la técnica desarrollada para evaluar estas propiedades se conoce como "anisotropía bicolor inducida por flujos". Ésta es una técnica no invasiva que permite conocer el grado de anisotropía óptica, y la orientación de los ejes principales del tensor del índice de refracción, con respecto a los ejes principales del campo del flujo que induce la anisotropía en el líquido polimérico. Mediante estas metodologías se

estudian las conformaciones de los sistemas poliméricos sujetos a flujos, y que son indispensables de conocer para el uso y procesado eficiente de tales materiales.

Esta metodología no es la única a disposición del investigador con el objeto de evaluar la dinámica de la conformación de un polímero. Sin embargo, los parámetros experimentales que son usualmente reportados para mediciones reológicas corresponden a promedios macroscópicos evaluados en las fronteras de los dispositivos que producen los flujos y no necesariamente representan los esfuerzos que inducen los cambios de conformación del polímero. Tal es el caso, por ejemplo, cuando se mide el torque en un regoniómetro de tipo "cono y plato", esto es, se determinan los esfuerzos aplicados al fluido en las superficies del regoniómetro, que es la frontera del flujo. Igualmente, la razón de corte que se evalúa a partir del gasto promedio en un viscosímetro capilar, o los esfuerzos que se miden por medio de transductores de presión en un flujo convergente, etc..

Existen varias técnicas ópticas útiles para evaluar la anisotropía óptica de una muestra, todas ellas descritas dentro del campo de la elipsometría o polarimetría. En ellas se usa luz polarizada para evaluar la anisotropía óptica de la muestra (ver por ejemplo Azzam & Bashara [4] para posibles



variaciones de estas técnicas). Estas técnicas son ampliamente usadas en Ciencia e Ingeniería de Materiales, por ejemplo:

- para la caracterización de propiedades ópticas y estructurales de materiales [5,6],
- el monitoreo de procesos de fabricación de películas delgadas por análisis de superficies en tiempo real, la caracterización de superficies, interfases, etc. , [7,8,9]
- el estudio de las propiedades ópticas de semiconductores, cristales, etc. , [10,11]
- y en relación a este trabajo la determinación de los cambios en la conformación macromolecular de líquidos poliméricos sometidos a una historia de deformación generada por flujos con el propósito de entender la dinámica de los fluidos poliméricos. Lo anterior es de gran importancia para el procesamiento industrial de polímeros de "alto rendimiento" con el objetivo de producir materiales con propiedades especiales ó superiores [3].

Las técnicas ópticas presentan importantes ventajas sobre las de carácter mecánico antes descritas. En particular son muy útiles para el estudio de sistemas con tiempos característicos cortos donde es indispensable una medición muy rápida.

Estas técnicas también permiten obtener información del comportamiento del material que es "local" en la escala del flujo del líquido polimérico, ventaja importante para el estudio de sistemas inhomogéneos como son la mayoría de los fluidos complejos. En particular, estas dos características son muy útiles cuando se estudian soluciones poliméricas. La respuesta rápida es necesaria ya que se desea estudiar o conocer los tiempos de relajamiento de las cadenas poliméricas (desde los más rápidos hasta los más lentos), una vez que se han sometido a una historia de deformaciones resultado del flujo generado. En estos casos es necesario determinar los cambios en la anisotropía y en la orientación de la cadena polimérica cuando es deformada y cuando se relaja dicha deformación. Lo anterior exige que se lleven a cabo una gran cantidad de medidas de la anisotropía óptica inducida en tiempo real, pues ésta varía con el tiempo.

Debido a que el gradiente de velocidades para el campo de flujo depende de la posición, es necesario que las mediciones de la anisotropía sean hechas dentro del mismo elemento de volumen del fluido para cada experimento. La birrefringencia

bicolor presenta ventajas (con respecto a otras técnicas para determinar la anisotropía óptica inducida) pues no tiene elementos ópticos en movimiento. Sin embargo, como lo indica su nombre, se necesita de dos haces de luz de diferente color para poder medir la magnitud y orientación de la anisotropía inducida en forma simultánea. Esto implica que las propiedades ópticas para los dos haces de luz, cuando pasan a través del fluido, deben ser idénticas. Sólo así se puede asegurar que las mediciones corresponden al mismo elemento del fluido.

Además, como consecuencia de las inhomogeneidades en el campo del flujo, también se requiere que la sección transversal del elemento, perpendicular al eje óptico, sea muy pequeña comparada con la escala de la longitud del campo de flujo. Esto es, es necesario que las mediciones sean representativas de las propiedades del fluido sujeto a una historia de flujo *única*. Por lo anterior, y en nuestro experimento, las medidas de la anisotropía inducida son obtenidas sobre una sección transversal de sólo 75 micras de diámetro, que comparada con el área total (de 1.5 cm de diámetro), donde es posible realizar las medidas, nos permite mediciones que corresponden a un comportamiento *local* del medio bajo estudio.

Otra característica importante de esta técnica es la sensibilidad de la misma. Por ejemplo, con la técnica es

posible estudiar fácilmente los efectos de cantidades diluídas del material polimérico, discriminando los efectos ópticos causados por el disolvente. También es posible separar las contribuciones individuales de los diferentes constituyentes del líquido, así como los diferentes efectos dinámicos de cada uno de los constituyentes.

Como un ejemplo de la sensibilidad que es aún más ilustrativo se tiene una macromolécula flexible la cuál su estado de reposo es semejante a una "bola de estambre". Cuando dichas macromoléculas se someten a una deformación, *en realidad* estas "bolas" se deforman (ver figura 1.2c) en la dirección del flujo tomando una forma elipsoidal. Para deformaciones pequeñas si consideramos inicialmente una esfera de radio 1 y una elipse de semeje mayor  $a=1$  y semeje menor  $b=1-\Delta n'$  donde  $\Delta n'$  es el valor de la birrefringencia inducida en el polímero y es del orden de  $1 \times 10^{-7}$  que es el límite de resolución de la técnica experimental actualmente reportada, entonces tenemos la posibilidad de discriminar entre una esfera (con excentricidad cero) y una elipse que tiene una excentricidad

$$e = ((a^2 - b^2)^{1/2}) / a = 4.4721 \times 10^{-4}. \quad (\text{ec 1.6})$$

Las características de sensibilidad, rapidez y la posibilidad de mediciones puntuales en la escala del flujo

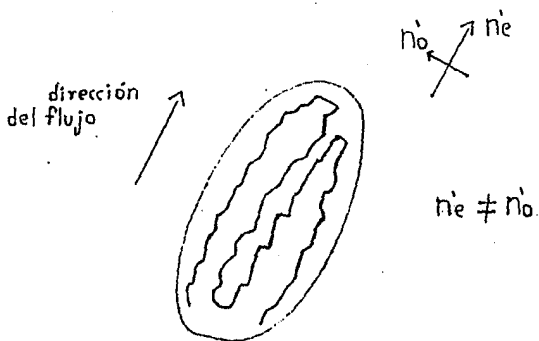
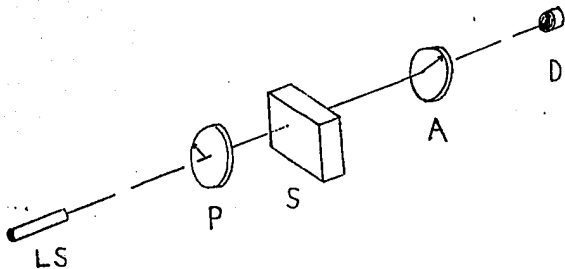


Figura 1.2c. Deformación de la molécula la cual induce una anisotropía óptica promedio  $\Delta n'$  distinta de cero.

son importantes bondades de la técnica útiles para el estudio de la conformación molecular y la determinación de las escalas de los tiempos de relajamiento de fluidos poliméricos cuando son sometidos a una historia de deformaciones.

La técnica de anisotropía bicolor inducida por flujos es esencialmente equivalente a un elipsómetro de nulos doble. Un elipsómetro nulo [4] está basado en encontrar un conjunto de ángulos azimutales para el polarizador (que se encuentra antes del medio birrefringente bajo estudio) y para el analizador (que se encuentra posterior al medio), de tal forma que el flujo de luz polarizada linealmente a través del sistema óptico se extinga completamente. La figura 1.3 muestra el arreglo óptico de un elipsómetro de nulos, el cual permite determinar los cambios en el estado de polarización de la luz incidente cuando atraviesa un medio birrefringente colocado entre el polarizador y el analizador. La birrefringencia del medio provoca que el vector de la luz linealmente polarizada ya no sea perpendicular al eje de polarización del analizador, y entonces no hay una extinción *total* de la intensidad al pasar por el analizador. Esta intensidad, distinta de cero, es una medida de la anisotropía de la sustancia colocada entre el polarizador y el analizador.



**Figura 1.3. Esquema de un elipsómetro de nulos. LS es la fuente de luz, P el polarizador, S la sustancia bajo estudio, A el analizador y D el detector.**

El elipsómetro de nulos "doble" está diseñado para dar información sobre la anisotropía del medio, a partir de la medición de las intensidades para "dos" longitudes de onda. De esta manera se puede conocer el grado de birrefringencia así como la orientación de los ejes principales del tensor del índice de refracción en forma simultánea sin mover ningún componente óptico. Esto es, cada medida proporciona suficiente información para determinar la birrefringencia del medio y la orientación de su anisotropía. El uso de un haz de dos colores (con un elipsómetro asignado a cada color) permite fácilmente la determinación de ambos parámetros a la vez.

### 1.3 Representación de la luz polarizada.

La polarización es una propiedad que es común a todos los tipos de ondas vectoriales. Las ondas electromagnéticas poseen esta propiedad así como las ondas elásticas y de spin en sólidos, etc.. Podemos definir a la polarización de la siguiente forma: para todos los tipos de ondas de carácter vectorial, la polarización se refiere al comportamiento en el tiempo de los vectores de campo apropiados a la onda (campo eléctrico, fuerza, spin) observados en un punto fijo del espacio [4].

En el modelo de Maxwell la luz es una onda electromagnética. En este modelo hay un campo eléctrico y un



campo magnético oscilando con la misma frecuencia pero orientados en forma perpendicular uno respecto del otro y perpendiculares a la dirección de propagación de la onda. Las ecuaciones que describen la propagación electromagnética de luz elípticamente polarizada que es el estado más general de polarización, con un campo eléctrico transversal, son

$$\mathbf{E}(\mathbf{r},t) = [E' \cos(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \delta')] \mathbf{u}' + [E'' \cos(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + \delta'')] \mathbf{u}'' \quad (\text{ec. 1.7})$$

donde,  $\mathbf{k}$  representa la dirección de propagación de la onda electromagnética,  $E'$  y  $E''$  representan las amplitudes del vector eléctrico a lo largo de las direcciones ortonormales  $\mathbf{u}'$ ,  $\mathbf{u}''$  respectivamente, y  $\delta'$ ,  $\delta''$  son las fases del vector eléctrico relativos a un marco de referencia en el laboratorio.

La ecuación anterior es mucho más útil para aplicaciones de elipsometría cuando la descripción temporal de la onda es eliminada y  $\mathbf{E}$  es escrita como

$$\mathbf{E} = (E_x e^{i\delta_x z}, E_y e^{i\delta_y z}) \quad (\text{ec.1.8})$$

donde el factor de fase  $\delta_i = 2\pi n_i / \lambda$ . La amplitud del campo eléctrico  $E_i$  depende del tiempo,  $n_i$  es el índice de refracción y ambas son cantidades complejas. La ecuación anterior contiene *toda* la información para la caracterización completa de luz polarizada.

Para luz linealmente polarizada, la amplitud del campo eléctrico se puede expresar como

$$E(z,t) = E_x \sin(2\pi vt - 2\pi z/\lambda + \phi_0) \quad (\text{ec. 1.9})$$

Aquí la luz se propaga a lo largo de la dirección  $z$ , y está linealmente polarizada a lo largo de la dirección  $x$  (el vector de campo eléctrico oscila en amplitud con una frecuencia  $\nu$  siempre en el plano  $xz$ ). Tenemos que  $\nu$  es la frecuencia de la onda de luz,  $\lambda$  la longitud de onda,  $E_{0x}$  es la amplitud máxima y  $\phi_0$  es una constante que especifica la fase absoluta. La frecuencia se puede expresar también como la frecuencia circular,  $\omega=2\pi\nu$  y la longitud de onda como el número de onda  $k=2\pi/\lambda$ , con lo que la amplitud se expresa como

$$E(z,t) = E_x \sin(\omega t - kz + \phi_0) \quad (\text{ec. 1.10})$$

En el experimento de anisotropía bicolor inducida por flujos, se utiliza luz linealmente polarizada, con dicha polarización a lo largo de la dirección  $y$  (vertical) del sistema de referencia del experimento. De esta forma el vector de campo eléctrico al que se hace referencia es

$$E_y(z,t) = E_y \sin(\omega t - kz + \phi_0) \mathbf{j} \quad (\text{ec. 1.11})$$

Este vector contiene toda la información sobre la luz que entra al arreglo óptico del experimento.

#### 1.4 Análisis del sistema óptico utilizando matrices de Mueller.

Existen varios métodos para realizar análisis de sistemas ópticos que interaccionan con luz polarizada. Podemos mencionar entre los más importantes, el método de matrices de Jones [1,12], el método de la esfera de Poincaré [1], el método de matrices de Mueller [1,13], y los formalismos de matrices de  $4 \times 4$  desarrollados por Berreman [14] y Yeh [15] útiles en el estudio de medios anisotrópicos estratificados. Cada uno de estos métodos tiene distintas cualidades que dependiendo del problema que se estudie será el más adecuado para tratarlo. En los cálculos de Jones y Mueller, la luz es representada por un vector, el vector de Jones y el vector de Stokes respectivamente. El elemento o medio óptico encontrado por el haz se representa por una matriz; la matriz de Jones y la matriz de Mueller respectivamente. Los elementos de estas matrices representan los cambios que producen sobre las componentes  $x$  y  $y$  de la luz que pasa a través del elemento o medio óptico. El producto de la matriz del medio óptico por el vector que representa la luz incidente representa al haz de luz que sale del sistema después de interaccionar con el elemento (o elementos ópticos que formen el sistema óptico bajo análisis; ver figura 1.4) o medio óptico. Este vector de salida nos proporciona toda la información sobre los cambios sufridos

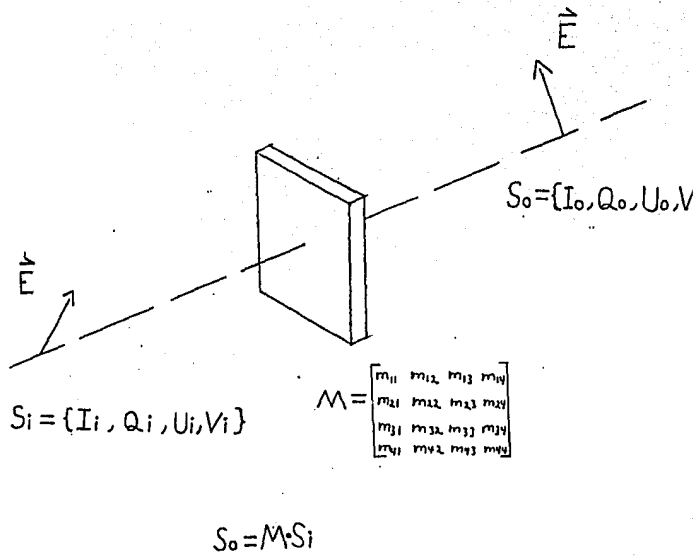


Figura 1.4. Representación de un sistema óptico usando el método de matrices de Mueller.

por el haz de luz que pasó a través del sistema óptico. Por ejemplo, la birrefringencia, el dicroísmo, o la depolarización del medio; o cuando se evalúan las propiedades de anisotropía óptica del elemento óptico utilizado: un polarizador lineal, un retardador, un atenuador, etc. . Los métodos de Jones y Mueller son útiles en problemas que involucran a polarizadores y retardadores. Aún más, el cálculo de Mueller puede ser usado también en problemas que involucran dispersores. Entonces, se puede considerar que el cálculo de Mueller es más general que el cálculo de Jones, pues también permite el tratamiento de luz parcialmente polarizada además de totalmente polarizada.

Otra ventaja del cálculo de Mueller es que está directamente relacionado con las mediciones experimentales [1]. El vector de luz en el método de Mueller está especificado en términos de intensidades, las cuales son observables en el laboratorio, mientras que el vector de Jones está especificado en términos de la amplitud y fase del vector de campo eléctrico, resultando más difícil su determinación experimental. Más adelante se presentan las propiedades del vector de Stokes.

Dadas las características de las matrices de Mueller, entonces, éstas resultan ser una herramienta matemática útil

para el diseño, análisis y evaluación de sistemas ópticos [16]. En particular, para un sistema polimérico que incluye efectos birrefringentes, dicroicos y de dispersión depolarizante, el cálculo de Mueller proporciona un formalismo descrito por operadores de  $4 \times 4$  y que representan las propiedades de los elementos del sistema óptico; éstos actúan sobre el vector de Stokes que representa a la luz de entrada al sistema óptico.

La representación del vector de Stokes es  $\{I, Q, U, V\}$ , donde los elementos están definidos como

- $I =$  Intensidad total,
- $Q = I_{0^\circ} - I_{90^\circ} =$  Diferencia de intensidades entre componentes linealmente polarizadas horizontal y verticalmente,
- $U = I_{+45^\circ} - I_{-45^\circ} =$  Diferencia de intensidades entre componentes linealmente polarizadas a  $+45^\circ$  y  $-45^\circ$ ,
- $V = I_{rcp} - I_{lcp} =$  Diferencia de intensidades entre componentes con polarización circular derecha e izquierda.

Físicamente se puede decir que los tres parámetros  $Q$ ,  $U$ ,  $V$  representan el estado preferencial del haz de luz para la polarización horizontal, lineal a  $+45^\circ$  y circular derecha respectivamente. Para la técnica de anisotropía bicolor inducida por flujos, que veremos más adelante, se requiere únicamente medir el valor de la intensidad total que sale del sistema óptico.

Para un elipsómetro nulo, la polarización de la luz después del analizador, está dada por  $S_0 = A(\alpha_a)B(\beta, \delta)P(\alpha_p)S_i$  donde  $S_i$  y  $S_0$  representan los vectores de Stokes de la luz incidente y de salida respectivamente. La matriz para un polarizador lineal con una orientación azimutal  $\alpha$  sobre el eje  $Ox$ , y con ángulos definidos en el sentido matemático estandar (levógiro) es

(ec.1.12)

$$P(\alpha) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & \cos 2\alpha & \sin 2\alpha & 0 \\ \cos 2\alpha & \cos^2 2\alpha & \sin 2\alpha \cos 2\alpha & 0 \\ \sin 2\alpha & \sin 2\alpha \cos 2\alpha & \sin^2 2\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Para el medio birrefringente  $B(\beta, \delta)$ , con una retardancia  $\delta$  y una orientación  $\beta$  relativa al eje  $Ox$  la matriz correspondiente es

(ec.1.13)

$$B(\beta, \delta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos^2 2\beta + \sin^2 2\beta \cos \delta & \cos 2\beta \sin 2\beta (1 - \cos \delta) & \sin 2\beta \sin \delta \\ 0 & \cos 2\beta \sin 2\beta (1 - \cos \delta) & \sin^2 2\beta + \cos^2 2\beta \cos \delta & -\cos 2\beta \sin \delta \\ 0 & -\sin 2\beta \sin \delta & \cos 2\beta \sin \delta & \cos \delta \end{pmatrix}$$

Cuando se utiliza un detector de luz isotrópico después del analizador, entonces se mide la primera componente del vector de Stokes pues representa la intensidad total del haz de luz que atraviesa el sistema óptico, como se muestra en el arreglo de la figura 1.3.

En nuestro caso, la luz incidente proviene de una fuente láser que proporciona los dos colores, el azul a 4880 Å y el verde a 5145 Å, con una polarización lineal vertical. Tomando la salida del láser con una polarización vertical, y los polarizadores a  $\pi/8$  de la línea vertical (esto es simétricos respecto al eje  $Oy$ ). Se tiene que el ángulo para el polarizador del elipsómetro de nulos del color azul es  $\alpha_p = 5\pi/8$  y para el polarizador del elipsómetro de nulos del color verde es  $\alpha_p = 3\pi/8$ . Sus respectivos analizadores están



girados  $\pi/2$  radianes, con lo que el ángulo para el analizador "azul" es  $\alpha_a = \pi/8$  y para el color verde es  $\alpha_a = -\pi/8$ . La figura 1.5 ilustra la posición de los ejes de polarización del polarizador y el analizador del elipsómetro de nulos para cada color. De esta forma se tiene un sistema de dos elipsómetros nulos con la capacidad de medir las propiedades de interés. Para el primer elipsómetro (haz azul) el vector de Stokes de salida es  $S_o = A(\pi/8)B(\beta, \delta)P(5\pi/8)S_i$  con el vector de Stokes de entrada como  $S_i = \{(E_{y,b})^2, -(E_{y,b})^2, 0, 0\}$ .

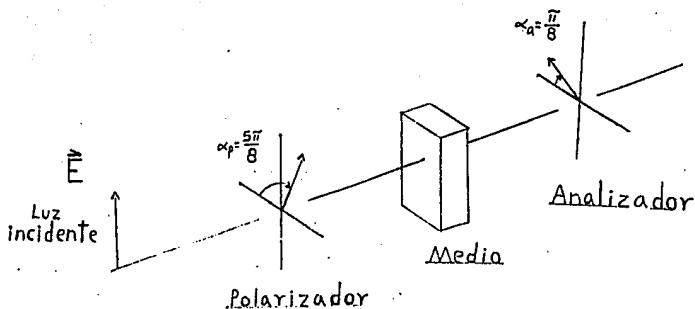
La intensidad de la luz azul que llega al detector correspondiente a la primera componente del vector de Stokes de salida es

(ec. 1.14)

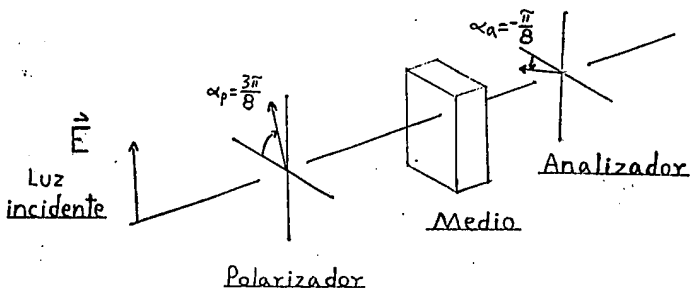
$$I_b = ((2+\sqrt{2})/8) (E_{y,b})^2 (\cos[2\beta] - \text{sen}[2\beta])^2 \text{sen}^2(\delta_b/2)$$

La ecuación 1.14 es válida cuando el ángulo de orientación del medio  $\beta$  está dado con respecto al eje Ox. Sin embargo, experimentalmente es más deseable medir los ángulos con respecto a las orientaciones principales definidas por los polarizadores. Así redefinimos  $\beta = \alpha_a - \chi$  donde se ha tomado las convenciones matemáticas estandar para los ángulos y  $\alpha_a$  corresponde al ángulo del analizador para el color azul. De esta forma la ecuación 1.14 toma la forma

$$I_b = (E_{y,b})^2 \text{sen}^2(\delta_b/2) \text{sen}^2(2\chi) \quad (\text{ec. 1.15})$$



Elipsómetro de nulos color verde



Elipsómetro de nulos color azul

Figura 1.5. Esquema de la posición de los ángulos de los polarizadores respecto al sistema de referencia del laboratorio.

Para el elipsómetro de nulos verde la orientación del polarizador está girada  $\pi/4$  radianes respecto a la dirección del polarizador azul, y de esta forma el ángulo del polarizador es  $\alpha_p=5\pi/8$ . Haciendo el análisis matricial correspondiente tenemos que la intensidad de la luz verde que sale del sistema óptico correspondiente

$$I_g = (E_y, g)^2 \text{ Sen}^2(\delta_g/2) \text{ Cos}^2(2\chi) \quad (\text{ec. 1.16})$$

donde nuevamente se realizó la transformación del ángulo  $\beta$  tomando al ángulo del analizador para el azul como referencia.

Las ecuaciones 1.15 y 1.16 proporcionan la información necesaria para calcular la orientación  $\chi$  del índice de refracción del medio y su retardancia  $\delta$  a partir de los valores de intensidad de la luz medidos experimentalmente. Estas ecuaciones reflejan el hecho de que la mayoría de los materiales tienen retardancias  $\delta_i$  que dependen ligeramente de la longitud de onda de la onda electromagnética. Esta dependencia es de la forma  $\delta_i=2\pi d\Delta n'/\lambda_i$ , donde  $d$  es el espesor del medio birrefringente,  $\Delta n'$  la birrefringencia y  $\lambda_i$  la longitud de onda de la luz a través del medio. La orientación de la anisotropía es una propiedad del material (depende de la orientación de su microestructura) y no depende de la longitud de onda.

Para evaluar experimentalmente la birrefringencia y su orientación sólo es necesario conocer las orientaciones relativas para los elipsómetros azul y verde y conocer los valores relativos de las intensidades a la salida de cada elipsómetro. Aún más, el computo se simplifica notablemente cuando la diferencia de las orientaciones relativas es  $\pi/4$  radianes.

En el laboratorio, las intensidades que salen del láser para los dos colores no siempre se conocen de antemano, o pueden variar con el tiempo. Por tanto, los valores relativos de las intensidades para cada color se calculan normalizando la intensidad de salida  $I_i$  para cada color, por la intensidad máxima posible a través del polarizador y el analizador cuando ambos tienen sus ejes de polarización orientados paralelamente; en ausencia del medio birrefringente esta intensidad máxima es  $(E_{y,i})^2$ . De esta forma los valores determinados experimentalmente se relacionan con las ecuaciones 1.15 y 1.16 en la siguiente forma

$$i_b = I_b / (E_{y,b})^2 = I / I_{\max,b} = \text{Sen}^2(\delta_b/2) \text{Sen}^2(2\chi) \quad (\text{ec. 1.17})$$

$$i_g = I_g / (E_{y,b})^2 = I / I_{\max,b} = \text{Sen}^2(\delta_g/2) \text{Cos}^2(2\chi) \quad (\text{ec. 1.18})$$

Dado que tenemos un sistema de ecuaciones no-lineales (con funciones trascendentes cuyos argumentos son las incógnitas) se aplicó un esquema de perturbaciones [3,17] para encontrar una solución aproximada a primer orden para el sistema de ecuaciones

(ec. 1.19)

$$\Delta n' = \lambda_b / \pi d [1 + (i_g \epsilon / (i_b + i_g))] \text{Sen}^{-1}[\sqrt{(i_b + i_g)}]$$

(ec. 1.20)

$$\chi = \text{Tan}^{-1}\{(i_b / i_g) \text{Sen}^2(\pi d \Delta n' (1 - \epsilon) / \lambda_b) / \text{Sen}^2(\pi d \Delta n' / \lambda_b)\}^{1/2}$$

donde  $\epsilon = (\lambda_g - \lambda_b) / \lambda_g$  es el parámetro correspondiente a la perturbación introducida y es del orden de 0.05 para las longitudes del azul y verde del argón ionizado.

Estas ecuaciones permiten conocer los valores del ángulo de orientación y la birrefringencia del medio bajo estudio. Si se desea una mayor precisión en la solución analítica, este sistema puede ser resuelto en combinación con un algoritmo numérico (por ejemplo Newton-Raphson) donde la solución aproximada es la raíz inicial para el algoritmo iterativo.

A la fecha se ha realizado un análisis del elipsómetro de nulos doble aplicando el método de matrices de Mueller

para encontrar las expresiones de la birrefringencia y el ángulo de orientación de la anisotropía de la sustancia contenida en la celda de flujos. Desde un punto de vista experimental, el análisis anterior publicado considera únicamente que la anisotropía presente es resultado de las propiedades del fluido polimérico bajo estudio. La realidad experimental nos dice, sin embargo, que para líquidos ligeramente anisotrópicos, la anisotropía residual de las ventanas de las celdas de flujos es una importante fuente de error sistemático. Esto es, el análisis *no* ha considerado las imperfecciones en los elementos ópticos del arreglo óptico, en particular la anisotropía residual que existe en las ventanas de la celda de flujos, errores que contribuyen sistemáticamente en las determinaciones de la anisotropía de la sustancia. Estas contribuciones pueden ser sustraídas de las medidas de la anisotropía del líquido polimérico; siendo esta posibilidad una de las motivaciones principales de este trabajo.

En el siguiente capítulo se utilizará el método de matrices de Mueller para encontrar las expresiones de la anisotropía del líquido polimérico tomando en cuenta la contribución debida a la anisotropía residual de las ventanas.

## REFERENCIAS.

- [1] David S. Kliger, James W. Lewis y Cora E. Randall, Polarized light in Optics and Spectroscopy, Academic Press (1990).
- [2] Akira Onuki y Masao Doi; J. Chem. Phys. 85(2), 1190-1197 (1986).
- [3] Enrique Geffroy Aguilar; Ph. D. Thesis, California Institute of Technology, Pasadena, Ca. (1989).
- [4] R.M.A. Azzam y N. M. Bashara, Ellipsometry and Polarized Light, North Holland, (1987).
- [5] Ilsin An, Y. M. Li, H. V. Nguyen y R. W. Collins; Rev. Sci. Instrum. 63(8) 3842- (1992).
- [6] H. Becker, D. Brach, A. Otto y Hans-J. Weber; Rev. Sci. Instrum., 62(5) 1196- (1991).
- [7] Yasuaki Hayashi y Akio Itoh; Applied Optics, 28(4) 703- (1989).
- [8] Ilsin An y R. W. Collins; Rev. Sci. Instrum., 62(8) 1904- (1991).

[9] A. Canillas, E. Pascual y B. Drévilion; Rev. Sci. Instrum., 64(8) 2153- (1993).

[10] K. L. Barth y F. Keilmann; Rev. Sci. Instrum., 64(4) 870- (1993).

[11] A. Straaijer, M. H. W. Verbruggen, J. M. M. de Nijs y H. H. Brongersma; Rev. Sci. Instrum., 64(6) 1468- (1993).

[12] R. Clark Jones; J.O.S.A., 31(7) 488- (1941).

[13] Hans Mueller; J. Opt. Soc. Am., 38, 661(1948).

[14] Dwight W. Berreman; J. Opt. Soc. Am., 62(4) 502- (1972).

[15] P. Yeh; J. Opt. Soc. Am., 69, 742-756 (1979).

[16] Yohji Shindo y Ryosei Takigaura; Polym. Comm., 25(12) 378-381 (1984).

[17] C. M. Bender y S. A. Orszag; Advanced Mathematical Methods for Scientists and Engineers; McGraw-Hill (1978).



## CAPÍTULO 2.

La anisotropía residual en las ventanas de la  
celda de flujos.

## CAPÍTULO 2.

### LA ANISOTROPÍA RESIDUAL EN LAS VENTANAS DE LA CELDA DE FLUJOS.

#### 2.1 Tratamiento de las imperfecciones de los sistemas ópticos experimentales.

En el análisis de los sistemas ópticos que forman los elipsómetros de nulos presentado en el capítulo 1, se estudió un sistema óptico cuyos elementos tienen un comportamiento ideal. Sin embargo, en todo experimento existen contribuciones en las medidas experimentales debidas a no-idealidades del arreglo experimental, ruido de la instrumentación, etc..

Existen varias formas de realizar el tratamiento de los errores debidos a las imperfecciones de los elementos ópticos, con el objetivo de mejorar la precisión de los experimentos así como incrementar la sensibilidad de los mismos. En las siguientes secciones se presenta el tratamiento de la contribución a la anisotropía óptica inducida en una muestra, debida a la birrefringencia residual [1] que hay en las ventanas de la celda de flujos que contiene a la muestra.

Cuando un material (isotrópico en reposo) es sometido a esfuerzos mecánicos se puede volver ópticamente anisotrópico. Este fenómeno, conocido como birrefringencia de esfuerzo (stress birefringence) o efecto fotoelástico fue descubierto por D. Brewster [2]. El estado de esfuerzo y el estado de estiramiento en un cuerpo sólido elástico están caracterizados por tensores de segundo orden, el tensor de esfuerzo  $P_{kl}$  y el tensor de estiramiento  $r_{kl}$ , cuyas componentes están relacionadas entre sí. Estos tensores son siempre simétricos, pero sus ejes principales generalmente son diferentes de los ejes para el tensor dieléctrico, el cual determina las propiedades ópticas del cuerpo.

Cuando se aplica un esfuerzo a un cuerpo, el tensor dieléctrico se modifica, y se puede suponer, en una aproximación a primer orden, (para pequeñas deformaciones) que los cambios en las componentes del tensor dieléctrico están linealmente relacionados con las seis componentes de esfuerzo y en consecuencia también con las seis componentes de estiramiento. Por esta razón, si existen esfuerzos en ciertas direcciones de un material, de tal forma que se producen cambios en los índices de refracción del material a lo largo de dichas direcciones, se puede presentar la anisotropía óptica en el material.

Además de los efectos de anisotropía resultado de los esfuerzos sobre los materiales, existen también otras contribuciones que se tienen que considerar.

En particular, en la Elipsometría de nulos las medidas experimentales tienen una contribución observable debida a las imperfecciones de los elementos del tren óptico completo. Estas imperfecciones pueden ser de varios tipos:

- Variaciones de la intensidad de la fuente luminosa.
- La no-idealidad de los polarizadores y analizadores, ocasiona que la luz que pasa a través de un polarizador tendrá aún un pequeño grado de elípticidad.
- Birrefringencia intrínseca de lentes de enfoque.
- Birrefringencia intrínseca (residual) de las ventanas de la celda que contiene la muestra bajo estudio, y que produce una ligera perturbación al estado de polarización del haz de luz del elipsómetro. Esta fuente de error existe para todas las técnicas de Elipsometría de *transmisión* y *reflexión* de muestras que están contenidas en celdas de prueba, cuando la luz pasa a través de las ventanas de la celda.

- Perturbaciones en el ángulo de polarización del haz debido a las reflexiones en espejos y divisores de haz a ángulos de incidencia apreciables (distintos de cero).
- Partículas extrañas en la solución bajo estudio que pueden causar depolarización por dispersión.

## 2.2 Birrefringencia residual en la celda de flujos.

En el arreglo óptico que forma los elipsómetros nulos usados para medir las intensidades luminosas debidas a la anisotropía inducida en la sustancia se tiene que la birrefringencia residual en las ventanas contribuye a la anisotropía óptica de la muestra bajo estudio, lo que introduce un error en las medidas experimentales. Como se muestra en el capítulo 3 el error en la birrefringencia puede ser de casi 40% (ver figura 3.4) para mediciones con flujos débiles; cuando el comportamiento (dinámica) del polímero es fundamentalmente lineal. Esta birrefringencia residual de las ventanas es resultado de los esfuerzos aplicados a las ventanas por las monturas de las mismas, y también es consecuencia de esfuerzos residuales de su proceso de fabricación [1], y es la mayor contribución a los errores sistemáticos del sistema. Lo anterior se debe a que la contribución medida de los elementos ópticos, lentes ó filtros, situados entre los polarizadores (no ilustrados en

la figura 1.3 por simplicidad) tienen contribuciones cercanas a un orden de magnitud menor que las debidas a las ventanas. Por otro lado, la contribución de las ventanas es difícil de reducir ya que el experimento requiere frecuentemente cambiar la orientación relativa entre la celda de flujos y el eje óptico del arreglo experimental. A diferencia de los filtros y lentes que están orientados de manera que la orientación de la birrefringencia de los mismos coincide con los ejes de los polarizadores más cercanos, lo que permite reducir al mínimo el error sistemático debido a estos elementos.

La contribución parásita de las ventanas es posible conocerla experimentalmente. Entonces existe la posibilidad de sustraerla de la birrefringencia de la sustancia logrando mejorar la precisión para medir la anisotropía del material de interés o aumentar la sensibilidad del experimento aún cuando el promedio del ruido tenga valores superiores a los de la señal a medir.

Existen otras contribuciones a la anisotropía óptica como el dicroísmo en las ventanas y la muestra, o la depolarización debido a impurezas en el solvente de la muestra bajo estudio [1]. Sin embargo, estas contribuciones son mucho menores que aquella debida a la birrefringencia residual de las ventanas. Lo anterior, no implica que no se tengan en cuenta estas contribuciones adicionales a las medidas experimentales, pues si se quisiera determinar la

contribución debida al dicroísmo, un análisis del sistema óptico incluyendo el operador de Mueller correspondiente a esta propiedad permitiría determinar su contribución. Lo anterior incrementaría aún más la precisión y capacidad de discriminar las distintas contribuciones en las medidas experimentales, que se requieren para conocer la anisotropía óptica de la muestra. A continuación se presenta el análisis realizado para determinar la anisotropía residual debida a las ventanas.

Aplicando el método de matrices de Mueller se hizo el análisis del sistema óptico formado por el elipsómetro de nulos correspondiente a cada color (azul y verde) de la luz con polarización lineal vertical que pasa a través del sistema experimental. Donde la matriz de Mueller correspondiente a un medio birrefringente (ecuación 1.13) se aplica a cada una de las ventanas de la celda de flujos, a la muestra de interés, y las matrices de los polarizadores son las mismas previamente presentadas.

Debido a la complejidad de los elementos de las matrices de Mueller, resulta muy laborioso y prácticamente imposible realizar el cálculo a "papel y lápiz". Los cálculos presentados a continuación se realizaron en computadora utilizando el manipulador simbólico de matemáticas Mathematica™ versión 2.1 de Wolfram Research Inc.. Dos de las

grandes ventajas son la rapidez del computo y la posibilidad de estudiar los resultados en forma gráfica para funciones de más de una variable.

Como se sabe que la birrefringencia residual (experimentalmente medida) es muy pequeña, es válido considerar una expansión en series de Taylor para cada elemento de la matriz de un medio birrefringente, para los términos  $\text{Sen}(\delta)$  y  $\text{Cos}(\delta)$ , y conservando los términos de la expansión hasta segundo orden. De esta manera se obtienen las ecuaciones 2.1 y 2.2

$$\text{Sen}(\delta) = \delta + 0^3[\delta] \quad (\text{ec. 2.1})$$

$$\text{Cos}(\delta) = 1 - \delta^2/2 + 0^3[\delta] \quad (\text{ec. 2.2})$$

Entonces, las matrices  $W_2^{(2)}$  y  $W_1^{(2)}$  que representan a las ventanas (1 y 2) de la celda de flujos (a segundo orden) se expresan como

$$(\text{ec. 2.3})$$

$$W^{(2)}(\beta, \delta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \text{Cos}^2 2\beta + \text{Sen}^2 2\beta (1 - \frac{\delta^2}{2}) & \frac{\delta^2}{2} \text{Cos} 2\beta \text{Sen} 2\beta & \delta \text{Sen} 2\beta \\ 0 & \frac{\delta^2}{2} \text{Cos} 2\beta \text{Sen} 2\beta & \text{Sen}^2 2\beta + \text{Cos}^2 2\beta (1 - \frac{\delta^2}{2}) & -\delta \text{Cos} 2\beta \\ 0 & -\delta \text{Sen} 2\beta & \delta \text{Cos} 2\beta & 1 - \frac{\delta^2}{2} \end{pmatrix}$$



Ahora, puesto que la dirección principal de la anisotropía residual en las ventanas puede ser diferente para cada una de ellas, primero se hará el análisis para el caso en que no existe una muestra entre las ventanas. Como se tratará de mostrar en este capítulo y puesto que la multiplicación de matrices no es conmutativa, entonces es indispensable entender que sucede cuando se tienen dos ventanas con birrefringencias residuales (pequeñas) pero con orientaciones no-correlacionadas. El objetivo es poder expresar la contribución de las ventanas (varias de éstas) mediante una sola matriz que represente fielmente la física del problema.

Entonces suponiendo dos ventanas con retardancias pequeñas y orientaciones arbitrarias, el producto de las matrices de los elementos del elipsómetro de nulos para cada color

$$S_0 = A(\alpha_a) \cdot W_{2,2}(\beta_2, \delta_2) \cdot W_{1,2}(\beta_1, \delta_1) \cdot P(\alpha_p) \cdot S_i \quad (\text{ec. 2.4})$$

donde  $\alpha_a = \pi/8$  y  $\alpha_p = 3\pi/8$  para el color azul y  $\alpha_a = -\pi/8$ ,  $\alpha_p = 5\pi/8$  para el color verde.  $W_{1,2}^{(2)}$  es la matriz de la ventana de entrada y  $W_{2,2}^{(2)}$  es la matriz de la ventana de salida de la celda de flujos y el vector de Stokes de entrada nuevamente es  $S_i = \{(E_{y,i})^2, -(E_{y,i})^2, 0, 0\}$ .

De esta forma la intensidad de la luz a la salida del sistema óptico para el color azul es

(ec. 2.5)

$$i_b = ((2 + \sqrt{2}) (4\delta_1^2 + 4\delta_2^2 - \delta_1^2\delta_2^2 + 8\delta_1\delta_2\cos(2(\beta_1 - \beta_2)) - \delta_1^2\delta_2^2\cos(4(\beta_1 - \beta_2)) - 4\delta_1^2\sin(4\beta_1) + \delta_1^2\delta_2^2\sin(4\beta_1) - 4\delta_2^2\sin(4\beta_2) + \delta_1^2\delta_2^2\sin(4\beta_2) - 8\delta_1\delta_2\sin(2(\beta_1 + \beta_2))))/128,$$

y para el color verde es

(ec. 2.6)

$$i_g = ((2 + \sqrt{2}) (4\delta_1^2 + 4\delta_2^2 - \delta_1^2\delta_2^2 + 8\delta_1\delta_2\cos(2(\beta_1 - \beta_2)) - \delta_1^2\delta_2^2\cos(4(\beta_1 - \beta_2)) + 4\delta_1^2\sin(4\beta_1) - \delta_1^2\delta_2^2\sin(4\beta_1) + 4\delta_2^2\sin(4\beta_2) - \delta_1^2\delta_2^2\sin(4\beta_2) + 8\delta_1\delta_2\sin(2(\beta_1 + \beta_2))))/128.$$

### 2.3 La equivalencia entre sistemas de una ventana y dos ventanas.

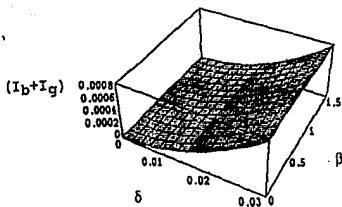
Con las expresiones para las intensidades de salida para cada color se realizó un análisis gráfico del comportamiento de la suma de dichas intensidades. El objetivo principal es representar a un sistema de dos ventanas utilizando un sistema de una sola ventana. De esta manera, en lugar de expresar a cada ventana por una matriz con elementos no-lineales será posible representar a las dos ventanas por medio de solamente una matriz para un medio ligeramente birrefringente.

Como la birrefringencia  $\Delta n'$  (ecuación 1.19) está en función de la suma de las intensidades, un análisis gráfico nos proporciona información del comportamiento de la birrefringencia residual en función de la retardancia  $\delta$  y el ángulo de orientación  $\beta$ . Puesto que para propósitos de cálculo de los valores de birrefringencia es importante utilizar una expresión simplificada, que además sea precisa dentro del campo de valores de interés, entonces a continuación presentamos el resultado exacto, esto es, en el que las matrices son válidas para todo valor de  $\delta$  (retardancia)

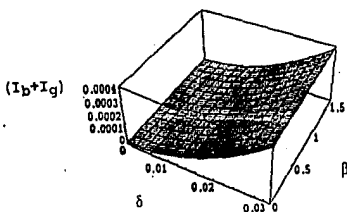
$$S_0 = A(\alpha_a) \cdot W_2(\beta_2, \delta_2) \cdot W_1(\beta_1, \delta_1) \cdot P(\alpha_p) \cdot S_i \quad (\text{ec. 2.7})$$

donde  $W_i(\beta_i, \delta_i)$  es la matriz para un medio birrefringente (ecuación 1.13), y representa a cada una de las ventanas de la celda de flujos. También se hizo el cálculo para el sistema de dos ventanas con una solución aproximada a segundo orden (ecuación 2.4). La figura 2.1 nos muestra el comportamiento de la suma de intensidades del sistema  $S_0 = A(\alpha_a) \cdot W_2(\beta_2, \delta_2) \cdot W_1(\beta_1, \delta_1) \cdot P(\alpha_p) \cdot S_i$  (solución exacta) para valores de la retardancia  $\delta$  hasta  $\pi/100$  radianes, y considerando que ambas ventanas poseen la misma retardancia  $\delta$ . Los valores del ángulo de orientación de la anisotropía  $\beta_i$  para cada una de las ventanas varían de 0 a  $\pi/2$  radianes, y

$$(\beta_2 - \beta_1) = 0$$



$$(\beta_2 - \beta_1) = \pi/4$$



$$(\beta_2 - \beta_1) = \pi/2$$

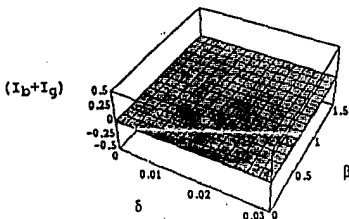


Figura 2.1. Gráficas de la suma de intensidades  $(I_b + I_g)$  en función de la retardancia  $\delta$  entre  $[0, \pi/100]$  y el ángulo de orientación de la anisotropía  $\beta$  entre  $[0, \pi/2]$ , para el sistema  $S_0 = A.W2.W1.P.S_1$  (solución exacta).

se consideraron tres combinaciones para los ángulos de orientación de las ventanas.

Es decir, los ángulos de orientación de la anisotropía de las ventanas son de la forma  $\beta_2 = \beta_1 + \text{diferencia}$ . Y donde la diferencia entre el ángulo de orientación de las ventanas 1 y 2 puede ser de  $\beta_2 - \beta_1 = 0$ ,  $\beta_2 - \beta_1 = \pi/4$  y  $\beta_2 - \beta_1 = \pi/2$  radianes. Con estos tres casos es posible conocer rápidamente los efectos debidos a la diferencia entre ambos ángulos y tener una idea más clara cuando dichos ángulos tienen una orientación arbitraria entre sí.

Obsérvese en la figura 2.1 que si la diferencia entre los ángulos de orientación de la anisotropía de las ventanas es cero se tiene que la suma de las intensidades (las observables experimentales) es máxima; si la diferencia es  $\pi/4$  la observable experimental se reduce a la mitad y si es  $\pi/2$  la suma de las intensidades es cero. Este último resultado implica que si se conoce la orientación de la anisotropía de cada una de las ventanas, y se colocan las ventanas de modo que exista una diferencia de  $\pi/2$  radianes en las orientaciones, es posible minimizar la birrefringencia residual debida a las ventanas directamente en el experimento. Este resultado implica la posibilidad de proponer condiciones experimentales casi ideales aún cuando existen imperfecciones en los elementos ópticos.

En la figura 2.2 se presentan los resultados equivalentes pero correspondientes a la aproximación a segundo orden en las matrices de las ventanas. Este caso exhibe el mismo comportamiento del sistema con solución exacta aunque para el caso de una diferencia en los ángulos de  $\pi/2$  radianes, ya no es evidente el que la suma de intensidades es cero lo cual se debe a la pérdida de exactitud de la solución. Sin embargo, cabe hacer notar que el error incurrido en la solución aproximada es *cuatro órdenes* de magnitud menor que la solución exacta. Por tanto, para valores de la retardancia menores a  $\pi/100$ , la solución aproximada es suficientemente buena para los propósitos aquí planteados.

Aún más, en la figura 2.3 se tienen las gráficas de la diferencia entre la solución exacta y la solución aproximada a segundo orden para cada uno de los casos  $\beta_2 - \beta_1 = 0$ ,  $\beta_2 - \beta_1 = \pi/4$  y  $\beta_2 - \beta_1 = \pi/2$  radianes. Las diferencias encontradas son como máximo de  $1.5 \times 10^{-7}$  (3 órdenes de magnitud menor que los valores a medir) entre las soluciones exacta y aproximada. Por tanto, la aproximación a segundo orden es aceptable para realizar posteriormente el análisis del sistema óptico completo.

Finalmente, en la figura 2.4 se presenta la suma de intensidades para el sistema  $S_0 = A(\alpha_a) W^{(2)}(\beta, \delta) P(\alpha_p) S_1$ , solución aproximada a segundo orden para una sola ventana. Al comparar esta gráfica con la correspondiente al sistema de 2 ventanas (a segundo orden) en la figura 2.5, se encontró que

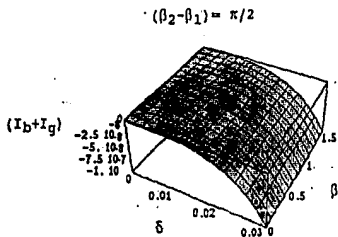
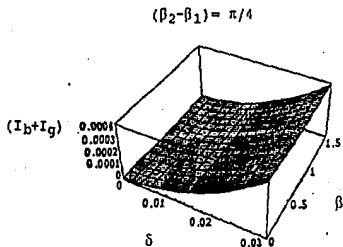
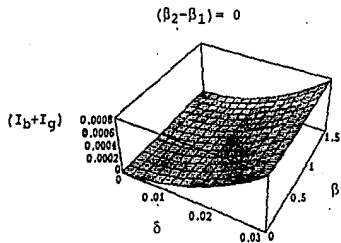


Figura 2.2. Gráficas de la suma de intensidades  $(I_b + I_g)$  en función de la retardancia  $\delta$  entre  $[0, \pi/100]$  y el ángulo de orientación de la anisotropía  $\beta$  entre  $[0, \pi/2]$ , para el sistema  $S_0 = A.W_2^{(2)}.W_1^{(2)}.P.S_1$  (solución aproximada a segundo orden).

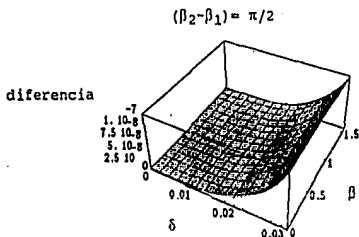
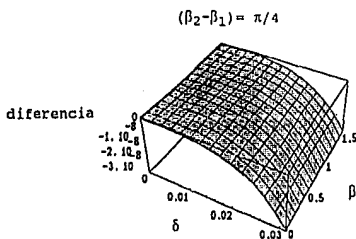
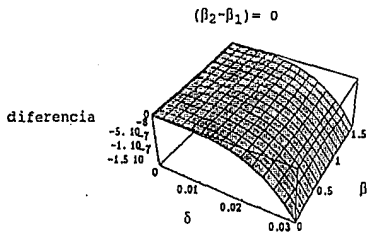


Figura 2.3. Gráficas de la diferencia entre la suma de intensidades ( $I_b + I_g$ ) para la solución exacta y la aproximación a segundo orden en función de la retardancia  $\delta$  entre  $[0, \pi/100]$  y el ángulo de orientación de la anisotropía  $\beta$  entre  $[0, \pi/2]$ .



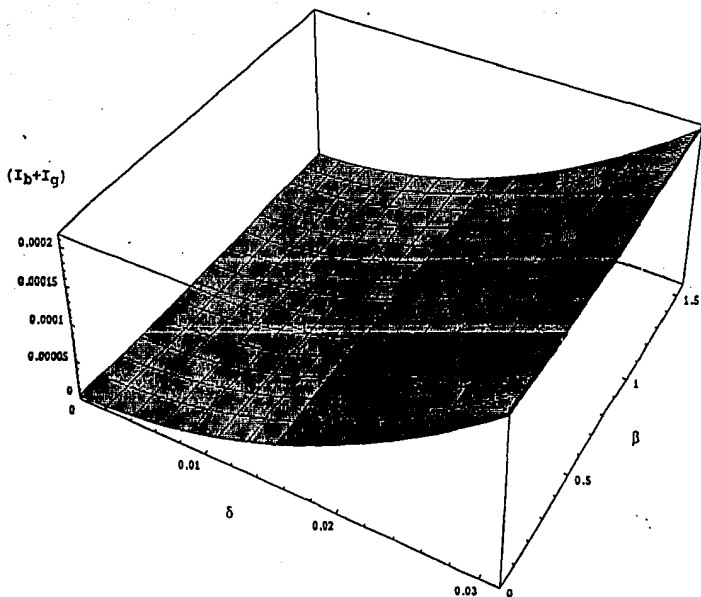


Figura 2.4. Gráfica de la suma de intensidades  $(I_b + I_g)$  en función de la retardancia  $\delta$  entre  $[0, \pi/100]$  y el ángulo de orientación de la anisotropía  $\beta$  entre  $[0, \pi/2]$ , para el sistema de una ventana  $S_0 = A.W^{(2)}.P.S_1$  (solución aproximada a segundo orden).

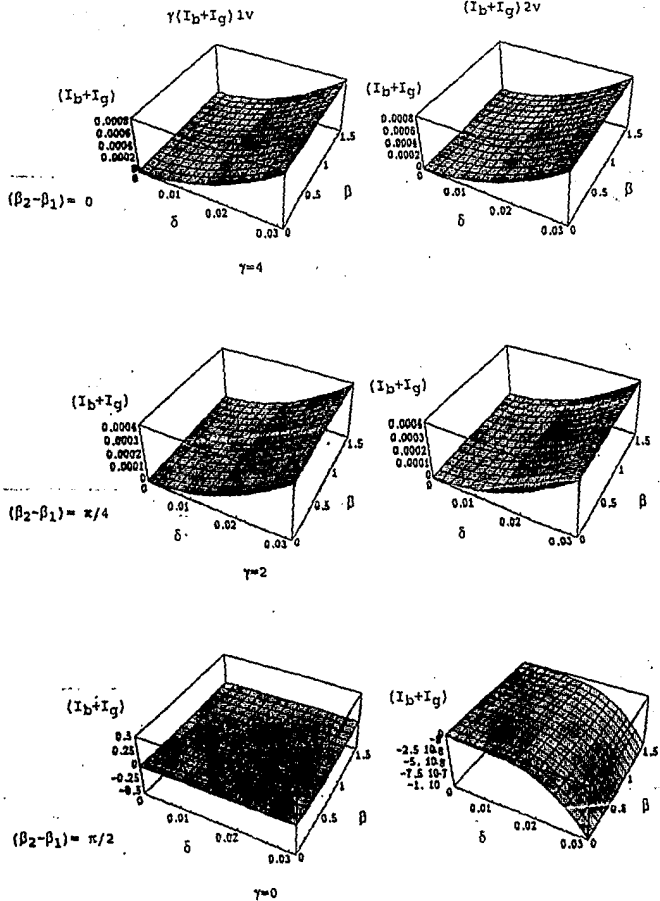


Figura 2.5. Comparación para cada caso  $\beta_2 - \beta_1 =$  diferencia entre los sistemas  $\gamma(I_b + I_g)1v$  (una sola ventana, aproximación a segundo orden) y  $(I_b + I_g)2v$  (dos ventanas, aproximación a segundo orden)

representan los mismos fenómenos físicos. Esto es, es posible obtener el sistema de dos ventanas para cada uno de los casos  $\beta_2 - \beta_1 = 0$ ,  $\beta_2 - \beta_1 = \pi/4$  y  $\beta_2 - \beta_1 = \pi/2$  radianes, a partir del sistema de una ventana si se multiplica la expresión de la suma de intensidades por un factor de proporcionalidad  $\gamma$ ,

$$(I_b + I_g)_{2v} = \gamma(I_b + I_g)_{1v} . \quad (\text{ec. 2.8})$$

En la figura 2.6 se muestra la gráfica que ilustra el comportamiento del factor de proporcionalidad  $\gamma$ ,

$$(\text{ec. 2.9})$$

$$\gamma = 1 - \delta_2^2/4 + \delta_2^2/\delta_1^2 + 2\delta_2 \cos[2(\beta_1 - \beta_2)]/\delta_1 - \delta_2^2 \cos[4(\beta_1 - \beta_2)]/4,$$

en función de las retardancias  $\delta_i$  y los ángulos de orientación  $\beta_i$  a partir de la ecuación 2.8. Esta gráfica muestra que el comportamiento de  $\gamma$  no cambia al variar los valores de la retardancia de las ventanas, y que la única dependencia de este factor es debida a la diferencia entre los ángulos de orientación de las ventanas  $\beta_2 - \beta_1$ .

En la figura 2.7 se muestra la gráfica de la diferencia entre la suma de intensidades para dos ventanas y la suma de intensidades para una ventana para los casos considerados. Aquí se encuentra que esta diferencia es como máximo del

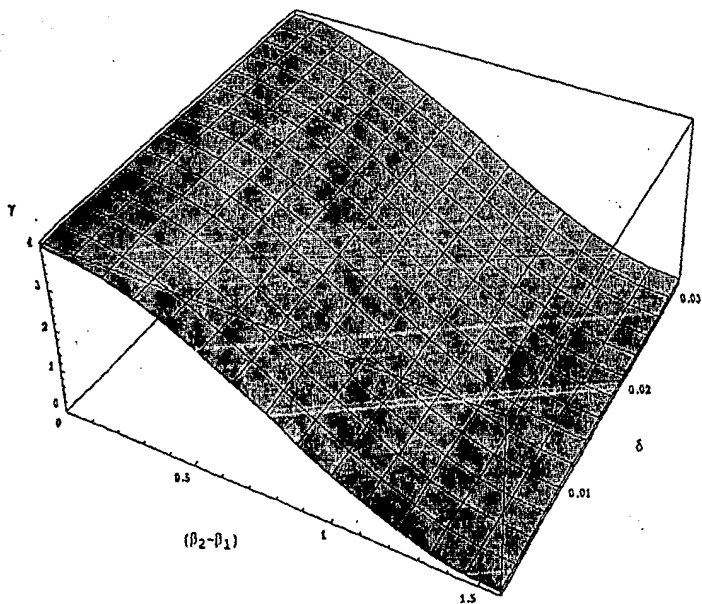
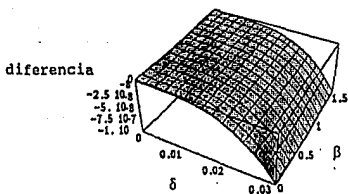
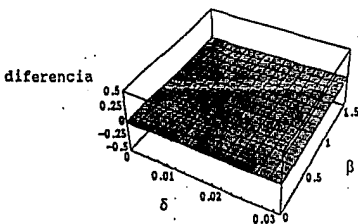


Figura 2.6. Gráfica del comportamiento del factor de proporcionalidad  $\gamma$  en función de la diferencia entre los ángulos de orientación de la anisotropía en las ventanas  $(\beta_2 - \beta_1)$  entre  $[0, \pi/2]$  y la retardancia  $\delta$  entre  $[0, \pi/100]$ .

$$(\beta_2 - \beta_1) = 0$$



$$(\beta_2 - \beta_1) = \pi/4$$



$$(\beta_2 - \beta_1) = \pi/2$$

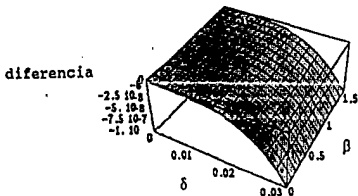


Figura 2.7. Gráficas de la diferencia en la suma de intensidades ( $I_B + I_G$ ) entre los sistemas de una ventana y dos ventanas, en función de la retardancia  $\delta$  entre  $[0, \pi/100]$  y el ángulo de orientación de la anisotropía  $\beta$  entre  $[0, \pi/2]$ .

orden de  $1 \times 10^{-7}$ , lo que permite representar un sistema de dos ventanas con una sola matriz de un medio ligeramente birrefringente. Esto permite simplificar el análisis del sistema óptico de manera que la birrefringencia residual total se puede representar en un sólo término matricial.

#### 2.4 El problema inverso: determinación de la anisotropía resultante de la muestra experimental.

Una vez probada la validez de representar un sistema de dos ventanas con una sola matriz, se está en condiciones de realizar el análisis del sistema compuesto por dos polarizadores y una ventana. El propósito es encontrar las expresiones correspondientes a la birrefringencia y el ángulo de orientación de la anisotropía residual bajo las condiciones experimentales.

Haciendo el producto de matrices para el sistema  $S_0 = A(\alpha_A) \cdot W^{(2)}(\beta, \delta) \cdot P(\alpha_P) \cdot S_1$  donde la matriz de un medio birrefringente es aproximada a segundo orden en sus elementos, entonces se encuentra que la primera componente del vector de Stokes de salida para el color azul es

$$I_b = (2 + \sqrt{2}) \delta_b^2 E_y^2 / 32 (\cos[2\beta] - \sin[2\beta])^2 \quad (\text{ec. 2.10})$$

y para el color verde es

$$I_g = (2+\sqrt{2}) \delta_g^2 E_y^2 / 32 (\cos[2\beta] + \text{Sen}[2\beta])^2 . \quad (\text{ec. 2.11})$$

Nuevamente se utilizó la transformación  $\beta = \alpha_a - \chi$  con  $\alpha_a = \pi/8$ , para medir los ángulos con respecto a las orientaciones principales definidas por los polarizadores. Asimismo se normalizó las intensidades con  $(E_{y,i})^2$ , que es la intensidad máxima posible que pasa a través del analizador y polarizador en ausencia de cualquier medio birrefringente. Así las ecuaciones 2.10 y 2.11 toman la forma

$$i_b = I_b / (E_{y,b})^2 = (2+\sqrt{2}) \delta_b^2 \text{Sen}^2[2\chi] / 16 , \quad (\text{ec. 2.12})$$

$$i_g = I_g / (E_{y,b})^2 = (2+\sqrt{2}) \delta_g^2 \text{Cos}^2[2\chi] / 16 . \quad (\text{ec. 2.13})$$

Dado que la retardancia se puede expresar como  $\delta = 2\pi d \Delta n' / \lambda$ , y depende de la longitud de onda de la luz, así, sustituyendo  $\delta$  en las ecuaciones 2.12 y 2.13 obtenemos

$$i_b = (2+\sqrt{2}) (\pi d)^2 \Delta n'^2 \text{Sen}^2[2\chi] / 4\lambda_b^2 \quad (\text{ec. 2.14})$$

$$i_g = (2+\sqrt{2}) (\pi d)^2 \Delta n'^2 \text{Cos}^2[2\chi] / 4\lambda_g^2 . \quad (\text{ec. 2.15})$$

Ahora, resolviendo el sistema de ecuaciones para  $\Delta n'_r$  y  $\chi$  en forma exacta, tenemos que la birrefringencia residual y su ángulo de orientación están dados por

$$\Delta n'_r = 2\lambda_g [(\lambda_b/\lambda_g)^2 i_b + i_g]^{1/2} / \pi d [2+\sqrt{2}]^{1/2} \quad (\text{ec. 2.16})$$

$$\chi_r = 0.5 \text{ ArcTan}[(\lambda_b/\lambda_g) (i_b/i_g)^{1/2}] \quad (\text{ec. 2.17})$$

Con las expresiones para la birrefringencia y el ángulo de orientación en función de las intensidades medidas (en el laboratorio, por ejemplo) para el azul y el verde se puede, en principio, evaluar la anisotropía de las ventanas. Lo anterior es posible pues el experimento [1] guarda información de intensidades cuando no existen condiciones de flujo en la celda. Esto es, el fluido de interés está bajo condiciones de reposo, es entonces completamente isotrópico, y las intensidades observadas para los haces azul y verde corresponden a anisotropías residuales del arreglo óptico.

Por ejemplo, utilizando un par de datos experimentales para las intensidades de la anisotropía residual se obtuvieron los siguientes valores para la birrefringencia parásita en las ventanas de la celda de flujos. La birrefringencia residual  $\Delta n'_r = 2.521 \times 10^{-7}$ , y el ángulo de orientación  $\chi_r = 4.465 \times 10^{-1}$ .



Una vez conocidos estos valores se planteó la posibilidad de calcular los parámetros para la birrefringencia de la muestra suponiendo la existencia de una birrefringencia residual en las ventanas. Esto es, conocidas la retardancia  $\delta$  y el ángulo de orientación  $\beta$  de la birrefringencia residual se sustituyeron en la matriz correspondiente (ecuación 1.13). El análisis para el sistema completo, compuesto por el polarizador, las ventanas, la sustancia bajo estudio y el analizador, queda entonces como

$$S_0 = A(\alpha_a)W_{sust}(\beta_S, \delta_S)W_{vent}(\beta_V, \delta_V)P(\alpha_p)S_i \quad (\text{ec. 2.18})$$

donde  $W_{vent}$  corresponde a la birrefringencia de las ventanas y  $W_{sust}$  corresponde a la birrefringencia inducida en la sustancia bajo estudio. Es importante resaltar que al realizar el producto  $W_{sust} \cdot W_{vent}$  o el producto  $W_{vent} \cdot W_{sust}$  la matriz resultante no altera el resultado final correspondiente a la primera componente del vector de Stokes de salida del sistema óptico que se está analizando. Lo anterior descarta la posibilidad de tener inconsistencias debido a la anticonmutatividad del producto de matrices al realizar el análisis del sistema óptico con una u otra posibilidad.

De esta forma se encontró que la primera componente del vector de Stokes para el sistema anterior (ecuación 2.18) del azul es

(ec. 2.19)

$$\begin{aligned}
 i_b = & -((-2^{-5/2} + ((\cos^2(2\beta_V) \cos(\delta_V) + \text{Sen}^2(2\beta_V)) ((\cos^2(2\beta_S) \\
 & \cos(\delta_S) + \text{Sen}^2(2\beta_S))/2^{3/2} + (\text{Sen}(4\beta_S) \text{Sen}^2(\delta_S/2))/2^{3/2}) \\
 & + 2\cos(2\beta_V) \text{Sen}(2\beta_V) \text{Sen}^2(\delta_V/2) ((\cos^2(2\beta_S) + \cos(\delta_S) \\
 & \text{Sen}^2(2\beta_S))/2^{3/2} + (\text{Sen}(4\beta_S) \text{Sen}^2(\delta_S/2))/2^{3/2}) - (\cos(2\beta_V) \\
 & (\cos(2\beta_S) - \text{Sen}(2\beta_S)) \text{Sen}(\delta_V) \text{Sen}(\delta_S))/2^{3/2})/4 \\
 & + (2\cos(2\beta_V) \text{Sen}(2\beta_V) \text{Sen}^2(\delta_V/2) ((\cos^2(2\beta_S) \cos(\delta_S) \\
 & + \text{Sen}^2(2\beta_S))/2^{3/2} + (\text{Sen}(4\beta_S) \text{Sen}^2(\delta_S/2))/2^{3/2}) \\
 & + (\cos^2(2\beta_V) + \cos(\delta_V) \text{Sen}^2(2\beta_V)) ((\cos^2(2\beta_S) + \cos(\delta_S) \\
 & \text{Sen}^2(2\beta_S))/2^{3/2} + (\text{Sen}(4\beta_S) \text{Sen}^2(\delta_S/2))/2^{3/2}) + (\text{Sen}(2\beta_V) \\
 & (\cos(2\beta_S) - \text{Sen}(2\beta_S)) \text{Sen}(\delta_V) \text{Sen}(\delta_S))/2^{3/2})/4) + \\
 & (1/4 - ((\cos^2(2\beta_V) \cos(\delta_V) + \text{Sen}^2(2\beta_V)) ((\cos^2(2\beta_S) \\
 & \cos(\delta_S) + \text{Sen}^2(2\beta_S))/2^{3/2} + (\text{Sen}(4\beta_S) \text{Sen}^2(\delta_S/2))/2^{3/2}) \\
 & + 2\cos(2\beta_V) \text{Sen}(2\beta_V) \text{Sen}^2(\delta_V/2) ((\cos^2(2\beta_S) + \cos(\delta_S) \\
 & \text{Sen}^2(2\beta_S))/2^{3/2} + (\text{Sen}(4\beta_S) \text{Sen}^2(\delta_S/2))/2^{3/2}) - (\cos(2\beta_V) \\
 & (\cos(2\beta_S) - \text{Sen}(2\beta_S)) \text{Sen}(\delta_V) \text{Sen}(\delta_S))/2^{3/2})/2^{3/2} \\
 & - (2\cos(2\beta_V) \text{Sen}(2\beta_V) \text{Sen}^2(\delta_V/2) ((\cos^2(2\beta_S) \cos(\delta_S) \\
 & + \text{Sen}^2(2\beta_S))/2^{3/2} + (\text{Sen}(4\beta_S) \text{Sen}^2(\delta_S/2))/2^{3/2}) \\
 & + (\cos^2(2\beta_V) + \cos(\delta_V) \text{Sen}^2(2\beta_V)) ((\cos^2(2\beta_S) + \cos(\delta_S) \\
 & \text{Sen}^2(2\beta_S))/2^{3/2} + (\text{Sen}(4\beta_S) \text{Sen}^2(\delta_S/2))/2^{3/2}) + \\
 & (\text{Sen}(2\beta_V) (\cos(2\beta_S) - \text{Sen}(2\beta_S)) \\
 & \text{Sen}(\delta_V) \text{Sen}(\delta_S))/2^{3/2})/2^{3/2}
 \end{aligned}$$

y para el verde es

(ec. 2.20)

$$\begin{aligned}
 i_g = & -((-2^{-5/2} - (2\cos(2\beta_V) \operatorname{Sen}(2\beta_V) \operatorname{Sen}^2(\delta_V/2)) ((\cos^2(2\beta_S) \\
 & + \cos(\delta_S) \operatorname{Sen}^2(2\beta_S))/2^{3/2} - (\operatorname{Sen}(4\beta_S) \operatorname{Sen}^2(\delta_S/2))/2^{3/2}) \\
 & + (\cos^2(2\beta_V) \cos(\delta_V) + \operatorname{Sen}^2(2\beta_V)) (-(\cos^2(2\beta_S) \cos(\delta_S) \\
 & + \operatorname{Sen}^2(2\beta_S))/2^{3/2}) + (\operatorname{Sen}(4\beta_S) \operatorname{Sen}^2(\delta_S/2))/2^{3/2}) \\
 & + (\cos(2\beta_V) (\cos(2\beta_S) + \operatorname{Sen}(2\beta_S)) \operatorname{Sen}(\delta_V) \\
 & \operatorname{Sen}(\delta_S))/2^{3/2})/4 + ((\cos^2(2\beta_V) + \cos(\delta_V) \operatorname{Sen}^2(2\beta_V)) \\
 & ((\cos^2(2\beta_S) + \cos(\delta_S) \operatorname{Sen}^2(2\beta_S))/2^{3/2} - (\operatorname{Sen}(4\beta_S) \\
 & \operatorname{Sen}^2(\delta_S/2))/2^{3/2}) + 2\cos(2\beta_V) \operatorname{Sen}(2\beta_V) \operatorname{Sen}^2(\delta_V/2) \\
 & (-(\cos^2(2\beta_S) \cos(\delta_S) + \operatorname{Sen}^2(2\beta_S))/2^{3/2}) + \\
 & (\operatorname{Sen}(4\beta_S) \operatorname{Sen}^2(\delta_S/2))/2^{3/2}) - (\operatorname{Sen}(2\beta_V) \\
 & (\cos(2\beta_S) + \operatorname{Sen}(2\beta_S)) \operatorname{Sen}(\delta_V) \operatorname{Sen}(\delta_S))/2^{3/2})/4) + \\
 & (1/4 + (2\cos(2\beta_V) \operatorname{Sen}(2\beta_V) \operatorname{Sen}^2(\delta_V/2) \\
 & ((\cos^2(2\beta_S) + \cos(\delta_S) \operatorname{Sen}^2(2\beta_S))/2^{3/2} \\
 & - (\operatorname{Sen}(4\beta_S) \operatorname{Sen}^2(\delta_S/2))/2^{3/2}) + (\cos^2(2\beta_V) \cos(\delta_V) \\
 & + \operatorname{Sen}^2(2\beta_V)) (-(\cos^2(2\beta_S) \cos(\delta_S) + \operatorname{Sen}^2(2\beta_S))/2^{3/2}) \\
 & + (\operatorname{Sen}(4\beta_S) \operatorname{Sen}^2(\delta_S/2))/2^{3/2}) + (\cos(2\beta_V) (\cos(2\beta_S) \\
 & + \operatorname{Sen}(2\beta_S)) \operatorname{Sen}(\delta_V) \operatorname{Sen}(\delta_S))/2^{3/2})/2^{3/2} - \\
 & ((\cos^2(2\beta_V) + \cos(\delta_V) \operatorname{Sen}^2(2\beta_V)) ((\cos^2(2\beta_S) + \cos(\delta_S) \\
 & \operatorname{Sen}^2(2\beta_S))/2^{3/2} - (\operatorname{Sen}(4\beta_S) \operatorname{Sen}^2(\delta_S/2))/2^{3/2}) \\
 & + 2\cos(2\beta_V) \operatorname{Sen}(2\beta_V) \operatorname{Sen}^2(\delta_V/2) (-(\cos^2(2\beta_S) \cos(\delta_S) \\
 & + \operatorname{Sen}^2(2\beta_S))/2^{3/2}) + (\operatorname{Sen}(4\beta_S) \operatorname{Sen}^2(\delta_S/2))/2^{3/2}) \\
 & - (\operatorname{Sen}(2\beta_V) (\cos(2\beta_S) + \operatorname{Sen}(2\beta_S)) \\
 & \operatorname{Sen}(\delta_V) \operatorname{Sen}(\delta_S))/2^{3/2})/2^{3/2})
 \end{aligned}$$

El sistema de ecuaciones 2.19 y 2.20, nos da la posibilidad de conocer la birrefringencia y el ángulo de orientación de la anisotropía de la sustancia bajo estudio pero ahora discriminando la contribución de la birrefringencia residual debida a las ventanas de la celda de flujos que contiene a la sustancia.

Dada la alta precisión con que se puede evaluar la birrefringencia residual, aún cuando se utilizan las ecuaciones aproximadas a segundo orden, es claro que conviene suponer dos posibles casos para la resolución de este sistema de ecuaciones no-lineales (ecuaciones 2.18 y 2.19): Primero, que la retardancia de la sustancia es mucho menor que la retardancia de las ventanas  $\delta_v \gg \delta_s$ . Este caso se presentará cuando la sustancia es sometida a un flujo débil que le causa una deformación muy pequeña y en consecuencia la anisotropía inducida también es pequeña. En este caso ambas retardancias son muy cercanas a cero. Se hizo una expansión en series de Taylor para los términos con  $\delta_v$  y  $\delta_s$  alrededor de cero, tomando los términos hasta segundo orden. De esta forma el sistema de ecuaciones 2.19 y 2.20 se simplificó considerablemente quedando de la forma

(ec. 2.21)

$$i_b = ((2 + \sqrt{2}) (4\delta_v^2 + 4\delta_s^2 - \delta_v^2\delta_s^2 + 8\delta_v\delta_s\cos(2(\beta_v - \beta_s)) - \delta_v^2\delta_s^2\cos(4(\beta_v - \beta_s)) - 4\delta_v^2\text{Sen}(4\beta_v) + \delta_v^2\delta_s^2\text{Sen}(4\beta_v) - 4\delta_s^2\text{Sen}(4\beta_s) + \delta_v^2\delta_s^2\text{Sen}(4\beta_s) - 8\delta_v\delta_s\text{Sen}(2(\beta_v + \beta_s))))/128$$

(ec. 2.22)

$$i_g = ((2 + \sqrt{2}) (4\delta_v^2 + 4\delta_s^2 - \delta_v^2\delta_s^2 + 8\delta_v\delta_s\cos(2(\beta_v - \beta_s)) - \delta_v^2\delta_s^2\cos(4(\beta_v - \beta_s)) + 4\delta_v^2\text{Sen}(4\beta_v) - \delta_v^2\delta_s^2\text{Sen}(4\beta_v) + 4\delta_s^2\text{Sen}(4\beta_s) - \delta_v^2\delta_s^2\text{Sen}(4\beta_s) + 8\delta_v\delta_s\text{Sen}(2(\beta_v + \beta_s))))/128$$

El segundo caso corresponde a suponer que la retardancia de la sustancia es mayor o igual a la retardancia de las ventanas  $\delta_s \geq \delta_v$ . Este caso expresa la condición de la sustancia sometida a una deformación por un flujo fuerte que genera una estructura fuertemente anisotrópica. En este caso se hizo únicamente una expansión en series de Taylor para  $\delta_v$  alrededor de cero y tomando términos hasta segundo orden. Así el sistema de ecuaciones 2.19 y 2.20 para este caso quedo de la forma

(ec. 2.23)

$$i_b = ((2 + \sqrt{2}) (8 + 2\delta_v^2 - 2\delta_v^2\cos(4(\beta_v - \beta_s)) + \delta_v^2\cos(4\beta_v - 4\beta_s - \delta_s) - 4\delta_v\cos(2\beta_v + 2\beta_s - \delta_s) - 8\cos(\delta_s) + 2\delta_v^2\cos(\delta_s) + \delta_v^2\cos(4\beta_v - 4\beta_s + \delta_s) + 4\delta_v\cos(2\beta_v + 2\beta_s + \delta_s) - 2\delta_v^2\text{Sen}(4\beta_v) - 8\text{Sen}(4\beta_s) + 2\delta_v^2\text{Sen}(4\beta_s) - \delta_v^2\text{Sen}(4\beta_v - \delta_s) - 4\delta_v\text{Sen}(2\beta_v - 2\beta_s - \delta_s) + 4\text{Sen}(4\beta_s - \delta_s) - \delta_v^2\text{Sen}(4\beta_s - \delta_s) - \delta_v^2\text{Sen}(4\beta_v + \delta_s) + 4\delta_v\text{Sen}(2\beta_v - 2\beta_s + \delta_s) + 4\text{Sen}(4\beta_s + \delta_s) - \delta_v^2\text{Sen}(4\beta_s + \delta_s)))/128$$

$$\begin{aligned}
i_g = & ((2 + \sqrt{2}) (8 + 2\delta_v^2 - 2\delta_v^2 \cos(4(\beta_v - \beta_s)) \\
& + \delta_v^2 \cos(4\beta_v - 4\beta_s - \delta_s) + 4\delta_v \cos(2\beta_v + 2\beta_s - \delta_s) \\
& - 8\cos(\delta_s) + 2\delta_v^2 \cos(\delta_s) + \delta_v^2 \cos(4\beta_v - 4\beta_s + \delta_s) \\
& - 4\delta_v \cos(2\beta_v + 2\beta_s + \delta_s) + 2\delta_v^2 \sin(4\beta_v) + 8\sin(4\beta_s) \\
& - 2\delta_v^2 \sin(4\beta_s) + \delta_v^2 \sin(4\beta_v - \delta_s) - 4\delta_v \sin(2\beta_v - 2\beta_s - \delta_s) \\
& - 4\sin(4\beta_s - \delta_s) + \delta_v^2 \sin(4\beta_s - \delta_s) + \delta_v^2 \sin(4\beta_v + \delta_s) + \\
& 4\delta_v \sin(2\beta_v - 2\beta_s + \delta_s) - 4\sin(4\beta_s + \delta_s) \\
& + \delta_v^2 \sin(4\beta_s + \delta_s)) / 128
\end{aligned}$$

Dada la *complejidad* de las ecuaciones a resolver, se aplicó un algoritmo numérico de Newton-Raphson [3,4] para su solución. De esta forma, conocidos los valores de las intensidades se puede determinar en forma numérica los valores de la birrefringencia y el ángulo de orientación de la anisotropía inducida al líquido polimérico, más ahora incluyendo la corrección necesaria para sustraer la anisotropía óptica residual de las ventanas. Lo anterior permite aumentar la resolución del experimento, así como la precisión del mismo en la determinación de la conformación macromolecular de la microestructura del líquido polimérico.

## REFERENCIAS.

[1] Enrique Geffroy Aguilar; Ph. D. Thesis, California Institute of Technology, Pasadena, Ca. (1989).

[2] M. Born y E. Wolf; Principles of Optics, Pergamon Press, 3a edición (1965).

[3] Germund Dahlquist y Ake Björck; Numerical Methods, Prentice-Hall (1974).

[4] William H. Press, Brian P. Flannery, Saul A. Teukolsky y William T. Vetterling; Numerical Recipes in Pascal, Cambridge University Press (1992).

## CAPÍTULO 3.

**Análisis de datos experimentales.**



## CAPÍTULO 3.

### ANÁLISIS DE DATOS EXPERIMENTALES.

#### 3.1 Historias de deformación aplicadas al polímero en el experimento.

Para el experimento de "anisotropía bicolor inducida por flujos" se tienen datos de laboratorio para tres tipos de historias de flujo dependientes del tiempo a las que se puede someter al líquido polimérico bajo estudio. Estas historias de deformación del flujo son: flujo para un estado estacionario, inicio y cese del flujo, y flujo de "doble paso" [1]. Las historias de deformación permiten obtener información de las propiedades dinámicas de fluidos poliméricos por medio de la birrefringencia inducida.

A continuación se describe brevemente la utilidad de cada una de las historias de deformación que se pueden aplicar al fluido polimérico. Para un *flujo estacionario* se puede considerar que el inverso de la razón de corte es una escala de tiempo externa impuesta por el experimental sobre el fluido. La respuesta del fluido polimérico a esta fuerza externa depende de la relación entre la escala de tiempo impuesta externamente y las escalas de los tiempos de relajación internos del fluido.

Las observables de estos fluidos sujetos a un flujo estacionario, tales como la anisotropía óptica, como función de la razón de corte o de cualquier otro parámetro que caracterice al campo de flujo, contienen información relevante sobre las escalas de tiempo del fluido (i. e. los mecanismos de relajación dominantes) y su relación con el grado de deformación de la microestructura del polímero.

El "cese de un flujo" estacionario corresponde al cambio instantáneo de una condición de flujo estacionario a un estado de no-flujo. El "inicio de flujo" describe el escenario opuesto. Cese e inicio de flujo son dos de los más simples flujos transitorios que pueden proporcionar información indirecta de las escalas de tiempo microscópicas del fluido. El relajamiento de la birrefringencia y el ángulo de orientación de la misma, después del cese del flujo se considera como una medida directa de la escala de tiempo de la dinámica macroscópica del fluido. Esta escala de tiempo depende únicamente de la conformación inicial del polímero debida a la etapa de flujo anterior.

El "inicio de flujo", permite determinar varias escalas de tiempo características que pueden ser definidas dependiendo de las características del comportamiento observado. También proporcionan información sobre la dinámica de la microestructura, específicamente sobre la conformación inicial y final de la misma. Es decir, la historia previa de

la conformación del fluido antes del inicio del flujo es tan importante como el estado conformacional final que se alcanza.

Los flujos de "doble paso" son parecidos al inicio y cese abrupto del flujo, pero juegan un importante papel en el estudio de la dinámica de polímeros cuando el estado inicial y el estado final no son estados de equilibrio. Estos flujos imponen sobre el fluido una razón de corte continua y alternada desde un estado con una razón de corte alta a una razón de corte pequeña, aunque diferente de cero (o vice versa). La etapa del flujo previa es utilizada para definir la conformación inicial de la microestructura del polímero. Este tipo de flujos proporciona información sobre los efectos del estado conformacional inicial de la molécula de polímero sobre la dinámica de relajación del fluido.

### 3.2 Aplicación del análisis teórico en el experimento.

Para las diferentes historias de deformaciones, resulta necesario poder conocer exactamente la conformación microscópica del fluido, sin artificios (anomalías) debidos al experimento. En particular, es importante discriminar las anomalías experimentales cuando la anisotropía microestructural es pequeña. Tal es el caso de inicio de flujo o cese de flujo, pues en ambos casos se parte o se

llega a una configuración microscópica de equilibrio (sistema en reposo).

Entonces, para comprobar la efectividad de la sustracción de la birrefringencia residual de las ventanas, se seleccionó el experimento de flujo estacionario en su variante de relajación. La razón para esta elección es que, un gran número de los valores de anisotropía óptica que se obtienen son muy pequeños, del orden de  $1.2 \times 10^{-7}$ , y se encuentran en el límite de resolución del experimento. Es aquí donde la contribución a la anisotropía del líquido polimérico debida a la anisotropía residual de las ventanas es importante y debe ser sustraída de las medidas experimentales. El propósito es mejorar la precisión de los datos de anisotropía óptica del polímero bajo estudio, además de aumentar la resolución del experimento cuando las anisotropías medidas están por debajo del umbral de "ruido" del experimento.

Con el propósito de sustraer la anisotropía residual, se desarrollaron varios programas que forman parte de los programas y códigos que ejecutan al experimento y analizan los datos obtenidos.

Con base en las ideas y ecuaciones del capítulo 2 se escribió la biblioteca o módulo de programas (EBT\_BirRes, EBT\_BirClean y EBT\_Relaxation, escritos en Pascal) [2,3] que permite en forma opcional sustraer la birrefringencia

parásita de los datos de anisotropía inducida. Se incluyeron además los programas para calcular la birrefringencia residual de las medidas experimentales de intensidades del haz azul y del verde. Por último, el programa para el cálculo de la birrefringencia de la muestra tomando en cuenta la presencia de las no-idealidades de las ventanas, con las dos variantes: (a) para anisotropías más pequeñas que las residuales (de las ventanas) y (b) cuando la anisotropía parásita es menor que la de la muestra.

El "procedure" que calcula la anisotropía inducida en el líquido polimérico en forma corregida es un algoritmo numérico de Newton-Raphson [4,5] para resolver el sistema de ecuaciones no-lineales. Recordemos que existen dos casos para calcular la birrefringencia de la sustancia bajo estudio:

- Caso 1) La retardancia de la sustancia es mucho menor que la de las ventanas :  $\delta_v \gg \delta_s$  .
- Caso 2) La retardancia de la sustancia es mayor o igual a la retardancia de las ventanas:  $\delta_s \geq \delta_v$  .

En el primer caso se resuelve numéricamente el sistema formado por las ecuaciones 2.21 y 2.22 . En el segundo caso se resuelve el sistema formado por las ecuaciones 2.23 y 2.24. El algoritmo de Newton-Raphson, siendo un método iterativo, requiere de valores iniciales. Entonces al aplicar

el algoritmo numérico, las raíces iniciales de la birrefringencia y el ángulo de orientación utilizadas en el algoritmo son para el primer caso la birrefringencia residual y el ángulo de orientación correspondiente obtenidos a partir de las ecuaciones 2.16 y 2.17 . Para el segundo caso las raíces iniciales son la birrefringencia y el ángulo de orientación obtenidos a partir de las expresiones para la anisotropía del sistema  $S_0=A(\alpha_a).W(\beta,\delta).P(\alpha_p).S_i$  (ecuaciones 1.14 y 1.15) encontradas por el método de pequeñas perturbaciones (sección 1.4).

Dentro del programa, el criterio para considerar una, u otra, opción para el cálculo de la birrefringencia  $\Delta n'$  y el ángulo de orientación de la anisotropía  $\chi$  fue el siguiente. Se calcula el valor de la birrefringencia usando la ecuación 1.14 que corresponde al sistema óptico con un medio birrefringente entre el polarizador y el analizador (i. e. cálculo de la anisotropía sin considerar la contribución debida a las ventanas). El valor encontrado se compara con el valor de la birrefringencia residual para determinar cual de los dos casos existentes debería ser aplicado para encontrar las raíces aproximadas de la birrefringencia y el ángulo de orientación de la anisotropía.

Dado que son ecuaciones no-lineales, es difícil encontrar el valor de anisotropía que sea el límite de validez de los criterios. El criterio aquí seguido para conocer el valor

crítico que define el caso uno o dos es el que garantiza un mismo valor de la anisotropía calculada del fluido indistintamente del algoritmo iterativo a utilizar. Esto es, se busca que exista continuidad en los valores calculados sin importar el valor crítico que define el criterio utilizado.

Del análisis de datos experimentales se encuentra que el caso  $\delta_S \ll \delta_V$  se cumple dentro del algoritmo (o programa) cuando  $\delta_S < 0.25\delta_V$ . Y el caso  $\delta_S \geq \delta_V$  se cumple cuando  $\delta_S \geq 0.25\delta_V$ .

De esta manera es posible calcular numéricamente los valores de la birrefringencia y el ángulo de orientación independientemente de los valores de las raíces iniciales, obteniéndose una buena aproximación numérica para las soluciones. Por último los valores de birrefringencia y ángulo de orientación de la anisotropía son graficados para realizar el análisis del experimento realizado.

### 3.3 Resultados.

Para ejemplificar la sustracción de la birrefringencia residual debida a las ventanas de la celda de flujos se aplico la opción de sustracción en tres experimentos de relajación de un flujo en estado estacionario, a continuación se describen los resultados obtenidos en los tres experimentos.

Aquí se presentan resultados para valores de anisotropías pequeños. El dispositivo experimental alcanza a medir retardancias hasta de  $2\pi$  radianes como valores máximos (birrefringencias equivalentes a  $4 \times 10^{-4}$ ) y tiene actualmente su sensibilidad limitada a valores de  $5 \times 10^{-8}$  para la birrefringencia como se muestra a continuación. Las gráficas muestran el comportamiento de la anisotropía inducida en el polímero, cuando el flujo de un estado estacionario (velocidad de corte constante) es detenido abruptamente permitiendo que el líquido polimérico se relaje. Cada par de medidas de las intensidades con las que se calculan la anisotropía y el ángulo de orientación se realizan en función del tiempo a intervalos de 0.05 segundos esta es la rapidez con que el sistema de adquisición de datos opera, de tal forma que es posible determinar los tiempos de relajación que requieren las moléculas del polímero para retornar a su conformación molecular original. Recordemos que el cambio en la conformación molecular está directamente relacionada con la anisotropía óptica inducida sobre el líquido polimérico.

Los experimentos 1 y 2 corresponden a una solución de poliestireno ( $3.84 \times 10^6$  de peso molecular) al 5% en tolueno. La dinámica para las macromoléculas en esta solución está definida por movimientos reptacionales (solución concentrada en la que los enlaces intermoleculares definen la fenomenología física dominante) con tiempos de relajamiento



hasta 8 órdenes de magnitud más lentos que los del solvente o del monómero de poliestireno [1]. Por tanto para tiempos característicos del flujo del orden de  $10^{-2}$  a  $10^2$   $\text{seg}^{-1}$  se pueden generar grandes deformaciones en la microestructura con tiempos de relajamiento de una fracción de segundo. La polidispersidad del poliestireno es muy baja ( $M_n/M_w \sim 1.04$ ) [6], lo que indica cadenas poliméricas de una misma longitud total para los propósitos del experimento. En este caso, los diferentes tiempos característicos corresponden a secciones de polímero de diferente peso molecular. A pesar de la baja velocidad del flujo impuesto se puede observar que existen varios tiempos característicos lo que demuestra la complejidad del problema que se estudia.

En el experimento 3 se utilizó una solución semidiluida de poliisobuteno ( $6 \times 10^6$  de peso molecular) en un solvente hecho de cadenas cortas de polibutileno y queroseno. Para la solución de poliisobutileno, la distribución en peso molecular es muy amplia. Aún para soluciones semidiluidas se puede observar la complejidad de los mecanismos de relajamiento, aunque en este caso no existe una correlación directa con los pesos moleculares.

En la figura 3.1 se muestra el experimento 1 de relajación para flujo en estado estacionario. Nótese que la

# TWO-COLOR FLOW BIREFRINGENCE

Relaxation after Steady Flow

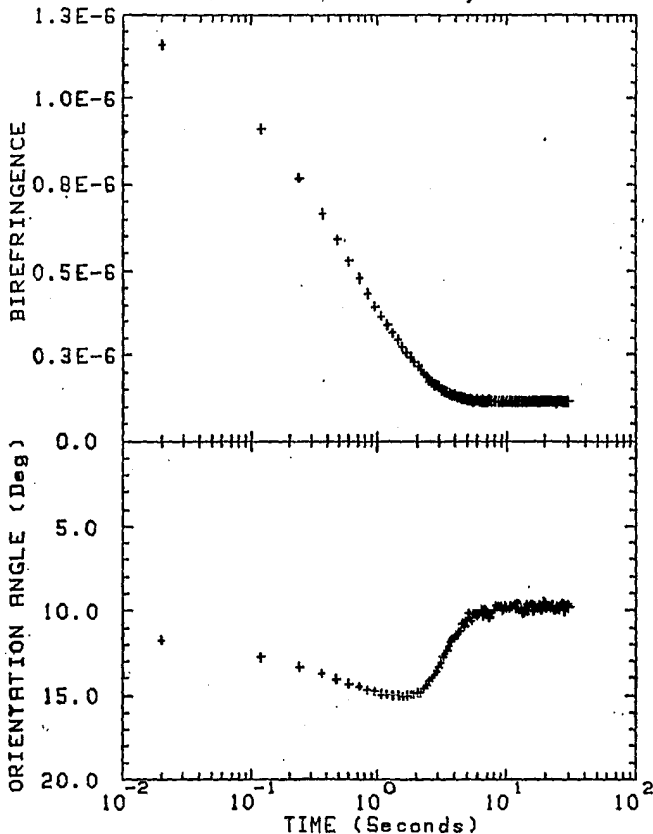


Figura 3.1. Gráfica del experimento 1 sin sustracción de la birrefringencia residual

gráfica muestra simultáneamente el cambio en la birrefringencia y el ángulo de orientación de la anisotropía cuando el líquido polimérico se relaja retornando a su estado isotrópico una vez que ha cesado el flujo.

Inicialmente las moléculas muestran una alta birrefringencia del orden de  $1.2 \times 10^{-6}$  y una orientación de la anisotropía de cerca de  $12^\circ$ , producto de la deformación causada a las moléculas del polímero por el flujo. Conforme transcurre el tiempo, que está representado en una escala logarítmica (lo que implica que cada serie de datos experimentales fue tomada en un intervalo total de tiempo del orden de  $1 \times 10^2$  segundos), la birrefringencia va disminuyendo en forma continua. Al llegar a 1 segundo de haberse iniciado la relajación, el ángulo de orientación alcanza un valor de  $15^\circ$ . Posteriormente, el ángulo de orientación disminuye abruptamente retornando a la orientación de equilibrio. Este aumento y disminución del ángulo de orientación corresponde al reacomodo de la orientación de las moléculas cuando retornan a su estado isotrópico. También la birrefringencia se estabiliza tomando un valor del orden de  $1 \times 10^{-7}$ , aproximadamente a los 6 segundos de haber cesado el flujo. Este valor tan pequeño de la anisotropía es el límite de resolución del experimento y equivale, como se menciona en la sección 1.2, a discriminar entre una esfera y una elipse con una excentricidad de  $4.4721 \times 10^{-4}$ .

En la figura 3.2. se muestran las gráficas del experimento 1 correspondientes a la birrefringencia y el ángulo de orientación en función del tiempo superponiendo los casos: (a) sin sustracción de la birrefringencia residual y (b) con sustracción de la birrefringencia residual. Obsérvese que la disminución de los valores de birrefringencia respecto a los del caso en que no se toma en cuenta la contribución de las ventanas es mayor para aquellos valores de birrefringencia más pequeños. Lo último es resultado de que la contribución de la birrefringencia residual de las ventanas tiene mayor peso para valores pequeños de la birrefringencia.

Sin embargo, la sustracción de la birrefringencia residual no permite que los valores de la anisotropía de la sustancia -que corresponden al retorno de las moléculas del polímero a su estado inicial isotrópico- lleguen a un valor de anisotropía igual a cero, como se muestra en la gráfica de la figura 3.2. Lo anterior se debe a que existe una contribución causada por el ruido de los detectores (ruido electrónico) con voltajes diferentes de cero aún cuando no les llega luz. Este punto se estudiará experimentalmente en un futuro cercano pero no es parte del trabajo aquí expuesto.

En cuanto a los ángulos de orientación de la anisotropía observemos que conforme la birrefringencia inducida disminuye, la diferencia entre los valores del ángulo de orientación calculados para los casos (a) sin sustracción de

# TWO-COLOR FLOW BIREFRINGENCE

Relaxation after Steady Flow

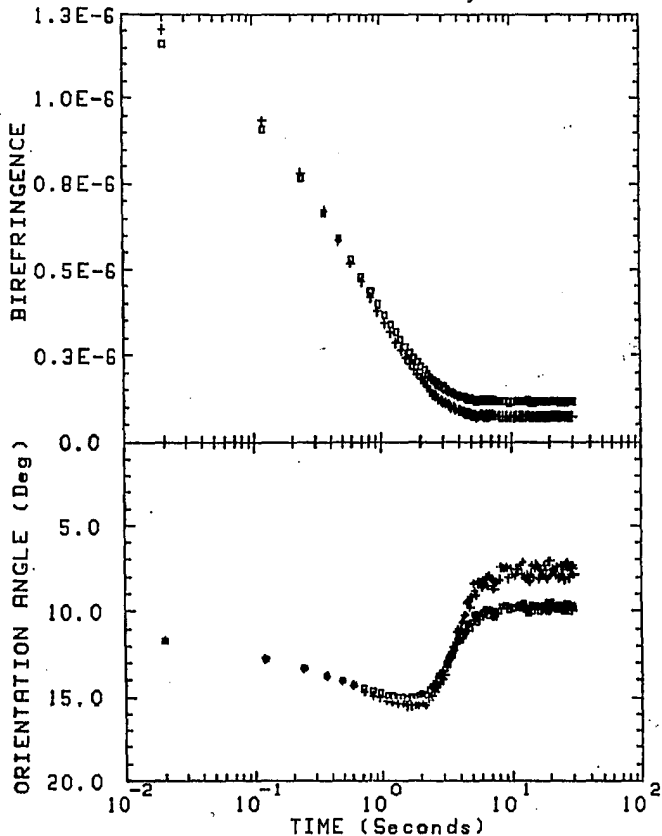


Figura 3.2. Gráfica del experimento 1.  $\square$  sin sustracción de la birrefringencia residual y  $+$  con sustracción de la birrefringencia residual.

birrefringencia residual y (b) con sustracción de birrefringencia residual aumenta alcanzando diferencias hasta de 2°. Esto constituye un cambio notable en la determinación de los ángulos de orientación de la anisotropía de las moléculas del polímero dado que las anisotropías son muy pequeñas.

En las figuras 3.3 y 3.4 se muestran respectivamente los experimentos 2 y 3 corroborando lo comentado para el experimento 1 en cuanto a la mejora en la determinación de la anisotropía óptica de las moléculas del polímero bajo estudio.

Otra consecuencia importante son las correcciones a la determinación de los tiempos de relajación de las moléculas del polímero. Los tiempos de relajación están relacionados con la propiedad de anisotropía de las moléculas de la siguiente forma

$$\Sigma e^{-\lambda_i t} = \text{Propiedad de anisotropía} \quad (\text{ec. 3.1})$$

donde la suma de las funciones exponenciales correspondientes a las distintas escalas de los tiempos de relajamiento que poseen las moléculas del polímero, y que dan como resultado la propiedad de anisotropía del polímero. El coeficiente  $\lambda_1$  experimentalmente corresponde a la *pendiente* de la curva del logaritmo de la birrefringencia como función del tiempo.

# TWO-COLOR FLOW BIREFRINGENCE

Relaxation after Steady Flow

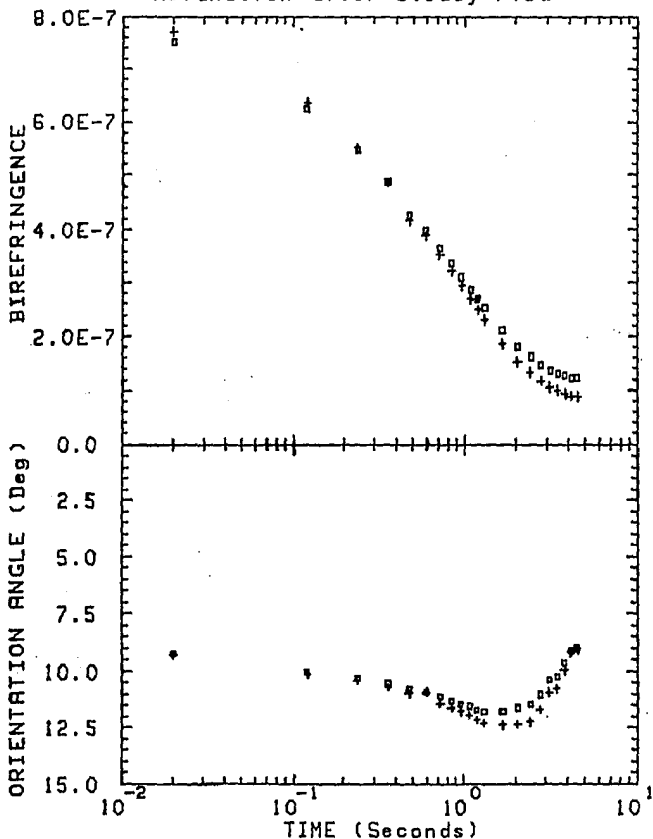


Figura 3.3. Gráfica del experimento 2.  $\square$  sin sustracción de la birrefringencia residual y  $\times$  con sustracción de la birrefringencia residual.

# TWO-COLOR FLOW BIREFRINGENCE

Relaxation after Steady Flow

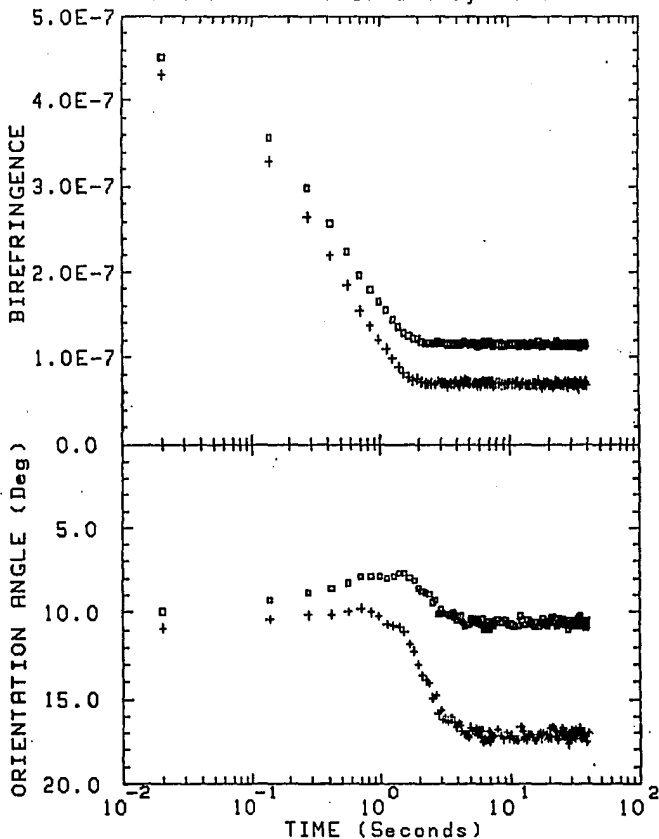


Figura 3.4. Gráfica del experimento 3. □ sin sustracción de la birrefringencia residual y + con sustracción de la birrefringencia residual.



Físicamente  $\lambda_i$  está asociada a un tiempo característico de relajamiento y su cambio expresa la rapidez con la que las moléculas se relajan cuando retornan a su conformación original (i. e. a un estado isotrópico) después de haber sufrido una deformación.

Este es uno de los resultados de más interés que se obtienen a partir del análisis de las gráficas anteriores, y el aumento de la precisión del experimento se refleja en cambios sustanciales como a continuación se muestra.

En la figura 3.5 se muestra la gráfica del experimento 1 correspondiente al logaritmo de la birrefringencia en función del tiempo para el caso sin sustracción de la birrefringencia de las ventanas. Utilizando esta gráfica se obtuvieron dos pendientes  $\lambda_i$  correspondientes a distintas etapas del proceso de relajamiento del polímero (ver tabla 1). De la misma forma, con la gráfica de la figura 3.6 la cual muestra el experimento 1 con sustracción de la birrefringencia residual de las ventanas se calcularon dos pendientes  $\lambda'_i$  para el mismo conjunto de puntos usados para determinar las pendientes  $\lambda_i$ .

Comparando las pendientes  $\lambda_i$  y  $\lambda'_i$  tenemos que  $|\lambda'_i| > |\lambda_i|$  lo cual implica una mejora en el cálculo del coeficiente  $\lambda$  y

# TWO-COLOR FLOW BIREFRINGENCE

Relaxation after Steady Flow

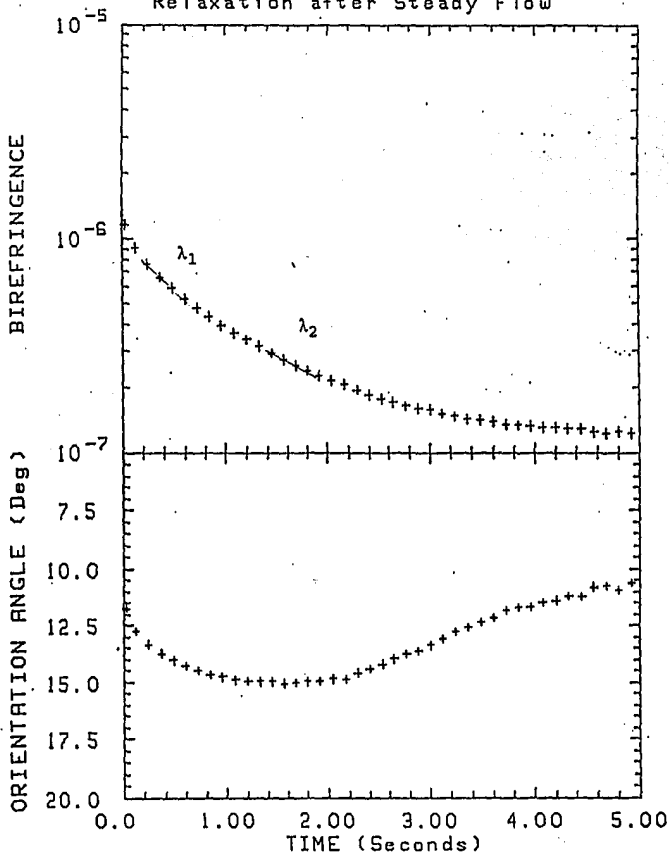


Figura 3.5. Gráfica correspondiente al experimento 1 sin sustracción de la birrefringencia residual.  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  son las pendientes asociadas a tiempos de relajación  $\tau_1$  y  $\tau_2$ .

# TWO-COLOR FLOW BIREFRINGENCE

Relaxation after Steady Flow

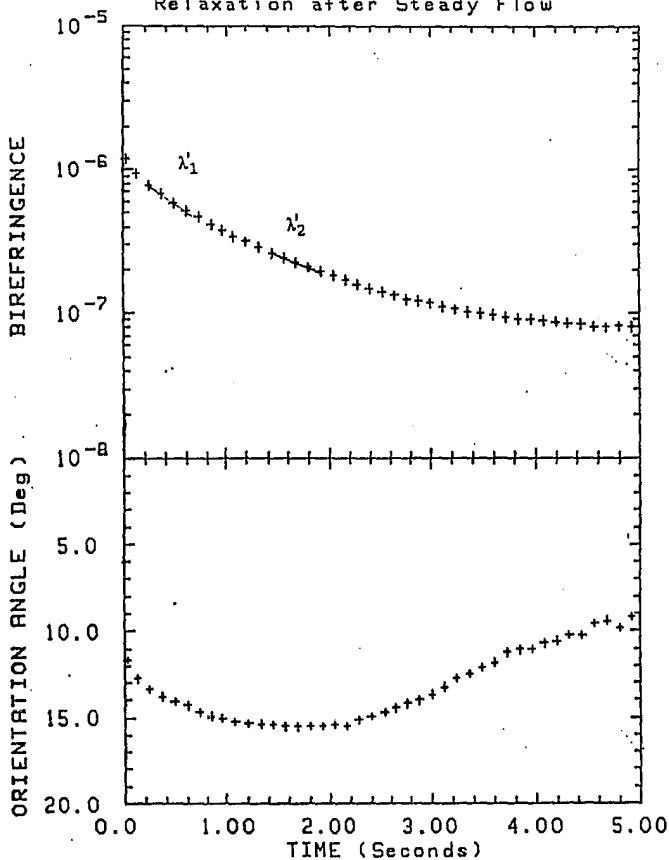


Figura 3.6. Gráfica correspondiente al experimento 1 con sustracción de la birrefringencia residual.  $\lambda'_1$  y  $\lambda'_2$  son las pendientes asociadas a tiempos de relajación  $\tau'_1$  y  $\tau'_2$ .

en consecuencia un aumento en la precisión al determinar el tiempo de relajación asociado a  $\lambda$ . Para los experimentos 2 y 3 se hizo el mismo análisis corroborándose la mejora en el cálculo del coeficiente  $\lambda$  como se muestra en la tabla 1.

TABLA 1

Pendiente	Sin sustracción $ \lambda $	Con sustracción $ \lambda' $
<b>Experimento 1</b>		
$\lambda_1$	$6.0526 \times 10^{-7}$	$7.8947 \times 10^{-7}$
$\lambda_2$	$1.3157 \times 10^{-7}$	$1.5789 \times 10^{-7}$
<b>Experimento 2</b>		
$\lambda_1$	$5.4166 \times 10^{-7}$	$5.8333 \times 10^{-7}$
$\lambda_2$	$3.5714 \times 10^{-8}$	$4.2857 \times 10^{-8}$
<b>Experimento 3</b>		
$\lambda_1$	$3.3928 \times 10^{-7}$	$3.5714 \times 10^{-7}$
$\lambda_2$	$7.6923 \times 10^{-8}$	$8.8461 \times 10^{-8}$

El cambio en las pendientes de la curva para distintos instantes de tiempo, expresa el tipo de dinámica dominante en las moléculas del polímero al relajarse. Por ejemplo, en la figura 3.5 la pendiente  $\lambda_1$  nos indica que para el intervalo de tiempo correspondiente, el relajamiento de las moléculas se caracteriza por una disminución rápida de la anisotropía y por tanto un cambio brusco en su conformación macromolecular. Para un tiempo posterior correspondiente a  $\lambda_2$  la disminución en la anisotropía es más suave y por tanto el retorno de la

molécula a su estado isotrópico se vuelve más lento. Cada uno de los ejemplos anteriores corresponde a una dinámica diferente en las moléculas y por tanto a un tiempo característico de relajamiento particular.

Los resultados presentados en esta sección han permitido comprobar la utilidad de haber tomado en cuenta la contribución de la anisotropía residual de las ventanas, al calcular la anisotropía inducida en el líquido polimérico bajo estudio. Por último la sustracción de la birrefringencia residual de las ventanas de los valores obtenidos para la birrefringencia de la sustancia bajo estudio será implementada también para las otras dos variantes (inicio-parada, doble paso) que tiene el experimento de "anisotropía bicolor inducida por flujos".

REFERENCIAS.

[1] Enrique Geffroy Aguilar; Ph. D. Thesis, California Institute of Technology, Pasadena, Ca. (1989).

[2] G. Michael Schneider, Steven W. Weingart y David M. Perlman; An Introduction to Programming and Problem Solving with Pascal, 2nd. Edition, Wiley (1982).

[3] Pascal 3.2 User`s Guide HP 9000 Series 200/300, 1991.

[4] Germund Dahlquist y Ake Björck; Numerical Methods, Prentice-Hall (1974).

[5] William H. Press, Brian P. Flannery, Saul A. Teukolsky y William T. Vetterling; Numerical Recipes in Pascal, Cambridge University Press (1992).

[6] L. H. Sperling; Introduction to Physical Polymer Science, Wiley (1986).

## CAPÍTULO 4.

### Conclusiones.

## CAPÍTULO 4.

### CONCLUSIONES.

El trabajo presentado ha producido interesantes resultados de carácter general así como de tipo teórico y experimental. También ha generado ideas sobre posibles mejoras que pueden ser aplicadas en el experimento. A continuación se presentan los resultados relevantes de este trabajo.

Como una conclusión de carácter general tenemos que el uso de las matrices de Mueller ha demostrado ser una poderosa herramienta para el estudio del rendimiento de arreglos ópticos experimentales utilizados en la aplicación de técnicas de Elipsometría. El análisis del arreglo óptico utilizado en el experimento nos ha permitido obtener información cuantitativa y cualitativa sobre las limitaciones y posibilidades del sistema experimental. Además, tenemos los siguientes resultados teóricos relevantes:

- El haber encontrado que si se conoce el ángulo de orientación de la anisotropía para cada una de las ventanas y éstas son ajustadas de tal forma que la diferencia entre estos ángulos es de  $\pi/2$  radianes, entonces se puede eliminar la contribución debida a la anisotropía residual de las ventanas de forma directa.



Este resultado, sin duda es una propuesta interesante de utilidad experimental *que debe ser comprobada experimentalmente.*

- El poder reducir las anisotropías de dos ventanas en una sola aún cuando la operación matricial no es conmutativa. Es decir, se puede expresar con una sola matriz la propiedad de anisotropía de las dos ventanas. La anticonmutatividad de las matrices no altera a la primera componente del vector de Stokes que expresa la intensidad total a la salida del sistema óptico.

Experimentalmente tenemos que el haber implantado la sustracción de la birrefringencia residual de las ventanas de la celda de flujos, ha permitido aumentar la precisión del experimento en la determinación de la anisotropía óptica de la muestra bajo estudio, así como mejorar la sensibilidad del experimento. Ahora es posible medir anisotropías ópticas que se encuentran por debajo del umbral de "ruido" antes observado. Además, el análisis con matrices de Mueller también ha permitido plantear otras posibles mejoras al experimento con el objeto de incrementar aún más su resolución. Por ejemplo, como se comentó en la sección 3.3 a pesar de haber sustraído la birrefringencia residual de las ventanas, las gráficas de anisotropía óptica no alcanzan el cero de la birrefringencia en la gráfica. Lo anterior se debe

a que existe una contribución causada por el ruido electrónico de los detectores de luz, lo que provoca que exista un desajuste en el cero de referencia. Este ruido es posible eliminarlo realizando un proceso de calibración , con lo cual el cero de referencia puede ser ajustado *correctamente* computacionalmente.

Por último se proponen otras posibles mejoras tales como son las relacionadas con el incremento del rango dinámico del experimento ya que una de las limitaciones del experimento, es debido a que el análisis realizado para determinar las expresiones que permiten calcular  $\Delta n'$  y  $\chi$  fue hecho considerando que los valores de la retardancia  $\delta_i$  son siempre cercanos a cero. Lo que implica que para valores de retardancia mayores a  $\pi/4$  radianes el uso de estas expresiones no es exacto. Para superar esta deficiencia se propone realizar un análisis del sistema óptico usando matrices de Mueller pero realizando una simplificación en la matriz del medio birrefringente a través de una expansión en series de Taylor para los términos de la retardancia  $\delta_i$  alrededor de  $\pi/4$  y  $\pi/2$  radianes, con el objeto de determinar las expresiones correspondientes a cada caso. Con lo que se estaría en la posibilidad de evaluar la anisotropía de fluidos con microestructura que tienen valores de la retardancia de varias longitudes de onda.

Para finalizar cabe mencionar que el análisis de sistemas ópticos usando matrices de Mueller, será aplicado posteriormente al diseño de nuevos dispositivos experimentales. La ventaja de ello se basa en que nos permitirá determinar la precisión con la que nuevos instrumentos pueden medir la anisotropía de fluidos poliméricos antes del desarrollo del dispositivo experimental. Lo anterior permitirá un ahorro importante en tiempo y esfuerzo, pues se tiene la posibilidad de optimizar al máximo los nuevos diseños experimentales antes de su construcción e implantación en el laboratorio.