

UNIVERSIDAD DE SONORA

"El saber de mis hijos hará mi grandeza"

División de Ciencias Exactas y Naturales Departamento de Física México, Agosto de 2021

PROPIEDADES ÓPTICAS DE COLORANTES LÁSER EN SOLVENTES NEMÁTICOS CON APLICACIÓN DE LÁSERES DE BAJO UMBRAL

Tesis Profesional para obtener el título de Licenciada en Física

Presenta: Annel Cristina Armenta Gamez

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON





Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

Resumen

El presente trabajo versa sobre cristales líquidos dopados con colorante láser. Se trabajó con una mezcla nemática de cristales líquidos 4-pentil-4'-cianobifenilo conocido como 5CB, 4-pentiloxi-4'-cianobifenilo conocido como 5OCB y clorobenceno. Para la preparación de la mezcla quiral se agregó el agente quiral a la mezcla nemática, S-1-Bromo-2-metilbutano. Además, algunas muestras fueron dopadas con Rodamina 6G con la finalidad de mejorar la respuesta óptica. Hemos encontrado potenciales aplicaciones en la construcción de láseres de bajo umbral cuando ciertas concentraciones de colesterol fueron añadidas a la muestra, 50mg/dL y 100mg/dL. Todo el trabajo experimental se llevó a cabo en los laboratorios de la Universidad de Sonora.

Índice general

1.	Cris	stales líquidos			
	1.1.	Clasifi	caciones de los cristales líquidos	8	
		1.1.1.	Geometría molecular	8	
		1.1.2.	Parámetros físicos	9	
	1.2.	.2. Estructura de los cristales líquidos termotrópicos			
		1.2.1.	Cristales líquidos nemáticos	10	
		1.2.2.	Cristales líquidos colestéricos	11	
		1.2.3.	Cristales líquidos esmécticos	12	
2.	Con	ceptos	básicos	14	
	2.1.	Propie	edades ópticas	14	
	2.2.	2. Ley de Malus			
	2.3.	Polarización de los cristales líquidos			
3.	Prop	oiedade	es ópticas de colorantes láser en solventes de cristal líquido	21	
	3.1.	Rodar	nina 6G	21	
	3.2.	DCM		22	
	3.3.	Invest	igaciones previas	23	

		3.3.1.	Emisión láser sin espejo ajustable en elastómeros cristalinos líqui- dos colestéricos	24	
		3.3.2.	Observación de primera mano in situ de láser fino activo. Ajuste mediante la combinación de un gradiente de temperatura y una estructura de celda de cuña CLC	33	
		3.3.3.	Otras formas de obtener emisión láser	43	
		3.3.4.	Diseño experimental para la obtención de emisión láser	46	
4.	Des	arrollo	Experimental	48	
	4.1.	Procedimiento y preparación de las celdas de cristales líquidos con roda- mina 6G			
		4.1.1.	Limpieza de materiales e ITOS	48	
		4.1.2.	Preparación, filtrado y depósito de PVA	49	
		4.1.3.	Preparación del PVA	49	
		4.1.4.	Filtrado del PVA	50	
		4.1.5.	Depósito de PVA	50	
	4.2.	Prepa	ración de las muestras de cristal líquido	51	
	4.3.	Procee	limiento y preparación de los cristales líquidos con rodamina 6G .	51	
		4.3.1.	Depósito del cristal líquido	52	
		4.3.2.	Tallado de los ITOS con PVA	53	
		4.3.3.	Pegado de las placas de ITO	53	
		4.3.4.	Depósito de los cristales líquidos	54	
	4.4.	Desari	collo experimental del arreglo óptico	55	
5.	Rest	ultados	y discusión	58	
	5.1.	Anális	sis de la muestra de Rodamina 6G sin colesterol	60	
	5.2.	Anális	sis de la muestra de Rodamina 6G dopada con 50mg/dl de colesterol	63	

- 0	A /1· · 1 1 ·	1 1 1 .	(C 1 1)	100 / 11 1	1 1 1	11
5.3.	Analisis de la muestra	de Kodamina	bG dopada con	i 100gr/ai ae	2 colesterol	66
				O'		

6.	Conclusiones	69
Bib	liografía	74

Agradecimientos

Quiero agradecer el trabajo de TODAS mis maestras y TODOS mis maestros que tuvieron que ver en mi iniciación en las ciencias exactas. También se mercen un espacio en este capítulo, mis amigos y compañeros que me apoyaron durante mi carrera: Luis Humberto T., José Pablo M. y Ángel B., por estar siempre apoyandome. Gracias por dejarme conocerlos y hacerlos parte de mi historia de vida. A mis padres y hermanas que me apoyaron.

Especialmente agradezco a la Dra. Judith Tánori, al Dr. Adalberto Corella, Dr. Humberto Acuña, Dr. Josué Juárez, Dra. Margarita Franco, M.C. Rocío Gómez, M.C. Olga Arias y al Dr. Rodrigo Rosas, muchas gracias a todos por hacer posible este proyecto. También quiero agradecer todo el apoyo y enseñanza de la Dra. Paola Ma. Mercedes Castro Garay, quien estuvo apoyándome durante mi formación. Al Dr. Armando Ayala quien siempre estuvo al pendiente y apoyando.

Y, muy especialmente, agradezco el apoyo económico otorgado por **CONACYT** a través del proyecto **CB-2015 258366** bajo la responsabilidad del **Dr. Rodrigo Arturo Rosas Burgos**.

Introducción

La mayoría de los materiales sólidos dan lugar a líquidos isótropos directamente al fundirse. Sin embargo, en algunos casos, se forman una o más fases intermedias, denominadas mesofases, donde el material tiene una estructura ordenada y al mismo tiempo tiene propiedades de un líquido. Los compuestos que tienen esta característica se denominan cristales líquidos (o mesógenos).

El comportamiento de un compuesto como cristal líquido fue descrito por primera vez por Reinitzer a finales del siglo XIX. Se puede decir que se trata de un fenómeno supramolecular que se basa en la existencia de interacciones débiles entre las moléculas del tipo dipolo-dipolo o fuerzas de dispersión; son enlaces químicos no covalentes e interracionan mediante la fuerza de coulumb. Para que estas interacciones sean suficientemente importantes, generalmente es necesario que las moléculas tengan formas anisótropas, lo que da lugar a un empaquetamiento eficaz. De este modo, estas interacciones son suficientemente fuertes para mantener las asociaciones entre moléculas en una orientación preferente, sin pérdida de libertad para moverse, teniendo en cuenta que no se encuentran unidas por enlaces covalentes. Los complejos con comportamiento de cristal líquido suelen ser típicamente moléculas grandes y alargadas. Esta forma alargada hace que las moléculas se coloquen paralelamente, pero al mismo tiempo, con la libertad de poder desplazarse las unas respecto a las otras a lo largo de sus ejes.

Los cristales líquidos son anisótropos dada su ordenación. Los materiales anisótropos tienen propiedades que dependen de la dirección en que se miden. La viscosidad de estos compuestos es menor en la dirección paralela a las moléculas. Estas moléculas grandes y alargadas necesitan menos energía para deslizarse unas respecto a las otras a lo largo de sus ejes que para moverse lateralmente.

Los materiales isótropos son materiales cuyas propiedades no dependen de la dirección en que se miden. Por ejemplo, los líquidos normales son isótropos: sus viscosidades son las mismas en cualquier dirección. Los cristales líquidos se convierten en líquidos isótropos cuando se calientan por encima de una temperatura característica, ya que entonces las moléculas tienen la suficiente energía para superar las atracciones que restringen su movimiento.

La quiralidad es una propiedad geométrica, asociada a las moléculas que no son simétricas respecto a un plano de reflexión, es decir, la molécula no es igual a su imagen en un plano espejo. Con ello, a la molécula se le puede asociar una lateralidad derecha o izquierda.

En 1848, Louis Pasteur observó la separación de ácidos tartáricos y partáricos en la sedimentación de vino fermentado, siendo la propiedad de quiralidad de las moléculas lo que los distingue. Sin embargo, en 1893 Lord Kevin definió con precisión que era la quiralidad.

Los cristales líquidos nemáticos colestéricos son un ejemplo de moléculas quirales, estos cristales están formados por moléculas rígidas anisotrópicas constituidas por anillos de benzeno, las cuales se alinean en cierta dirección promedio por capas. El eje óptico es la dirección de las capas, la cual va girando uniformemente de tal forma que los ejes Íargos de las moléculas trazan hélices cuyo eje es perpendicular a las capas. Un defecto se presenta cuando la periodicidad de una estructura quiral se rompe abruptamente.

Los cristales líquidos tienen un amplio rango de aplicación en dispositivos ópticos tales como las pantallas LCD. A pesar de que su uso presenta algunas desventajas, por ejemplo, una que está relacionada con la radiación del cristal líquido en la pantalla, la cual no resulta uniforme en todos los ángulos de visión del espectador. Otra desventaja de utilizar las pantallas LCD es su lenta respuesta, lo cual disminuye la calidad de la imagen en movimiento, por ello, en este trabajo se ha decidido utilizar un cristal líquido colestérico biaxial.

El objetivo de este trabajo es analizar una muestra de cristal líquido nemático biaxial dopado con un agente quiral y un colorante láser con potencial aplicación de construcción de láseres de bajo umbral.

En el análisis de las muestras de este trabajo hemos encontrado emisión láser en la esquina de la banda de mayor energía con las muestras dopadas con colorante láser y una concentración de colesterol de 50mg/dL y 100mg/dl en polarizadores cruzados y paralelos, en diferentes ángulos de visión.

La característica más importante y estudiada en este trabajo es en aplicación de láseres de bajo umbral, ya que estos pueden tener uso en el área de medicina, biofísica y nanotecnología, que permiten el estudio de objetos del orden de nanómetros. Además, son potencialmente útiles como componentes para biosensores en reacciones enzimáticas, reacciones inmunes de anticuerpos y antígenos, hibridazación del ADN y biomarcadores de cáncer de ovario y de mama. Un biosensor se define como un dispositivo que mide parámetros biológicos, por ejemplo, la presencia de analitos. Los analitos típicos de sensores son de glucosa o insulina, que son principalmente utilizados para el control de la diabetes. Los cristales líquidos se utilizan en los biosensores siendo depositados sobre sustratos químicos, ya que opticamente los cristales líquidos son capaces de detectar la presencia de cantidades microscópicas de ciertas moléculas biológicas unidas a las superficies.

Los cristales líquidos colestéricos también poseen la propiedad de reversibilidad de la banda de transmitancia, la cual puede ser aplicada en memorias ópticas.

En el capítulo 1 se estudiarán los conceptos básicos de cristales líquidos, los diferente tipos, sus propiedades y su clasificación.

En el capítulo 2 se estudiarán los conceptos básicos de la absorción, polarización, emisión espontánea y estimulada, involucradas en la construcción de láseres.

El capítulo 3 versa sobre propiedades ópticas de colorantes láseres y algunas investigaciones previas de los cristales líquidos en la aplicación de láseres de bajo umbral.

El capítulo 4 explica en procedimiento y la preparación de las muestras de cristales líquidos dopados con Rodamina 6G y colesterol.

El capítulo 5 versa sobre el arreglo óptico útilizado para hacer las mediciones pertinentes.

En el capítulo 6 se explican y analizan los resultados obtenidos.

En el capítulo 7 se muestran las conclusiones de este trabajo.

Lista de símbolos

En esta sección se incluyen todas las abreviaturas y siglas utilizadas para facilitar la comprensión del presente trabajo

Abreviaturas

Siglas	Término	Inglés
5CB	4-pentil-4'-cianobifenilo	4 - Cyano - 4 - pentylbiphenyl
50CB	4-pentiloxi-4'-cianobifenilo	4' - (Pentyloxy)-4 - biphenyl- carbonitrile
BR – P y	(E)-1-decil-4-[(4-decylox-Yfenil)diazenil] bromuro de piridinio	(E)-1-decyl-4-[(4-decylox- yphenyl) diazenyl] pyridinium bromide
ITO	Óxido de Indio y Estaño	Indium-tin-Oxide
MBBA	N-(4-metoxibencilideno)-4-butilanilina	N-(4-Methoxybenzylidene)-4- butylaniline
PVA	Acetato de Polivinilo	Polyvinyl alcohol

1 | Cristales líquidos

Los cristales líquidos (LC) son materiales que presentan al menos una fase intermedia entre la líquida isótropa y la sólida cristalina. Fueron descubiertos en 1888 por el botánico austriaco Friedrich Reinitzer, quien encontró una sustancia que parecía tener dos puntos de fusión. Un año más tarde, el cristalógrafo Otto Lehmann solventó el problema con la descripción de un nuevo estado de la materia. Además de las fases sólida y líquida, los cristales líquidos exhiben fases intermedias donde fluyen como líquidos, pero poseen algunas propiedades físicas características de los cristales (ver Figura 1.1). Las diversas fases entre los estados sólido-líquidos son llamadas mesofases.

A grandes rasgos podemos describir los cristales líquidos como una mesofase; esta mesofase tiene en común con los sólidos que sus moléculas tienden a orientarse respecto a cierta dirección, lo que se conoce como orden orientacional, sin embargo, las moléculas en los cristales líquidos no se encuentran fijas en una posición (orden posicional), sino que al igual que en los líquidos, las moléculas tienen cierta libertad para moverse a través del medio. Los LC se caracterizan por la combinación de un ordenamiento parcial, que conduce a propiedades físicas anisotrópicas; y fluidez, que permite el control de la alineación molecular mediante estímulos externos, como campos magnéticos y eléctricos [1].



Figura 1.1: Representación esquemática del comportamiento de las moléculas en diferentes fases.

Existen cristales con orden posicional y orden orientacional. Este último sólo es posible si las moléculas poseen una forma geométrica orientable en el espacio (p.e., forma elipsoidal):



Figura 1.2: Representación esquemática del orden posicional cúbico con moléculas esféricas.



Figura 1.3: Representación esquemática del orden posicional y orientacional cúbico con moléculas helipsoidales.

Es posible generar distintas mesofases entre los estados sólido y líquido modificando parcialmente los dos tipos de orden mencionado (posicional y orientacional), en función de sus propiedades físicas como la temperatura o la concentración.

1.1. Clasificaciones de los cristales líquidos

Es posible clasificar los cristales líquidos de acuerdo con diferentes parámetros tales como:

1.1.1. Geometría molecular

- Calamíticos
- Discóticos

Los cuales son cristales líquidos formados por moléculas con forma de varilla y con

forma de disco, respectivamente [2].



Figura 1.4: Representación esquemática de A) un cristal líquido calamítico y B) un cristal líquido discótico.

1.1.2. Parámetros físicos

- Termotrópicos
- Liotrópicos
- Poliméricos

Las variables de control para los parámetros físicos en cristales líquidos más destacadas son la temperatura, la flexibilidad y la concentración, respectivamente.

1.2. Estructura de los cristales líquidos termotrópicos

1.2.1. Cristales líquidos nemáticos

En los nemáticos las moléculas en forma de barra se alinean respecto a una dirección preferencial, es decir guardan cierto orden. Las moléculas tienden a permanecer, en promedio, paralelas a un eje en común, llamado eje óptico o eje director, y está representado por el vector unitario \hat{n} . Esto se refleja en todas las propiedades tensoras macroscópicas: por ejemplo, ópticamente, un nemático es un medio uniaxial con el eje óptico a lo largo de \hat{n} . La diferencia entre los índices de refracción medidos con polarizaciones paralelas o normales a \hat{n} es bastante grande: típicamente 0.2 para el cristal líquido Para-azoxianisol (PAA). La dirección de \hat{n} es arbitraria en el espacio; en la práctica es impuesta por fuerzas menores (tal como el efecto de anclaje de las paredes del recipiente). Los estados de dirección que corresponden a \hat{n} y $-\hat{n}$ son indistinguibles, es decir incluso si las moléculas individuales poseen dipolos permanentes (como sucede en la mayoría de las moléculas de cristal líquido), las moléculas están organizadas colectivamente de tal manera que el momento dipolar neto es sumamente pequeño: es decir, existe igual cantidad de dipolos orientados en una u otra posición en la colección de moléculas representadas por \hat{n} .

Entre otras de las características que poseen está que los centros de gravedad de las moléculas no tienen un orden de largo alcance. Las correlaciones en las posiciones entre los centros de gravedad de las moléculas vecinas son similares a las existentes en un líquido convencional. De hecho, los nemáticos fluyen como líquidos. Para un nemático típico tal como PAA las viscosidades son del orden 0.1 poise lo que equivale a 0.01 $Pa \cdot s$ (Pascales por segundo). Además, las fases nemáticas se producen solo con materiales que tienen simetría de reflexión, por lo que cada molécula constituyente debe ser idéntica a su imagen en el espejo; es decir no distinguen entre derecha e izquierda [3].



Figura 1.5: Representación esquemática de moléculas de cristal líquido nemático.

1.2.2. Cristales líquidos colestéricos

Al disolver una molécula quiral en un líquido nemático encontramos que su estructura sufre una distorsión helicoidal. La misma distorsión también se encuentra con ésteres de colesterol puro, llamándose así la fase helicoidal colestérica.

Los colestéricos son una forma distorsionada de la fase nemática, localmente son muy parecidos a esta última, tienen el mismo grado de orden posicional, sin embargo son muy distintos en cuanto a orden orientacional. Los cristales colestéricos presentan estructuras con simetría helicoidal, el vector director \hat{n} no es constante en el espacio sino que va girando a lo largo de un eje perpendicular a la orientación de \hat{n} . Si suponemos que z es es el eje de rotación, el vector director tendrá la siguiente estructura,

$$n_x = \cos(qz + \nu) \tag{1.1}$$

$$n_y = sin(qz + \nu)$$

$$n_{z} = 0$$

Donde *q* es un parámetro característico del cristal líquido con dimensiones de ángulo sobre longitud, cuyo signo define si la hélice es derecha o izquierda, y el valor de v es una fase que depende de las condiciones de frontera; los cristales líquidos colestéricos tienen una estructura periódica respecto al eje de rotación; debido a que *n* y -n son indistiguible, el período espacial *l* es igual a

$$l = \frac{p}{2} = \frac{\pi}{|q|}.$$
 (1.2)

Donde *P* es el tono ("pitch") de la hélice, es decir, la distancia a lo largo del eje que corresponde a un giro angular completo de 2π radianes del vector director.

1.2.3. Cristales líquidos esmécticos

En contraste con los nemáticos, que son la fase más desordenada de los cristales líquidos, los esmécticos constituyen la fase más ordenada. Tienden a organizarse en capas planas paralelas entre sí, pero con sus ejes moleculares perpendiculares a estos planos y paralelos entre sí en el caso de esméticos A, y con un pequeño ángulo de inclinación con respecto a la normal de las placas planas en el caso de esméticos C, como se muestra en la Figura 1.6 [2].



Figura 1.6: Representación esquemática de moléculas de cristal líquido esmético.

2 Conceptos básicos

En este capítulo se mencionan trabajos previos acerca de las propiedades ópticas, tales como la absorción y la fluorescencia de cristales líquidos dopados con colorante láser. En algunos tipos de cristales inclusive se puede encontrar emisión espontánea y emisión estimulada. Todas estas propiedades están relacionadas con la interacción de los campos electromagnéticos con la materia.

2.1. Propiedades ópticas

Recordemos que todos los materiales, inclusive a nivel molecular y atómico, poseen una frecuencia natural de oscilación ω_0 . Cuando el material es iluminado con una fuente de luz que posee una frecuencia de oscilación del campo electromagnético ω igual a la frecuencia de resonancia o frecuencia natural de oscilación ω_0 , la energía que contiene un fotón de la onda electromagnética, hv, golpea a un electrón del material y lo lleva a un nivel de mayor energía. El tiempo que tarda el electrón en permanecer en su estado excitado o estado de mayor energía antes de regresar a su estado base y emitir un fotón es alrededor de 10 ns. Este fenómeno ocurre en materiales con densidades menores a 10^2 pascales y es llamado emisión espontánea.

En caso de que el electrón no regrese a su estado base de energía, es decir, que el electrón regrese a un estado intermedio de energía y lo realice en un tiempo apro-

ximado de 10^{-7} segundos, el fenómeno es conocido como fluorescencia. Más aún, en un medio inmerso de radiación electromagnética, es posible para un fotón interactuar con un átomo que todavía se encuentre en un estado de mayor de energía. En este caso, un nuevo fotón será emitido para arrojar el exceso de energía del átomo. A este fenómeno se le conoce como emisión estimulada y es el principio de la fabricación de láseres. En este caso un gran porcentaje de átomos se encuentran en un estado de energía mayor dejando el estado base de energía vacío, a este fenómeno se le conoce como inversión de la población. Un solo fotón incidente de frecuencia apropiada debería producir una avalancha de fotonones estimulados todos en fase generando una onda que debería permanecer mediante la inversión de la población inhibiendo procesos competitivos como la dispersión. En efecto, la energía eléctrica, óptica, química, etc., debería ser bombeada a través del medio activo apoyada por la inversión de la población (el estado base está vacío) y una haz de luz deberá ser extraído. En un láser el medio inmerso de radiación electromagnética es un resonador óptico donde la luz rebota o es bombeada continuamente de un espejo a otro espejo semintransparente, los átomos de mayor energía son el medio activo que puede ser un gas de He-Ne, la luz emitida se transmite por el espejo semitransparente, la luz emitida es polarizada, está en fase y sale en una sola dirección [4].

Para describir el fenómeno de absorción consideramos un material con densidades mayores o iguales a 10^2 pascales (sólido o líquido) iluminado con una fuente de luz con frecuencias de oscilación de ondas electromagnéticas cercanas a su frecuencia de resonancia. Al igual que en los materiales menos densos, la energía que continene un fotón de la onda electromagnética golpea a los electrones del material, pero a diferencia de los materiales menos densos, esta energía es rápidamente transferida vía colisiones a energía térmica, antes de que un fotón sea emitido. El fenómeno de absorción ocurre en materiales anfitriones dopados con colorantes láser conocidos como *guest-host* por sus siglas en inglés. Este utiliza el hecho de que los coeficientes de absorción del disolvente son diferentes para campos ópticos polarizados paralelos o perpendiculares al eje óptico de las moléculas del colorante, en este caso el colorante es llamado colorante dicroico [4].

En algunos cristales, las ondas linealmente polarizadas que vibran en las dos direcciones preferenciales, no sólo viajan con velocidades diferentes, sino que también son absorbidas de diferente manera, en otras palabras, los materiales tienen diferentes grados de absorción para diferentes planos de incidencia de la luz. A este fenómeno se le conoce como dicroísmo. La luz natural que atraviesa una placa de material dicroico se polariza parcialmente. Si los coeficientes de absorción del cristal para las dos ondas son suficientemente distintos, y eligiendo apropiadamente el espesor de la placa, la luz transmitida puede ser casi totalmente polarizada.

La turmalina es un tipo de silicato de boro, ejemplo de mineral muy conocido de material dicroico. Un cristal de turmalina tiene un único eje óptico y cualquier vector de campo eléctrico que sea perpendicular al eje es fuertemente absorbido. Sin embargo, su uso como filtro de polarización tiene dos limitaciones:

- 1. Los cristales turmalina solo pueden obtenerse en muestras relativamente pequeñas.
- 2. La absorción en la turmalina no es despreciable, aun para las ondas que vibran en la dirección del eje de transmisión, y depende fuertemente de la longitud de onda. En consecuencia, la luz transmitida por un cristal de turmalina tiene una tonalidad azul-verdoso.

El cristal sintético de sulfato de iodoquina o «nerapalita» es una sustancia dicroica que transmite, en poca absorción, luz polarizada de todas las longitudes de onda del espectro visible. Sin embargo, los cristales son mecánicamente inestables y por eso prácticamente no se usan como filtros de polarización. Otro ejemplo de materíal dicroico son las láminas polarizadas fabricadas por Polaroid Corporation en este caso, si los ejes de transmisión de los polarizadores ideales son perpendiculares, no se transmite luz y, por tanto, son polarizadores efectivos. La luz transmitida con otros ángulos sigue la ley de Malus.

2.2. Ley de Malus

Antes de continuar debemos aclarar una cuestión: ¿Cómo podemos determinar experimentalmente si un dispositivo es o no en realidad un polarizador lineal? Por definición, si la luz natural es incidente en un polarizador lineal ideal, se transmitirá solamente la luz en un estado \mathcal{P} que tendrá orientación paralela a la dirección específica (eje de transmisión) del polarizador. Sólo la componente del campo óptico paralela al eje de transmisión pasará a través del sistema sin que quedar afectada. Si el polarizador se gira al rededor del eje Z, la lectura en el detector permanecerá sin cambios debido a la simetría completa de la luz no polarizada [5].

Ahora supongamos que introducimos un segundo polarizador o analizador, cuyo eje de transmisión es vertical. Si la amplitud del campo eléctrico transversal emitido por el polarizador es E_0 solamente su componente $E_0Cos\theta$ paralela al eje de transmisión del analizador, pasará al detector (suponiendo que no hay absorción) y considerando la ecuación:

$$I \equiv \langle S \rangle_T = \frac{c\epsilon_0}{2} E_0^2 \tag{2.1}$$

Donde *I* es la irradiancia, *c* la velocidad de la luz, e_0 es la permitividad de vacío, E_0 es el campo eléctrico, $\langle S \rangle_T$ es el valor promedio en un intervalo de tiempo de la magnitud de vector de Poynting, lo cual nos indica que la irradiancia es proporcional al cuadrado de la amplitud del campo eléctrico. De acuerdo con la ecuación anterior, la irradiacia que llega al detector está dada entonces por:

$$I(\theta) = \frac{c\epsilon_0}{2} E_0^2 Cos^2 \theta \tag{2.2}$$

La irradiancia máxima, $I(0) = c\epsilon_0 E_0^2/2$ ocurre cuando el ángulo θ entre los ejes de transmisión del analizador y el polarizador es cero. Por lo tanto, podemos reescribir la ecuación, como:

$$I(\theta) = I(0)Cos^2\theta \tag{2.3}$$

2.3. Polarización de los cristales líquidos

La luz está compuesta por el campo eléctrico \vec{E} y magnético \vec{H} . Que vibran en un plano ortogonal a la dirección de propagación. La polarización electromagnética es un fenómeno que puede producirse en las ondas de luz, en el cual el campo eléctrico puede ser orientado sólo en un plano determinado, la dirección que toma el campo eléctrico es la polarización de la onda de luz. Cuando la dirección del campo eléctrico es constante decimos que la luz se encuentra linealmente polarizada en esa dirección. Para cierto desfase $\frac{\pi}{2}$ o cualquier valor aumentado o disminuido en múltiplos de $\frac{\pi}{2}$ y misma amplitud, tendríamos una polarización circular. Si contamos con dos ondas linealmente polarizadas, vibrando ortogonalmente una respecto a la otra, con amplitud diferente, y una diferencia de fase diferente de 0, o múltiplos de $\frac{\pi}{2}$ tendríamos una onda electromagnética con polarización elíptica [6].

La polarización circular y elíptica puede ser descrita a partir de la superposición de dos estados de polarización ortogonales, considerándolos entonces dos estados de polarización lineales, tenemos E_x y E_y :

$$E_x = aCos(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t + \delta_1) \tag{2.4}$$

$$E_y = bSin(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t + \delta_2) \tag{2.5}$$

Donde *a* y *b* son las amplitudes de los campos, \vec{k} es el vector de propagación del campo electromagnético, ω es la velocidad angular, \vec{x} es la posición, t es el tiempo. La fase tiene la forma de $\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t$ donde la adición de δ_1 y δ_2 es el desfase. Considerando la descripción matemática de la polarización de la luz, tanto la luz lineal como la circular, se pueden considerar como casos específicos de la polarización elíptica. Para esto, partiendo de las ecuaciones (2.4) y (2.5) considerando el caso elíptico y haciendo operaciones matemáticas obtenemos la ecuación de la elipse:

$$\left(\frac{E_x}{a}\right)^2 + \left(\frac{E_y}{b}\right)^2 - 2\frac{E_x}{a}\frac{E_y}{b}Cos\delta = Sin^2\delta$$
(2.6)

Donde $\delta = \delta_2 - \delta_1$. Para el caso de la polarización circular, se considera amplitudes iguales (a = b) y diferencia de fase de múltiplos de $\frac{\pi}{2}$, por lo tanto, la ecuación (2.6) se reduce a la ecuación de un círculo:

$$E_x^2 + E_y^2 = a^2 (2.7)$$

Si la diferencia de fase de nuestros estados ortogonales de polarización es igual a un múltiplo de π ($\delta = m\pi \text{ con } m = 0, \pm 1, \pm 2, ...$), la ecuación (2.6) se reduce a la ecuación de la recta:

$$E_y = (-1)^m \frac{a}{b} E_x$$
 (2.8)

En general, la propagación de la luz en un cristal líquido es elíptica, sin embargo, se pueden considerar casos en los cuales se degenera a polarización lineal o polarización circular.

Cuando la luz no polarizada incide en un cristal líquido colestérico, los modos de propagación de la luz son polarizados dentro del cristal. Se pueden considar tres casos distintos relacionados con la magnitud del período espacial (o, equivalentemente, con p) y la longitud de onda de la luz λ

i) Caso 1: $p >> \lambda$. Los modos polarizados siguen la torsión y el cristal líquido colestérico se comporta como una guía de onda. En este caso, los modos polarizados colapsan a luz linealmente polarizada. Al disolver un colorante láser con un gran período espacial, sucede que se absorbe solamente uno de los modos polarizados.

ii) Caso 2: $pn_o < \lambda < pn_e$. Difracción de Bragg. La polarización ortogonal preferente es reflejada en ciertos intervalos de longitudes de onda y es transmitida en las mismas longitudes de onda. Este fenómeno es conocido como reflexión selectiva, la cual se mantiene al disolver un porcentaje pequeño de colorante láser, en este caso, la polarización es circular.

iii) Caso 3: $p > \lambda$. Los modos de propagación tienen una componente paralela al vector director. En este sistema, la luz viaja perpendicular y paralela a la hélice del cristal líquido colestérico. Los modos normales de propagación de la luz que viaja paralela a la hélice colestérica son polarizados elípticamente. El eje mayor de la elipse en un modo de propagación y el eje menor de la elipse en el otro modo, son paralelos al vector director. Al introducir un colorante láser, dichas componentes son atenuadas de modo que su magnitud determinará la excentricidad de la propagación.

3 Propiedades ópticas de colorantes láser en solventes de cristal líqui do

Como ya hemos mencionado en capítulos anteriores, los cristales líquidos responden a estímulos externos, tales como: la temperatura, la luz, el campo eléctrico y deformaciones elásticas. En este capítulo mostramos diferentes investigaciones relacionadas con las propiedades de los cristales líquidos.

3.1. Rodamina 6G

La rodamina 6G (R6G) es una molécula que no contiene metales, es ecológica y posiblemente sea el colorante orgánico más utilizado. Además, tiene un alto rendimiento cuántico de fluorescencia y, a pesar de su afinidad hidrófoba, es soluble en agua. Debido a estos atributos, R6G encuentra su aplicación en muchas áreas, incluida la formación de imágenes de objetos celulares y poliméricos, estudios biofotónicos y aplicaciones de tinción láser. Las moléculas de R6G también se pueden aplicar como fotocatalizadores en las reacciones de polimerización debido a su actividad de transferencia de electrones fotoinducida (PET). Sin embargo, en estas aplicaciones fotoquímicas, la R6G a menudo está plagado de problemas de fotoblanqueo y autoapagada que limitan su rango de aplicaciones.

La rodamina 6G, es un colorante típico para las sondas de fluorescencia, tiene una absorción alrededor de la región de 500 a 550 nm, con el máximo a 530 nm. Por otro lado, la región de fluorescencia de la rodamina 6G es de 550 a 590 nm, con el máximo en 565 nm.

El espectro de absorción de la Rodamina 6G en el cristal líquido MBBA en su fase nemática muestra dos máximos de intensidad en la longitud de onda de 505 y 540 nm, respectivamente. También se han encontrado dos máximos de intensidad en el espectro de absorción de la rodamina 6G en el cristal líquido E8 en 503 y 535 nm, respectivamente.



Figura 3.1: Estructura molecular de Rodamina 6G

3.2. DCM

El colorante láser 4-(Dicianometileno)-2-metil-6-(p-dimetilaminostiril)-4H-pirano, mejor conocido como DCM, o colorante rojo, es una molécula receptor-donante de electrones que se caracteriza por su ventaja de ser un colorante ampliamente ajustable y eficiente. Exhibe propiedades fotofísicas muy importantes tales como altos coeficientes de absorción y emisión espectral, los que proporcionan una manera directa de estudiar los detalles de la naturaleza electrónica en el fotoproceso primario que son operacionales en un colorante fluorescente tal como lo es el DCM. El DCM es de los colorantes comúnmente utilizados como emisor en los diodos orgánicos de emisión de luz, también conocidos como OLED (organic light-emitting diode). Uno de los temas actualmente de interés para las investigaciones de los OLEDs es la realización de operación estable de emisores rojos de alta eficiencia. La emisión y la eficiencia de emisión son dependientes del dopaje de concentración del DCM [7].



Figura 3.2: Estructura molecular de DCM

3.3. Investigaciones previas

Aprovechando la propiedad de reflexión selectiva de los cristales líquidos colestéricos se ha conseguido sintonización de la emisión láser en un rango extenso de longitud de onda. Este resultado fue reportado por primera vez en 1980 cuando un colorante láser fue añadido a un cristal líquido colestérico. Los cristales líquidos tienen una estructura periódica helicoidal que se origina al combinar un cristal líquido nemático con un material quiral. El tamaño del período espacial de la estructura helicoidal, *p*, está determinado por la concentración relativa del material quiral, respecto a la concentración del cristal líquido nemático. El ancho de la brecha óptica de la propiedad de reflexión selectiva del cristal líquido colestérico está dado por el valor del período espacial multiplicado por la birrefringencia de dicho cristal Δn , $\Delta \lambda = p \Delta n$ donde:

$$n = \sqrt{\frac{n_{\parallel}^2 + n_{\perp}^2}{2}} \tag{3.1}$$

3.3.1. Emisión láser sin espejo ajustable en elastómeros cristalinos líquidos colestéricos

Como se ha mencionado anteriormente, los cristales líquidos colestéricos son nemáticos quirales, donde la destreza de las moléculas constituyentes hace que la orientación del vector director del nemático local varíe en el espacio. En la estructura colestérica helicoidal, el vector director es perpendicular al eje de la hélice y su orientación varía linealmente con la posición a lo largo del eje de la hélice. Como se mencionó anteriormente, el período espacial de la estructura corresponde a la mitad del "pitchz está determinado por la concentración y el poder de torsión helicoidal de los constituyentes quirales como se muestra en la Figura 3.3.

Como consecuencia de la periodicidad de la estructura colestérica helicoidal y la birrefringencia del cristal líquido, para un rango de longitudes de onda, la propagación de la luz a lo largo del eje de la hélice está prohibida para uno de los modos normales. Dado que la propagación está prohibida, la luz incidente con una longitud de onda en esta banda y con la misma helicidad que la colestérica se refleja fuertemente mientras que la otra se transmite como se muestra en la Figura 3.4a. Los bordes de esta banda de reflexión tienen longitudes de onda que son iguales a los índices de refracción multiplicados por el "pitch"[8].



Figura 3.3: Representación esquemática de un cristal líquido colestérico, donde \hat{n} es el vector director.

Debido a la existencia de la banda de reflexión selectiva, los cristales líquidos colestéricos son materiales de banda prohibida fotónicas en una dimensión. La estructura de la banda prohibida de los cristales líquidos colestéricos permite la posibilidad de un láser sin espejos externos que suelen formar una cavidad. Cuando se disuelve un colorante fluorescente en el hospedador colestérico de modo que el pico de la emisión fluorescente del colorante se encuentra en la banda de reflexión selectiva del colestérico, se prohíbe la propagación de un modo normal de la luz emitida. Como consecuencia, a intensidades de bombeo bajas, el espectro de fluorescencia del colorante láser se modifica, mostrando la supresión de la emisión en la banda de reflexión y una emisión mejorada cerca de la esquina de la banda. A medida que aumenta la intensidad del bombeo del láser pulsado, el ancho de línea de la fluorescencia se hace más estrecha y se puede encontrar una emisión láser de bajo umbral como se muestra en las Figuras 3.4b y 3.4c.



Figura 3.4: a) Espectros de transmisión y reflexión de la muestra. b) Espectros de fluorescencia, obteniéndose en la fase isotópica y en la colestérica. En la fase isotrópica, el espectro de fluorescencia es muy amplio y sin características llamativas. Las características de emisión son drásticamente diferentes en la fase colestérica. La emisión aumenta fuertemente en el borde de la longitud de onda larga de la banda de reflexión: para la longitud de onda en esta región, ambos parámetros importantes que gobiernan la fluorescencia. c) La emisión de láser tiene lugar en la resonancia ubicada en un borde de longitud de onda larga de su banda de reflexión.

En 1991, aparecieron los primeros cristales líquidos llamados elastómeros colestéricos monocristalinos (LSCE colestéricos) con una orientación espontánea y uniforme de la estructura helicoidal. El aspecto más interesante de estos sistemas es que las estructuras helicoidalrd pueden ser modificadas por campos mecánicos externos y que estos materiales no necesitan ningún soporte mecánico para una orientación estable de la estructura helicoidal en comparación con los cristales líquidos de baja masa molar.

CAPÍTULO 3. Propiedades ópticas de colorantes láser en solventes de cristal líquido

El aspecto más importante para el láser sintonizable es identificar si una deformación mecánica del LSCE colestérico provoca un desplazamiento de la banda de reflexión y, en consecuencia, un desplazamiento de la longitud de onda de la emisión láser. En los elastómeros nemáticos se espera un fuerte acoplamiento entre el campo de deformación mecánica y el orden de orientación. En el caso de elastómeros colestéricos con una conformación global de cadena achatada, una deformación uniaxial perpendicular al eje de la hélice provocará una reorientación del director. Sólo una extensión biaxial perpendicular o una compresión uniaxial paralela al eje de la hélice deja la estructura helicoidal sin cambios. Para determinar si esta deformación cambia directamente el tono colestérico afín con el cambio macroscópico de la dimensión de la red paralela al eje de la hélice, se realizaron experimentos de extensión biaxial como se muestra en la Figura 3.5.



Figura 3.5: Aspecto de la muestra de LSCE colestérica bajo iluminación de luz blanca en función de la tensión mecánica. El diámetro de la gran cámara circular de muestras es de 3.5 cm; el espesor de la muestra no filtrada es de 0.25 mm.

La representación gráfica del experimento del cambio de color por deformaciones mecánicas está representada en la Figura 3.6. La línea continua representa la banda de transmitancia del cristal líquido elastómero colestérico donde se observa que se recorre hacia la izquierda a medida que se le aplica un esfuerzo mecánico. La línea continua representa la lateralidad transmitida a través del cristal líquido colestérico, es decir, luz circularmente polarizada izquierda, mientras que la línea punteada representa la lateralidad de la luz que es reflejada, es decir, luz circularmente polarizada derecha.



Figura 3.6: Evolución de la transmitancia de la luz circularmente polarizada izquierda (curvas continuas) y la luz circularmente polarizada derecha (curvas discontinuas) de la película de elastómero CLC al aumentar la deformación biaxial (como se indica a la derecha de cada gráfico). Las curvas de transmisión se obtuvieron para la iluminación del centro de la película, donde la muestra sufre una deformación biaxial casi homogénea.


Figura 3.7: Representación gráfica de la transmitancia de la luz circularmente polarizada izquierda cuando el cristal líquido elastómero colestérico sometido a esfuerzos mecánicos. La línea continua representa la luz circularmente polarizada izquierda y se observa que se recorre hacia la izquierda y la línea punteada representa la luz circularmente polarizada derecha

En la Figura 3.7 se puede observar nuevamente el corrimiento hacia la izquierda de la luz circularmente polarizada izquierda cuando se le aplica esfuerzos mecánicos y

la superposición con la banda de fluorescencia representada por la línea punteada. En esta superposición de las bandas se puede encontrar emisión láser como se observa en la Figura 3.4c.

En las Figuras 3.8 y 3.9 se muestran las gráficas donde se observa el espectro de fluorescencia de un colorante láser añadido a la muestra de cristal líquido colestérico. El colorante utilizado en este caso es DCM, donde se obseva un pico de emisión en 590 nm aproximadamente (ver Figura 3.8).

En la Figura 3.9 sintonizan la emisión láser sometiendo el cristal líquido elastómero colestérico a estrés mecánico. Se muestran 3 picos donde se encuentra la emisión láser aproximadamente en 545 nm, 557 nm y 593 nm. En la siguiente sección se explicará un artículo en el cual se realiza sintonización de la emisión láser por temperatura.



Figura 3.8: Espectro de fluorescencia del colorante DCM y la línea láser en una muestra de LSCE dopada con tinte.

CAPÍTULO 3. Propiedades ópticas de colorantes láser en solventes de cristal líquido



Figura 3.9: Emisión láser de la muestra LSCE dopada con DCM

3.3.2. Observación de primera mano in situ de láser fino activo. Ajuste mediante la combinación de un gradiente de temperatura y una estructura de celda de cuña CLC

Los investigadores Jeong et al. utilizaron la observación directa in situ del proceso láser en una matriz de láser de cristal líquido colestérico (CLC) utilizando una cámara CMOS para investigar la sintonización láser discontinua en una celda CLC paralela. Ellos encontraron que de acuerdo con el cambio de tono discontinuo por transferencia de energía térmica, la longitud de onda del láser sufre un cambio inmediato y discontinuo. Además, descubrieron la razón por la que la fase CLC tiene texturas de dominio. Para ello, en su trabajo desarrollaron una matriz de láser sintonizable activa simple formando un gradiente de temperatura espacial a lo largo de una celda CLC en forma de cuña. Con esta estrategia, solo el rango de sintonización del láser de aproximadamente 7 nm a temperatura ambiente se amplía extremadamente en el rango de longitud de onda de 105 nm con una resolución de sintonización de aproximadamente 0.2 nm. Además, no hay efecto de envejecimiento porque la matriz de CLC empleada tiene solo una concentración molecular quiral [9].

Cuando un colorante láser es añadido al cristal líquido colestérico, cerca de la esquina de la banda de reflexión de dicho cristal, aumenta la densidad de estados y la emisión láser es proporcional a dicha densidad de estados.

Por lo tanto, al controlar el período espacial del cristal líquido colestérico, se puede controlar la sintonización de la emisión láser cerca de la esquina de mayor energía en la banda de reflexión selectiva. El control de dicha emisión láser no solamente se puede conseguir por estímulos externos, como ya hemos mencionado anteriormente, sino también al introducir un defecto (es decir, romper la continuidad del material) al añadir un colorante láser y cambiar la concentración del dopante quiral.



Figura 3.10: Diagrama esquemático de un gradiente de tono CLC continuo desarrollado en la celda W por la inclinación de la celda proporcional a un gradiente de temperatura positivo [8].

Más aún, al controlar la temperatura se puede introducir un gradiente en el período espacial de la hélice, con lo que se ha conseguido la sintonización de la emisión láser en toda la región del visible del espectro electromagnético con resolución de 1 nm.

Recientemente, los autores Jeon et al. han preparado dos celdas diferentes de cristal líquido con material quiral y colorante, una con espesor constante y otro con un gradiente en el espesor de la celda que varía de 14.25 μm a 30.5 μm . Ambas celdas son llamadas celda *P* y *W*, respectivamente.

A la celda con un gradiente en el espesor o celda de espesor variable se le ha aplicado un gradiente de máxima temperatura en la parte menos ancha y temperatura mínima en la parte más ancha. A temperatura ambiente se puede observar la "*Gran Jean texture stripes*", llamada así por sus siglas en inglés. Esta textura cambia continuamente de color cuando incrementa la temperatura debido al cambio del período espacial de la muestra.

El propósito de analizar las muestras es grabar la emisión láser monitoreando el cambio del período espacial, respecto a la temperatura. En primer lugar, se localiza un punto fijo de la celda, para que sirva como referencia en la observación. Al mismo tiempo se genera la emisión láser de la muestra en la esquina de la banda.

En los primeros resultados de la muestra con espesor constante se localizó una fase isotrópica a temperatura de $31.7^{\circ}C$, como se puede observar en la Figura 3.11b. La fase colestérica se recupera al disminuir la temperatura aproximadamente $25^{\circ}C$ y se alcanzan a distinguir dos fronteras de diferente período espacial, las fronteras son S y M. Al igual que algunos defectos originados por el colorante láser añadido.

Los valores del período espacial pueden variar desde 1 nm hasta 8 nm dentro de una frontera, ya sea S o M, debido a la temperatura, aa la superficie de alineamiento, al espesor de la celda y a las moléculas quirales.

Al disminuir la temperatura en 2°C, se observó que la frontera M se mueve aproximadamente 80 μ m en un intervalo de tiempo de 2 m y 15 s hacia la mancha blanca que monitorea la emisión láser, y la emisión láser cambia de 651 nm a 659 nm (ver Figuras 3.11c y 3.11d).



Figura 3.11: Imágenes de la cámara CMOS en una posición fija de la celda P y sus espectros de picos de láser y PBG (photonic band gap) por el espectrofotómetro; (a) 31.7 °C, (b) 32.2 °C, (c) 25.4 °C, (d) 23.4 °C, (e) 20.6 °C, (f) 20.5 °C, (g) 20.4 °C y (h) 20.2 °C. Los límites principales (M) y secundarios (S) de los dominios CLC se mueven por transferencia de energía térmica [8].

En la Figura 3.11d, los dos dominios definidos por la frontera M fueron bombeados simultáneamente y un haz de luz láser fue emitido en 659 nm. En este caso, los dos dominios tienen el mismo período espacial y se puede comparar con las gráficas de las Figuras 3.12c y 3.12d, donde la emisión láser fue emitida en la frontera con diferentes períodos espaciales.



Figura 3.12: (a, c, e) Imágenes de cámara CMOS del rayo láser generado en las celdas W que tienen un gradiente de temperatura positivo. (b, d) Sus espectros de picos de láser y PBG por el espectrofotómetro, respectivamente. (e) Yuxtaposiciones de 10 piezas de imágenes de textura CLC para cada posición lateral diferente, con intervalos de 2 mm [8].

En la Figura 3.13a se muestran las líneas láser como función de la temperatura cuando se fija una posición en la celda con espesor constante P. En esta gráfica se pue-

de observar una discontinuidad en la emisión láser aproximadamente en temperaturas entre $18^{\circ}C$ y $20^{\circ}C$. Los autores han desarrollado una nueva estrategia para superar dicha discontinuidad en la sintonización de la emisión láser. Se desarrolló un dispositivo que genera un gradiente de temperatura en la celda de espesor variable W. Ver Figura 3.13c. Nuevamente se puede observar sintonización láser por gradiente de temperatura positivo en la Figura 3.13c.

En la Figura 3.11e, la región limitada por las fronteras S contiene cristales líquido colestérico con dos períodos espaciales distintos correspondientes a la zona A y B. En la Figura 3.11g se puede observar dos conjuntos de emisión láser correspondientes a la zona con período espacial B (624.44 nm, 673 nm) y el otro conjunto correspondiente a la zona con período espacial A (631.11 nm, 681.14 nm).

La discontinuidad en el período espacial de la hélice se debe a la que la velocidad con que se desplaza la frontera S, la cual es mayor a la velocidad con la que se desplaza en la frontera M. Esto es, el cambio en el período espacial depende de las condiciones en la frontera, las cuales permiten contabilizar el número de vueltas que posee la hélice.

Otras fotografías de la emisión láser en un dominio y dos dominios son presentadas en la Figura 3.12a y Figura 3.12c respectivamente. Solamente una emisión láser es generada cuando la muestra es bombeada con luz pulsada láser con 355 nm en un dominio (ver Figura 3.12b). En contraparte, cuando la muestra es bombeada en dos dominios con luz pulsada láser de la misma longitud de onda, 355 nm, se generan dos emisiones láser (Ver Figura 3.12d).

En las Figuras 3.12e1-3.12e10 se muestran una serie de fotografías que muestran los cambios al aplicar un gradiente de temperatura positiva de 15.2°C a 29.3°C respectivamente. Se puede observar un cambio suave de color al aplicar dichos cambios en el gradiente de temperatura positivo.

La diferencia del comportamiento de la emisión láser de la celda con espesor

constante P y la celda con espesor variable W , al cambiar la temperatura, son mostradas en las Figuras 3.13a-3.13b y las Figuras 3.13c-3.13d, respectivamente.

En las gráficas de la Figura 3.13a se puede observar detalladamente la discontinuidad en la emisión láser que presenta la celda con espesor constante P. En cierto rango de longitud de onda la línea de emisión láser no cambia hasta que sorprendentemente se recorre hacia la longitud de onda en el rango del espectro electromagnético de color rojo en un intervalo de 4 nm a 8 nm. Este corrimiento es causado porque cambia en el índice de refracción al disminuir la temperatura, consecuentemente aumenta el parámetro del orden del cristal líquido involucrado. Reiterando, dicha discontinuidad se puede interpretar como una competencia entre la energía térmica y las condiciones de frontera.

La emisión láser generada en la esquina de la banda de baja energía está dada en la longitud de onda $\lambda_{\perp} = n_{\parallel}p$, donde p es pitch de la hélice y n_{\parallel} es el índice de refracción extraordinario, el cual es paralelo al vector director del cristal líquido nemático involucrado en la mezcla (recordemos que la mezcla se realizó con cristal líquido (ZL122293), material quiral (S811), láser dye (DCM y LD5698) y las condiciones de frontera).



Figura 3.13: (a) Líneas láser en función de la temperatura en una posición fija de la celda P. (b) Líneas láser en función de la posición espacial en la celda W a temperatura ambiente. (c) Líneas láser en función de la posición espacial en la celda W con gradiente de temperatura positivo (Visualización 2). (d) Líneas láser en función de la posición espacial en la celda W con gradiente de temperatura negativo [8].

La Figura 3.13b muestra las líneas láser como función de la posición espacial de la celda con espesor variable W a temperatura ambiente.

La Figura 3.13c muestra las líneas láser como función de la misma posición espacial de la Figura 3.13b, en la celda de espesor variable W. Cuando en esta celda se aplica un gradiente de temperatura positivo, se consigue un continuo de sintonización láser de aproximadamente de 0.2 nm de resolución, que va desde 0 nm hasta 17 nm, correspondiente a temperatura de 15.2 °C hasta 29.2 °C, respectivamente. En este intervalo de sintonización se encuentra en la región del visible del espectro electromagnético, aproximadamente en 585 nm a 690 nm.

CAPÍTULO 3. Propiedades ópticas de colorantes láser en solventes de cristal líquido

El resultado de alta resolución de la sintonización de la línea de emisión láser se debe a la respuesta de la temperatura de cristal líquido colestérico y a la estructura de la celda con espesor variable W.

En la celda de espesor constante, la longitud del período espacial incrementa en bajas temperaturas y disminuye en altas temperaturas, esto se puede observar en la gráfica de la Figura 3.13a.

A diferencia de la celda con espesor variable W, se ha reportado que el período espacial de la celda incrementa en el lado donde la celda es más ancha en temperatura baja y disminuye en temperatura alta. Esto es causado, como ya hemos mencionado por las condiciones de frontera y la diferencia de espesor de la celda W.

Consecuentemente, podemos concluir que el rango de sintonización puede ser incrementado con la alta resolución de (aproximadamente 0.2 nm) al formar un gradiente de temperatura positiva en la celda de espesor variable W, aplicando temperatura alta al lado menos ancho de la celda y aplicando temperatura baja al más ancho de la celda.

En la celda con espesor variable W, hay dos regiones del espectro electromagnético donde se consigue alta resolución en la sintonización láser, una de ellas es el intervalo de 550 nm - 620 nm. La emisión láser se da con una resolución de 1 nm en la longitud de onda con 50 μ m de intervalos espaciales (Ver Figura 3.14b). La otra región donde se encuentra la emisión láser abarca de 613 nm – 621 nm con resolución de 0.2 nm con 10 μ m de intervalos espaciales que se pueden observar en la Figura 3.14c.

Nuevamente, reiteramos el gradiente de temperatura conectado con el gradiente de espesor variable genera el cambio del período espacial y eso genera un continuo en la sintonización de la línea de emisión láser, las pequeñas discontinuidades en esta emisión son generadas por los defectos que generan la agregación de colorante láser ubicado en la zona A con diferente período espacial. En esta zona la estructura helicoidal es destruida por los defectos haciendo imposible que se realice la emisión láser.



Figura 3.14: Espectros de línea láser y PBG de la celda W con gradiente de temperatura positivo: (a, b) por movimientos de posición x de $50\mu m$, (c) por movimientos de posición x de $10 \mu m$, (d) PBG y picos de láser cambian de un paralelo celda CLC en función de la temperatura [8].

3.3.3. Otras formas de obtener emisión láser

En la siguiente sección se describe la emisión láser por diferentes defectos.

3.3.3.1. Emisión láser por introducción de defectos

1. Introduciendo una película isotrópica dentro de una losa de elastómero.

Un mecanismo diferente para conseguir el láser es la introducción de defectos en estos materiales para romper la periodicidad anisotrópica de los elastómeros. Por ejemplo, Castro et al. ha informado de la construcción de un dispositivo en el que se inserta una película isotrópica dopada con colorante de Rodamina dentro de una losa de elastómero. Ahí, se observó emisión láser cuando se superponen la emisión fluorescente de rodamina y el espacio de reflexión selectiva del colestérico. Se ha introducido un tipo más simple de defecto en el cristal líquido colestérico convencional insertando una discontinuidad en la hélice. Esta inserción produce modos resonantes cuasi-localizados que se pueden utilizar para construir láseres de bajo umbral, guías de onda de baja pérdida y filtros de banda estrecha [10]. CAPÍTULO 3. Propiedades ópticas de colorantes láser en solventes de cristal líquido



Figura 3.15: Descripción gráfica de un defecto por colorante láser agregado en un cristal líquido colestérico.

2. Introduciendo un defecto de torsión

Se puede crear un defecto de torsión girando alrededor del eje de la hélice, una parte del elastómero con respecto a la otra de tal manera que la hélice presente una discontinuidad en su ángulo director.

Los elastómeros colestéricos distorsionados son materiales quirales que tienen una banda de reflexión para cada componente polarizado circularmente. Esto también se ha confirmado recientemente de forma experimental donde se encontró una banda de reflexión de polarización opuesta a la hélice del elastómero para una alta densidad química reticulada. El efecto de anclaje local del reticulado es esencial para la respuesta del director a la deformación, la densidad química reticulada está relacionada con el orden de los parámetros quirales. La alta densidad reticulada corresponde a valores bajos del orden de los parámetros y valores altos del parámetro quiral para reducir la densidad reticulada [9,11]. CAPÍTULO 3. Propiedades ópticas de colorantes láser en solventes de cristal líquido



Figura 3.16: Descripción gráfica de un defecto de torsión en un cristal líquido colestérico.

3.3.4. Diseño experimental para la obtención de emisión láser



Figura 3.17: Esquema de arreglo óptico para observar emisión láser.

En la Figura 3.17 se muestra un esquema de la configuración experimental para realizar el exprimento de emisión láser. La configuración óptica proporciona un haz incidente casi paralelo (divergencia »1) con un diámetro de 1 mm en el plano de la muestra, un cubo divisor de haz colocado en la trayectoria del haz incidente. Las muestras se bombean mediante pulsos de frecuencia duplicada de un láser. Para obtener espectros de fluorescencia no distorsionados por emisión estimulada, las muestras se iluminan con un láser Nd: YAG de onda continua de doble frecuencia (Coherente 532 \pm 200). Los rayos láser fuertemente atenuados se enfocan en la muestra, lo que da como resultado diámetros de punto de intensidades luminosas »10 lm (láser de pulso) y »100 lm (láser

de onda continua (cw)), respectivamente. Los haces de las tres fuentes de luz se alinean para incidir sobre la película de muestra en el mismo lugar. Con esta configuración se puede realizar sucesivas mediciones de reflexión, transmisión, fluorescencia y emisión láser en el mismo punto de muestra. Los espectros se registran con un espectrómetro OceanOptics S2000, utilizando fibra óptica. Se encuentra que la emisión láser es paralela al eje de la cavidad. Por lo tanto, se restringe la detección de emisión, reflexión y transmisión en paralelo a la película de muestra normal. Como la emisión láser es muy inestable en el caso del compuesto de baja masa molar, se promedia los espectros de 500 pulsos de emisión [12].

4 Desarrollo Experimental

4.1. Procedimiento y preparación de las celdas de cristales líquidos con rodamina 6G

En este capítulo se describe el procedimiento empleado para la preparación de las celdas de cristal líquido.

4.1.1. Limpieza de materiales e ITOS

El ITO es un porta objeto transparante con un recubrimiento conductor de óxido y estaño (ITO). Para la preparación de los ITOS, primeramente, se lavó todo el material que se utilizó. En este caso: vasos de precipitado de 250 ml, viales, frascos de cultivo y cajas de petri, los cuales se sometieron al procedo de sonificación, en un limpiador ultrasónico o sinificador con agua tridestilada y jabón enzimático para posteriormente ser secados en un horno a una temperatura de 45°C durante 12 horas. Posterior a la limpieza los ITOS fueron hervidos durante 30 minutos. Después de ese tiempo fueron escurridos y se les agregó 100 ml de acetona, fueron secados en el horno durante 120

minutos.

4.1.2. Preparación, filtrado y depósito de PVA

En esta sección se explica el procedimiento utilizado para elaborar el PVA que se depositó sobre los ITOS. Los puntos importantes son la preparación, el filtrado y el depósito de PVA. El PVA es un polímero, una molécula con una cadena muy larga. Este es aplicado sobre el ITO formando una capa delgada con el fin de alinear las moléculas de cristal líquido por medio del proceso de tallado (rubbing), con este método se generan surcos en los que se espera que se acomoden las moléculas del cristal líquido y queden alineadas.

4.1.3. Preparación del PVA

Para la preparación del PVA se agregaron 5 ml de agua tridestilada a 0.3 gr del polímero PVA.

En este caso, se prepararon 5 frascos de cultivos, en cada uno se depositaron 0.3 gr de PVA y 5 ml de agua tridestilada, posteriormente, se pusieron a baño María los 5 frascos de cultivo durante 2 horas.

Previo al baño María fue necesario agregar 100 ml de agua tridestilada en un vaso de precipitado de 1000 ml el cual se coloca en una placa de temperatura a 70 °C en el cual se colocaron los frascos de cultivo.

Una vez retirados del baño María, se dejaron enfriar por 30 minutos para proceder con el filtrado.

A continuación, en la Tabla 4.1, se muestran las medidas reales del PVA deposi-

tado en los frascos de cultivo.

Número de frasco	Masa (gr)
1	0.3020
2	0.3057
3	0.3011
4	0.3004
5	0.3002

Cuadro 4.1: Medidas reales de PVA depositado.

4.1.4. Filtrado del PVA

Para el filtrado de PVA se usaron filtros Thermo Scientific Nalgene Syringe Filter de 45 μ de tamaño. El polímero se extrajo de los frascos de cultivo con una jeringa de 5 ml y se depositó en un frasco de cultivo de 25 ml. Sin embargo, en nuestro proceso solo se obtuvieron 21 ml de una preparación de 25 ml en total. Esta diferencia es debido a que parte del PVA se quedó en las paredes del frasco, la jeringa y el filtro, entre otros factores.

4.1.5. Depósito de PVA

Para realizar el depósito de PVA fue necesario preparar los ITOS como se menciona en la sección 4.1. Una vez realizado el procedimiento se procedió a hacer el depósito y para ello se hizo uso del spin-coating. Para mantener el ITO en la superficie del spin-coating se pegó con cinta doble cara. Una vez pegado el ITO se depositó el PVA sobre el ITO tratando de cubrirlo completamente con una capa delgada. El spin-coating se calibró a 1000 revoluciones durante 30 segundos para finalmente ser guardados en las cajas de petri.

4.2. Preparación de las muestras de cristal líquido

La preparación del cristal líquido se llevó a cabo en el laboratorio de Nanomateriales del Departamento de Investiación en Polímeros y Materiales a cargo de la Dra. Yudith Tánori. El orden que se siguió para hacer el depósito de las sustacias fue el siguiente:

- 1. Se agregaron las sustancias sólidas dentro del vial.
- 2. Se agregaron los líquidos dentro del vial.

4.3. Procedimiento y preparación de los cristales líquidos

con rodamina 6G

Para la preparación de las mezclas de las muestras, se utilizaron los cristales líquidos 5CB y 5OCB. Para la preparación de los cristales líquidos fue necesario agregar bromo, el cual hace que las moléculas de los cristales líquidos se giren y se vuelvan helicoidales. Además, se agregó clorobenceno con la intención de aumentar la rapidez de respuesta al aplicar el campo eléctrico.

Una vez depositadas las sustancias, se agitaron manualmente. La cantidad de sustancias obtenidas se muestran en la Tabla 4.2:

Muestra	Sustancia	Cantidad Esperada (gr.)	Cantidad Real (gr.)
	Rodamina	0.00025	0.00025
	5OCB	0.11330	0.11350
Base	5CB	0.28120	0.28388
	Clorobenceno	0.02510	0.02629
	Bromo	0.18000	0.18239
	1	I	I

Muestra	Sustancia	Cantidad Esperada (gr.)	Cantidad Real (gr.)
	Rodamina	0.00025	0.00025
	5OCB	0.11330	0.11333
Colesterol	Colesterol	0.00022	0.00023
50gr/lt	5CB	0.28120	0.28485
	Clorobenceno	0.02510	0.02160
	Bromo	0.18000	0.18669
Muestra	Sustancia	Cantidad Esperada (gr.)	Cantidad Real (gr.)
	Rodamina	0.00025	0.00025
	5OCB	0.11330	0.11347
Colesterol	Colesterol	0.00045	0.00045
100gr/lt	5CB	0.28120	0.28706
	Clorobenceno	0.02510	0.02706
	Bromo	0.18000	0.18089
Margatus	• • •	Cartidad Earnanda (arr)	O(11101())
Muestra	Sustancia	Cantidad Esperada (gr.)	Cantidad Real (gr.)
Muestra	Rodamina	0.00025	0.00025
Muestra	Rodamina 50CB	0.00025 0.11330	0.00025 0.11348
Colesterol	Rodamina 5OCB Colesterol	0.00025 0.11330 0.00067	0.00025 0.11348 0.00068
Colesterol 150gr/lt	Rodamina 5OCB Colesterol 5CB	0.00025 0.11330 0.00067 0.28120	0.00025 0.11348 0.00068 0.28706
Colesterol 150gr/lt	Rodamina 5OCB Colesterol 5CB Clorobenceno	0.00025 0.11330 0.00067 0.28120 0.02510	Cantidad Real (gr.) 0.00025 0.11348 0.00068 0.28706 0.04733
Colesterol 150gr/lt	Rodamina 5OCB Colesterol 5CB Clorobenceno Bromo	0.00025 0.11330 0.00067 0.28120 0.02510 0.18000	Cantidad Real (gr.) 0.00025 0.11348 0.00068 0.28706 0.04733 0.18054
Colesterol 150gr/lt	Rodamina 5OCB Colesterol 5CB Clorobenceno Bromo	0.00025 0.11330 0.00067 0.28120 0.02510 0.18000	Cantidad Real (gr.) 0.00025 0.11348 0.00068 0.28706 0.04733 0.18054
Colesterol 150gr/lt Muestra	Rodamina 5OCB Colesterol 5CB Clorobenceno Bromo Sustancia	Cantidad Esperada (gr.) 0.00025 0.11330 0.00067 0.28120 0.02510 0.18000 Cantidad Esperada (gr.)	Cantidad Real (gr.) 0.00025 0.11348 0.00068 0.28706 0.04733 0.18054 Cantidad Real (gr.)
Colesterol 150gr/lt Muestra	SustanciaRodamina5OCBColesterol5CBClorobencenoBromo	Cantidad Esperada (gr.) 0.00025 0.11330 0.00067 0.28120 0.02510 0.18000	Cantidad Real (gr.) 0.00025 0.11348 0.00068 0.28706 0.04733 0.18054 Cantidad Real (gr.) 0.00025
Colesterol 150gr/lt Muestra	SustanciaRodamina5OCBColesterol5CBClorobencenoBromoSustanciaRodamina5OCB	Cantidad Esperada (gr.) 0.00025 0.11330 0.00067 0.28120 0.02510 0.18000 Cantidad Esperada (gr.) 0.00025 0.11330	Cantidad Real (gr.) 0.00025 0.11348 0.00068 0.28706 0.04733 0.18054 Cantidad Real (gr.) 0.00025 0.11347
Colesterol 150gr/lt Muestra	SustanciaRodamina5OCBColesterol5CBClorobencenoBromoSustanciaRodamina5OCBColesterol	Cantidad Esperada (gr.) 0.00025 0.11330 0.00067 0.28120 0.02510 0.18000 Cantidad Esperada (gr.) 0.00025 0.11330 0.000110	Cantidad Real (gr.) 0.00025 0.11348 0.00068 0.28706 0.04733 0.18054 Cantidad Real (gr.) 0.00025 0.11347 0.00113
Colesterol 150gr/lt Muestra Colesterol 200gr/lt	SustanciaRodamina5OCBColesterol5CBClorobencenoBromoSustanciaRodamina5OCBColesterol5CB	Cantidad Esperada (gr.) 0.00025 0.11330 0.00067 0.28120 0.02510 0.18000 Cantidad Esperada (gr.) 0.00025 0.11330 0.00025 0.11330 0.000110 0.28120	Cantidad Real (gr.) 0.00025 0.11348 0.00068 0.28706 0.04733 0.18054 Cantidad Real (gr.) 0.00025 0.11347 0.00113 0.28710
Colesterol 150gr/lt Muestra Colesterol 200gr/lt	SustanciaRodamina5OCBColesterol5CBClorobencenoBromoSustanciaRodamina5OCBColesterol5CBClorobenceno	Cantidad Esperada (gr.) 0.00025 0.11330 0.00067 0.28120 0.02510 0.18000 Cantidad Esperada (gr.) 0.00025 0.11330 0.00025 0.11330 0.000110 0.28120 0.02510	Cantidad Real (gr.) 0.00025 0.11348 0.00068 0.28706 0.04733 0.18054 Cantidad Real (gr.) 0.00025 0.11347 0.00113 0.28710 0.03970

Cuadro 4.2: Composición en masa por muestra preparada

4.3.1. Depósito del cristal líquido

En esta sección se describen los procesos de tallado de las placas de ITO, el pegado de ITOS para formar la celda y el depósito del cristal líquido.

4.3.2. Tallado de los ITOS con PVA

Para iniciar el tallado ("rubbing") fue necesario limpiar la zona de trabajo para evitar la contaminación de polvo. Se empieza el tallado del ITO en una sola dirección por 15 minutos sobre la cara que contiene PVA. Posteriormente, es depositado en una caja petri para evitar partículas de polvo. Se repite el procedimiento con todos los demás ITOS.



Figura 4.1: Esquema del tallado sobre el PVA en la placa de ITO

4.3.3. Pegado de las placas de ITO

El pegado de las placas de ITOS se lleva a cabo preparando dos gotas de pegamento epoxi A y dos gotas pegamento epoxi B. Se mezclan los pegamentos hasta que quede uniforme y se deja reposar por algunos minutos para que la viscosidad aumente.

Entre cada uno de los dos extremos cortos de las placas de ITOS se colocó un espaciador de 6 μ *m* en cada extremo. Luego se pegaron las dos placas de ITO por sus dos lados largos, como se muestra en la Figura 4.2:



Figura 4.2: Diagrama del pegado de ITOS, primera parte.

Se dejó reposar la celda por 1 día y luego se pegaron sus lados cortos, como se muestra en la Figura 4.3:



Figura 4.3: Diagrama del pegado de ITOS, segunda parte.

4.3.4. Depósito de los cristales líquidos

Para llevar a cabo el depósito de cristal líquido en la celda es necesario utilizar una campana de extracción y, para mayor seguridad, muy importante el uso de guantes y mascarillas.

El depósito del cristal se llevó a cabo durante una semana. El uso de tubos capilares fueron esenciales para el depósito. El primer día, el llenado se hace cada 15 minutos debido a que la celda está vacía y el cristal líquido fluye rápidamente. A partir del segundo día, los depósitos fueron en períodos de tiempo de dos horas durante los 6 días posteriores, debido a que ahora el cristal líquido fluye cada vez más lentamente a medida que la celda se va llenando.

Una vez que las celdas de cristal líquido están llenas, se procede a cerrarlas por completo pegando los tramos por donde se realizó el depósito y luego se guardan en un desecador. Posteriormente, se forran los bordes cortos de las celdas con lámina de cobre como se muestra en la Figura 4.4:



Figura 4.4: Diagrama de una celda de cristal líquido con conectores de cobre.

4.4. Desarrollo experimental del arreglo óptico

En esta sección se describe el arreglo óptico que se utiliza para caracterizar las celdas de cristal líquido y el desarrollo experimental en este trabajo de investigación.

Con las celdas de cristal líquido terminadas, en el laboratorio de óptica del Departamento de Física, se instaló el arreglo óptico para la obtención y el análisis de datos. Este arreglo óptico consiste de una lámpara de luz blanca, un diafragma, dos lentes biconvexas, dos polarizadores Glan Taylor lineales, un porta muestras, una fibra óptica, un espectrómetro UV-VIS y un controlador de campo eléctrico. En la Figura 5.1 se muestra el esquema del arrego óptico utilizado.



Figura 4.5: Esquema del arreglo óptico con sus componentes.

Se utiliza una lámpara de luz blanca ya que esta contiene todas las longitudes de onda del espectro electromagnético visible. La luz pasa por el diafragma cuyo propósito es limitar los rayos de luz que se dirigen hacia la lente biconvexa y que convergen en el porta muestras una vez que han pasado a través del primer polarizador. El porta muestras se localiza entre dos polarizadores. Con el primer polarizador lineal se elige una dirección del campo eléctrico de la luz, el cual a su vez pasa por la ceda de cristal líquido. En el segundo polarizador se analiza la componente de campo eléctrico que es transmitida a través de la celda de cristal líquido. La segunda lente biconvexa se encarga de hacer converger la luz transmitida hacia la fibra óptica. La fibra óptica toma la lectura de la intensidad de luz que recibe y la dirige al espectrómetro UV-VIS, luego la información recibida pasa por medio de un interfase hacia una computadora donde se analizan los datos usando el software Ocean View.

Para observar los cambios en los índices de refracción del cristal líquido, se conecta controlador de campo eléctrico a los electrodos de la celda. Al variar el voltaje se produce un cambio en los índices de refracción y en consecuencia, la respuesta óptica de transmitancia y absorbancia cambia.

Las medidas se realizaron para cada celda con polarizadores cruzados y polarizadores paralelos. En todas las medidas se obtuvieron datos de longitud de onda contra intensidad.

5 | Resultados y discusión

El objetivo de este trabajo es analizar el comportamiento de los cristales líquidos dopados con colorante láser y colesterol. Se trabajó con una mezcla nemática de cristales líquidos 4-pentil-4'-cianobifenilo conocido como 5CB, 4-pentiloxi-4'-cianobifenilo conocido como 5OCB y clorobenceno. Para la preparación de la mezcla quiral se agregó el agente quiral a la mezcla nemática, S-1-Bromo-2-metilbutano. Además, algunas muestras fueron dopadas con colesterol con el propósito de aumentar la quiralidad en el cristal líquido. Se agregó el colorante láser, Rodamina 6G para reducir el tiempo de preparación de la muestra ya que disminuye la viscosidad y más importante, adquiere propiedades como medio activo para encontrar emisión láser.

Se prepararon 5 muestras de las cuales solo 3 cumplieron con los parámetros experimentales para ser analizadas, ya que tuvieron respuesta al campo eléctrico. La primera muestra consiste en una mezcla de cristales líquidos nemáticos con material quiral, colorante láser y clorobenceno, a la cual llamamos la muestra base. La segunda muestra contiene los mismos componentes de la muestra base con 50 mg/dL de co-lesterol añadido. La tercera muestra también contiene los mismos componentes de la muestra base, pero además se le agregaron 100 mg/dL de colesterol.

Para el análisis de las muestras se utilizó un arreglo óptico, donde las muestras se colocaban entre polarizadores cruzados y paralelos.

Como ya hemos mencionado, el cristal líquido colestérico tiene la propiedad de reflexión selectiva; en la Figura 5.1 se comprueba esta propiedad para la mezcla de cristal líquido nemático biaxial dopado con el agente quiral y sin colorante láser. En el caso de polarizadores paralelos, se presentan los resultados en la Figura 5.1a. En la gráfica se observa un mínimo en la transmisión, por lo que en un modelo de conservación de energía la reflectancia debe tener un máximo. El intervalo de longitud de onda comprendido desde 475 nm hasta 700 nm (limitado con lineas verticales) representa a la banda de reflexión. La Figura 5.1b contiene la gráfica de la transmitancia cuando la muestra se encuentra localizada entre dos polarizadores cruzados. En este caso, encontramos una banda de transmitancia en el intervalo de longitudes de onda comprendido desde 475 nm (limitado por las lineas verticales).

Con el propósito de obtener emisión láser en la esquina de la banda de reflexión del cristal líquido colestérico, se añadió el colorante láser Rodamina 6G a la muestra, ya que necesitamos que el máximo de fluorescencia de este colorante se superponga con la banda de reflexión de cristal líquido colestérico. En este experimento no se midió el pico máximo de fluorescencia de la Rodamina 6G en el solvente de cristal líquido colestérico. Para comparar los resultados, hemos utilizado los picos de máxima de fluorescencia de la Rodamina en otros cristales líquidos documentados.

En la sección 3.3.2 se describió el experimento en el cuál un cristal líquido colestérico se encuentra sintonización de la emision láser al variar el gradiente de temperatura y al introducir un colorante láser (DCM). Sin embargo, se necesita que los dispositivos ópticos sean independientes de la temperatura, por lo cual, en este trabajo se propone obtener sintonización de la emisión láser independiente del gradiente de temperatura y dependiente de la aplicación de un campo eléctrico externo.

En la siguiente sección presentaremos nuestros resultados del cristal líquido colestérico dopado con Rodamina 6G, independiente de la temperatura y con control de un campo eléctrico externo aplicado.



Figura 5.1: Gráfica de transmitancia sin colorante láser entre a) polarizadores paralelos b) polarizadores cruzados.

5.1. Análisis de la muestra de Rodamina 6G sin colesterol

En la Figura 5.2 se muestran los resultados al añadir a la muestra base el colorante láser Rodamina 6G entre polarizadores cruzados. En este caso no hubo inversión de la banda de transmitancia respecto a la Figura 5.1b; sin campo eléctrico aplicado (0 V) se observa que el efecto de la Rodamina 6G produce un corrimiento de la banda de transmitancia hacia menores longitudes de onda, conservando el ancho de la banda. Al aumentar el voltaje a 1 V ocurre una inversión de la banda de transmitancia en el mismo intervalo de longitudes de onda. Esta gráfica es similar al experimento de emisión láser en un cristal líquido elastómero colestérico como se muestra en las Figuras 3.4b y 3.4c. Una visualización experimental de la emisión láser se encuentra en el experimento de sintonización de emisión láser al variar la temperatura, como es mostrado en las Figuras 3.12a y 3.12b. Al continuar aumentando el voltaje desaparece la banda de transmitancia.



Figura 5.2: Gráfica de transmitancia de la muestra base al añadir un colorante láser entre polarizadores cruzados en presencia de un campo eléctrico: 0v (amarillo), 1v (naranja), 2v (azul).

La Figura 5.3 contiene las gráficas de la transmitancia para tres valores de campo eléctrico aplicado, en el caso en que la muestra se ha colocado entre dos polarizadores paralelos y se ha añadido Rodamina 6G. Encontramos que el mínimo de la banda de transmitancia se recorre hacia la izquierda a una menor longitud de onda comparado con el mínimo de la Figura 5.1a; también se encontró que la aplicación de un campo eléctrico no se obsevó respuesta en la gráfica de transmitancia, por lo tanto en los valores de 0 V, 1 V y 2 V tienen el mismo comportamiento. Además, considerando la bibliografía consultada, se observa que el pico de fluorescencia de la Rodamina 6G que ocurre en 540 nm (línea vertical morada) se puede superpone con el mínimo de energía de la banda de reflexión, y en este caso se podría obsevar emisión láser.



Figura 5.3: Gráfica de transmitancia de la muestra base al añadir un colorante láser entre polarizadores paralelos en presencia de un campo eléctrico: 0v (amarillo), 1v (naranja), 2v (azul).

En la siguiente sección se presentan los resultados de la muestra con colorante láser y con 50 mg/dL de colesterol añadido con el propósito de aumentar la quiralidad en el cristal líquido colestérico, es decir, hacerlo mas helicoidal.

Rodamina 6G_base_170_230_paralelos

5.2. Análisis de la muestra de Rodamina 6G dopada con50mg/dl de colesterol

A continuación se muestran las gráficas obtenidas de las muestras dopadas con colorante láser y 50 gr/dL de colesterol.

En la Figura 5.4 se presentan los resultados de la muestra dopada con 50 mg/dL de colesterol y colorante láser Rodamina 6G entre polarizadores cruzados. En este caso no hubo inversión de la banda de transmitancia respecto a la Figura 5.1b; sin campo eléctrico aplicado (0 V) se observa que el efecto de la Rodamina 6G y 50 mg/dL de colesterol producen un corrimiento de la banda de transmitancia hacia menores longitudes de onda y disminuye el ancho de la banda. Al aumentar el voltaje a 1 V no se observa cambio en la respuesta al aplicar el campo eléctrico en comparación a la gráfica en ausencia de campo eléctrico. Al continuar aumentando el voltaje a 2 V desaparece la banda de transmitancia. Además, considerando la bibliografía consultada, se observa que el pico de fluorescencia de la Rodamina 6G que ocurre en 560 nm (línea vertical morada) no se superpone con el mínimo de energía de la banda de reflexión, y en este caso no se podría obsevar emisión láser.



Figura 5.4: Gráfica de transmitancia de la muestra 50mg/dL de colesterol al añadir un colorante láser entre polarizadores cruzados en presencia de un campo eléctrico: 0v (amarillo), 1v (naranja), 2v (azul).

La Figura 5.5 contiene las gráficas de la transmitancia para tres valores de campo eléctrico aplicado, en el caso en que la muestra se ha colocado entre dos polarizadores paralelos, se ha añadido Rodamina 6G y 50 mg/dL de colesterol. Encontramos que el mínimo de la banda de transmitancia se recorre hacia la izquierda a una menor longitud de onda (540 nm aproximadamente) comparado con el mínimo de la Figura 5.1a (550 nm aproximadamente), además, el ancho de la banda de transmitancia disminuye.

Al aumentar el campo eléctrico a 1V se observa una inversión parcial de la banda en el itervalo de longitud de onda de 500 nm - 575 nm a 450 nm - 575 nm. Considerando la bibliografía consultada, se observa que el pico de fluorescencia de la Rodamina 6G que ocurre en 503 nm (línea vertical morada) se podría superpone con la esquina de mayor energía de la banda de reflexión, y en este caso se podría obsevar emisión láser.



Figura 5.5: Gráfica de transmitancia de la muestra 50mg/dL de colesterol al añadir un colorante láser entre polarizadores paralelos en presencia de un campo eléctrico: 0v (amarillo), 1v (naranja), 2v (azul).

5.3. Análisis de la muestra de Rodamina 6G dopada con 100gr/dl de colesterol

A continuación se muestran las gráficas obtenidas de las muestras dopadas con colorante láser y 100mg/dL de colesterol.

En el caso de polarizadores cruzados, como se muestra en la Figura 5.6, al añadir el colorante láser y el colesterol se encontró inversión de la banda de transmisión respecto a las gráficas sin colorante láser (ver Figura 5.1b), es decir, hay un mínimo de transmitancia en 550 nm aproximadamente, lo cual corresponde a un máximo en la banda de reflexión. Cuando la banda de reflexión se superpone con el máximo de fluorescencia de la Rodamina 6G se podría observar emisión láser en la esquina de máxima energía en ausencia de campo eléctrico. Al incrementar el voltaje a 1 V y 2 V se pierden los límites de la banda de reflexión.


Figura 5.6: Gráfica de transmitancia de la muestra 100mg/dL de colesterol al añadir un colorante láser entre polarizadores paralelos en presencia de un campo eléctrico: 0v (amarillo), 1v (naranja), 2v (azul).

En el caso de polarizadores paralelos como se muestran en la Figura 5.7, al añadir el colorante láser Rodamina 6G y 100mg/dL de colesterol, no hay inversión de la banda de transmitancia, el mínimo en transmitancia corresponde al mismo valor de la gráfica sin colorante de transmitancia sin colornte láser (ver Figura 5.1a), además, se observa un recorrimiento del mínimo de energía hacia longitudes de onda más grandes. El fenómeno de absorción se observa al disminuir la intensidad de la transmitancia de 0.2 u.a a 0.5 u.a . Al aumentar el voltaje a 1 V y 2 V desaparecen los límites de la banda de transmitancia.



Figura 5.7: Gráfica de transmitancia de la muestra 100mg/dL de colesterol al añadir un colorante láser entre polarizadores paralelos en presencia de un campo eléctrico: 0v (amarillo), 1v (naranja), 2v (azul).

6 Conclusiones

En este trabajo se analizó una mezcla quiral de cristales líquidos 5CB, 5OCB, clorobenceno y S1-Bromo-2-metilbutano. Algunas muestras fueron dopadas con colesterol con el propósito de aumentar la quiralidad en el cristal líquido. Se agregó el colorante láser, Rodamina 6G para estudiar posibles efectos de emisión láser en las muestras.

Se prepararon 5 muestras de las cuales solo 3 cumplieron con los parámetros experimentales para ser analizadas. La primera muestra consiste en una mezcla de cristales líquidos nemáticos con material quiral, colorante láser y clorobenceno, a la cual llamamos la muestra base. La segunda muestra contiene los mismos componentes de la muestra base con 50mg/dL de colesterol añadido. La tercera muestra también contiene los mismos componentes de la muestra base, pero además se le agregaron 100mg/dL de colesterol.

Para el análisis de las muestras se utilizó un arreglo óptico, donde las muestras se colocaron entre polarizadores cruzados y paralelos.

En el caso de polarizadores cruzados, se observa corrimiento del mínimo de la banda de transmitancia hacia menores longitudes de onda en las muestras sin colesterol y con colesterol, 50 mg/dL, respectivamente. Sin embargo, en la muestra de colesterol con 100 mg/dL no se observó corrimiento del mínimo de transmitancia, en cambio, se observó una inversión en la banda transmitancia.

CAPÍTULO 6. Conclusiones

Además, en el caso de polarizadores cruzados, al aplicar un campo eléctrico, se observa inversión de la banda de transmitancia en la muestra sin colesterol. A diferencia de las muestras con colesterol (50 mg/dL y 100 mg/dL), que al aplicar un campo eléctrico, se pierden los límites de la banda de transmitancia.

A diferencia de la muestra con 50 mg/dL de colesterol, la cual, en presencia de campo eléctrico tiene una inversión parcial de la banda de transitancia. En el caso de las muestras con colesterol (50 mg/dL y 100 mg/dL), se observa que a 2 V se pierden los límites de la banda de transmitancia.

Por otro lado, no se podría encontrar emisión láser en las muestras analizadas en el caso de polarizadores cruzados.

En el caso de polarizadores paralelos, se observa corrimiento del mínimo de la banda de transmitancia hacia la izquierda a menores longitudes de onda en las muestras sin colesterol y con colesterol, 50 mg/dL, respectivamente. Sin embargo, en la muestra de colesteron con 100 mg/dL se observó que el mínimo de la banda de transmitancia se recorrió hacia longitudes de onda mayores.

Además, en el caso de polarizadores paralelos, la muestra en ausencia de colesterol no tiene respuesta ante la presencia de un campo eléctrico. A diferencia de la muestra con 50 mg/dL de colesterol, la cual, en presencia de campo eléctrico tiene una inversión parcial de la banda de transitancia. En el caso de las muestras con colesterol (50 mg/dL y 100 mg/dL), se observa que a 2 V se pierden los límites de la banda de transmitancia.

Más aún, en el caso de polarizadores paralelos se podría encontrar emisión láser en la esquina de la banda de reflexión en ausencia y en presencia de colesterol (muestra base y muestra con 50 mg/dL).

Con los resultados obtenidos concluimos que las muestras entre polarizadores paralelos tiene potencial aplicación en la construcción de láseres sintonizables de bajo umbral independientes de temperatura y con control de un campo eléctrico externo aplicado. El umbral de energía de estos láseres es de micro joules $(0,2\mu J - 0,4\mu J)$ como menciona Schmidtke et al. (2002). Además, también se puede utilizar en micro estructuras de fotolitografía o recubrimientos, es decir, donde haya cambio de la luz láser emitida.

Bibliografía

[1]. Grupo de Investigación en las Propiedades Físicas de los Materiales. (2021). Cristales Líquidos https://grpfm.upc.edu/es/investigacion/cristales-liquidos

[2]. Unam. (2021) Cristales líquidos. http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/104/htm/sec_6.htm

[3]. Teposte, A. Substrato quiral biaxial con aplicaciones en sensores de cristal líquido. Licenciatura de Tesis (2017). Universidad de Sonora

[4]. Rossi, Bruno.(2021) "Fundamentos de óptica.Rossi, Bruno. Fundamentos de óptica. Reverte. 488.

[5]. Eugene Hecht. (2000) Óptica. Addisson Welsey Iberoamericana, 3ra edition.

[6]. Manjeev Singh Ravi Kumar Kanaparthi, Satyen Saha and Akhila M. (2020) Photophysical Properties of 4-(Dicyanomethylene)-2-Methyl-6-(4-Dimethylaminostyryl)-4H-Pyran (DCM) and Optical Sensing Applications.

[7]. Finkelmann, H. et al.(2007) Tunable Mirrorless Lasing in Cholesteric Liquid Crystalline Elastomers**. Hirota, Y. et al. Organic semiconductor lasers, Chem. Rev.

[8]. Jeong, M.-Y. and Cha, J. (2015) "Firsthand in situ observation of active fine laser tuning by combining a temperature gradient and a CLC wedge cell structure,"

Optics Express, 23(16), p. 21243.

[9]. Schmidtke, J., Stille, W., Finkelmann, H., Tae Kim, S. (2001) Laser Emission in a Dye Doped CholestericPolymer Network. Advanced Materials. No. 10, May 17. pp. 746-749

[10]. Castro-Garay, P., Reyes, J. A. and Corella-Madueño, A. (2009) "Twist defect in an imprinted cholesteric elastomer," Applied Physics Letters, 94(16).

[11]. Alaverdyan, R. B. et al. (2012) "Spectral investigation of chiral photonic structure with laser dye-doped isotropic polymer film," in Liquid Crystals XVI. SPIE, p. 847518.

[12]. Chavéz, T. Inversión de la banda de reflexión en presencia de colorantes láseres añadidos y campos eléctricos en cristales líquidos colestéricos. Tesis de licenciatura (2021). Universidad de Sonora.

[13]. Cicuta, P., Tajbakhsh, A. R. and Terentjev, E. M. (2004) "Photonic gaps in cholesteric elastomers under deformation," Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics, 70(1), p. 7.

[14]. En, M. and Mata Martínez, C. E. (2013) Métodos Físico-Químicos en Biotecnología. Farmacéutica Mexicana, A. and México Pasquali, A. (2006) "Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas," Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas, 37(2), pp. 38–53. http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=57937206.

[15]. J. He S. T. Zhang Y. Q. Zhan X. J. Wang Z. H. Xiong H. Z. Shi G. Y. Zhong, Z. Xu and X. M. Ding. (2002) Aggregation and permeation of 4-(dicyanomethylene)-2methyl6(pdimethylaminostyry)-4H-pyran molecules in Alq, volume 81 of 6.

[16]. Kopp, V. I. and Genack, A. Z. (2002) "Twist Defect in Chiral Photonic Structures," Physical Review Letters, 89(3). [17]. Masahiko Sisido Hiroaki Narisawa, Ryoichi Kishia. (1994) Photocontrol of orientation of photochromic dichroic dyes in cholesteric polymer films. Macromol. Chem. Phys.

[18]. Schmidtke, J., Kniesel, S. and Finkelmann, H. (2005a) "Probing the photonic properties of a cholesteric elastomer under biaxial stress," Macromolecules, 38(4), pp. 1357–1363.