

UNIVERSIDAD DE SONORA

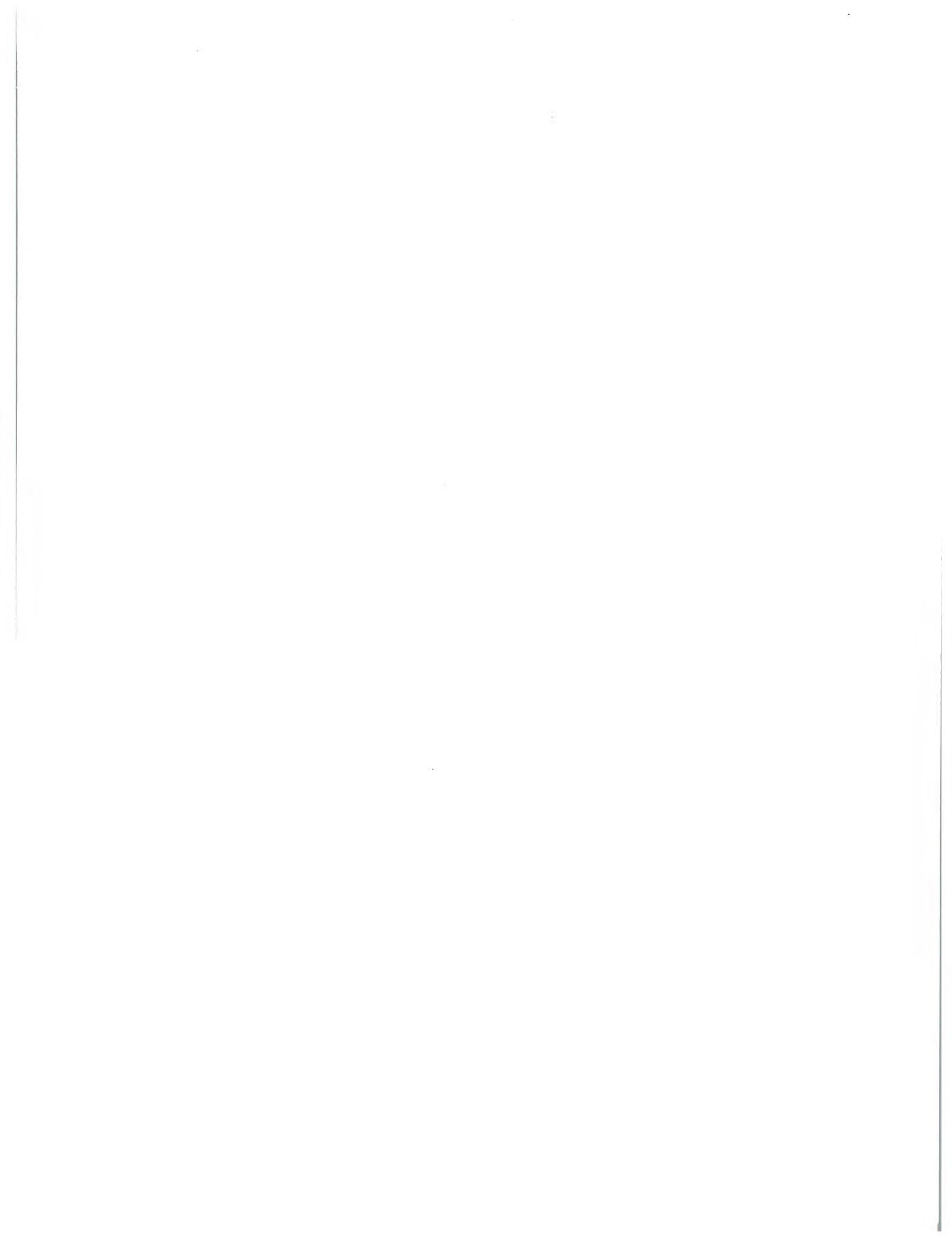
DEPARTAMENTO DE FISICA

PROPIEDADES OPTICAS DE UN LASER DE CRISTAL
LIQUIDO COLESTERICO ENVEJECIDO

TESIS PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE
LICENCIADO EN FISICA

PRESENTA:

ROSENDO LOPEZ DELGADO



Dedicatoria.

A mis padres y hermanos, por apoyarme siempre y en todos los aspectos, por ser una referencia y una motivación y por que siempre confiaron en mi.

Agradecimientos.

Al Dr. Mario Enrique Álvarez Ramos, por proponerme este tema de tesis, así como por todo el apoyo que me brindo antes y durante la realización de este trabajo, además de brindarme proyectos para tener una beca económica.

Al Departamento de Física, por el apoyo económico que me brindo durante toda la licenciatura.

A mis profesores, por el apoyo moral y la motivación para aprender cada vez más.

A toda mi familia, por estar siempre atentos en lo que me llegara a faltar.

A mis amigos, por hacer que la escuela sea mejor y más divertida.

Índice.

Tabla de contenido

INTRODUCCION	4
Capitulo 1: Propiedades generales de los cristales líquidos	9
Antecedentes históricos	9
Cristales líquidos.....	10
Clasificación y diferentes mesofases.....	15
Definición de orden.....	19
Fases de los cristales líquidos.....	20
Capitulo 2: Cristales líquidos colestéricos y propiedades ópticas	26
Cristales líquidos colestéricos	26
Dopantes quirales	32
Materiales Fotónicos o Photonic Bandgap materials (PBG).....	33
Emisión de luz láser	37
Capitulo 3: Propiedades ópticas del CLC reportadas por Wenyi Cao	42
Capítulo 4: Técnicas Experimentales	52
Capitulo 5: Resultados	58
Conclusiones	68
Bibliografía	70

Lista de Figuras.

Fig. 1 Esquema del hueco en la banda de luz.	5
Fig. 1.1 Esquema del orden molecular en función de la temperatura.	12
Fig. 1.2 Molécula MBBA.....	13
Fig. 1.3 Molécula 5CB.	13
Fig. 1.4 Molécula Discótica.	14
Fig. 1.5 Dos liotrópicos.	16
Fig. 1.6 Moléculas anfífilas en un solvente polar.....	16
Fig. 1.7 Cristales líquidos poliméricos.	17
Fig. 1.8 Virus del mosaico del tabaco.....	18
Fig.1.9 Nemático en bulto.....	20
Fig. 1.10 Fase nemática.	21
Fig. 1.11 Imagen de un nemático en un microscopio de polarización.....	22
Fig. 1.12 Esmético A en bulto.....	23
Fig. 1.13 Imagen de un Esmético A en un microscopio de polarización	24
Fig. 1.14 Esmético B en bulto.....	24
Fig. 1.15 Imagen de un Esmético B en un microscopio de polarización	25
Fig. 1.16 Esmético C en bulto.....	25
Fig. 2.1 Colestérico en bulto.	27
Fig. 2.2 Hélice colestérica.	27
Fig. 2.3 Reflexión de Bragg y transmisión del haz incidente con polarizaciones izquierda y derecha.....	29
Fig. 2.4 Reflexión selectiva de luz del CLC según el valor del pich.	30
Fig. 2.5 Algunos CLC donde se aprecian los colores brillantes reflejados.....	32
Fig. 2.6 Esquema del hueco en la banda de luz. Cuando la frecuencia ω está dentro del hueco de banda, no hay propagación permitida.....	34
Fig. 2.7 Banda prohibida de propagación de luz (hueco de banda).....	35
Fig. 2.8 Esquema de la textura plana de un cristal líquido colestérico.....	36
Fig. 2.9 Esquema de a) emisión espontánea y b) emisión estimulada.....	38
Fig. 2.10 Esquema de un láser.	38

Fig. 3.1 Propiedades Físicas de los cristales líquidos utilizados en los experimentos.....	43
Fig. 3.2 Estructura Molecular del colorante láser DCM.....	44
Fig. 3.3 Espectro de absorción del colorante DCM en metanol.....	45
Fig. 3.4 Diagrama de niveles de energía de una molécula orgánica típica.....	46
Fig. 3.5 Espectro de emisión de la molécula DCM en metanol.....	47
Fig. 3.6 Espectro de la banda de reflexión del cristal liquido.....	48
Fig. 3.7 Espectros de emisión y reflexión mostrando el efecto del traslape.....	50
Fig. 3.8 Espectro de emisión aumentando la intensidad de excitación.....	51
Fig. 4.1 Tabla de propiedades físicas de los componentes del CLC.....	52
Fig. 4.2 Fotografía de la celda del CLC en estudio.....	53
Fig. 4.3 Esquema del arreglo experimental.....	54
Fig. 4.4a Fotografía del arreglo experimental.....	55
Fig. 4.4b Fotografía del arreglo experimental.....	55
Fig. 4.5 Fotografía de fluorescencia de la muestra.....	56
Fig. 4.6 Fotografía del fluorómetro utilizado.....	57
Fig. 5.1 Fotografía del CLC con y sin colorante láser comparado con un objeto conocido.....	59
Fig. 5.2 Espectro de la banda de reflexión obtenida en el 2009.....	60
Fig. 5.3 Fotografía del CLC utilizado reflejando la luz de la lámpara del laboratorio.....	60
Fig. 5.4 Comparación de las bandas de reflexión obtenidas en el 2002 y 2009..	61
Fig. 5.5 Espectros de Reflexión a diferentes ángulos de incidencia.....	62
Fig. 5.6 Espectro de emisión del CLC obtenido en 2009.....	64
Fig. 5.7 Comparación de los espectros de emisión obtenidos en 2002 y 2009. .	65
Fig. 5.8 Superposición de los espectros de emisión y reflexión obtenidos en 2009.....	66

Introducción.

El estudio de los fenómenos de interacción de la luz con materiales puros ó aquellos contaminados con átomos o moléculas, que actúan como centros ópticamente activos, ha ido en aumento durante los últimos años debido a la búsqueda de solución a diversos problemas relacionados con aplicaciones tecnológicas de nuevos materiales. Tradicionalmente se estudian los procesos de emisión de luz, propagación, transmisión, deflexión, amplificación y su detección, permitiendo de esta forma emplear a dichos materiales, como componentes de diversos dispositivos tecnológicos; detectores de radiación, pantallas fluorescentes de color, filtros ópticos, convertidores de frecuencia óptica, como medios activos para láseres entonables en frecuencia, en dispositivos de optoelectrónica; medios transmisores de información, direccionadores y controladores opto-ópticos de radiación, memorias ópticas etc.

En esta dirección, recientemente ha habido un gran progreso en la investigación de los materiales fotónicos de banda prohibida, las cuales son estructuras periódicas de dieléctrico con periodicidad en una, dos o tres dimensiones. Para este caso la periodicidad es del orden de la longitud de onda visible. Por otra parte, la propagación de luz en estos

materiales exhibe un hueco en la banda de luz (bandgap), un rango de frecuencia en el que la propagación clásica de la luz está prohibida (fig. 1).

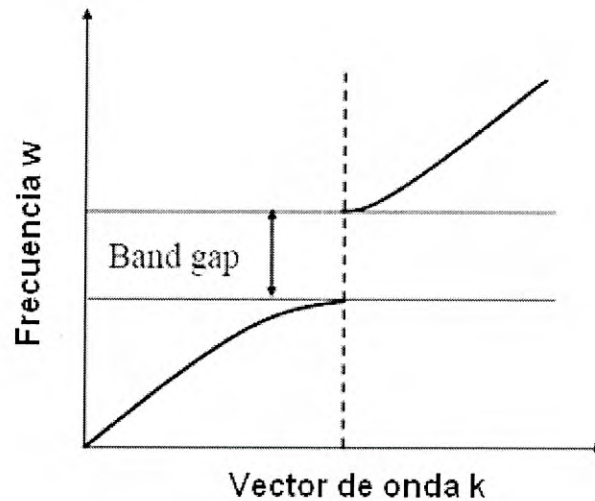


Fig. 1 Esquema del hueco en la banda de luz. Cuando la frecuencia ω está dentro del hueco de banda, no hay propagación permitida.

En un hueco de banda completo, la propagación de luz está prohibida en todas direcciones y para todas las polarizaciones; mientras que en huecos de banda incompletos, la propagación de luz está prohibida sólo en ciertas direcciones y polarizaciones.

Recientemente ha habido un gran progreso en la investigación de los materiales fotónicos. Una gran variedad de métodos han sido desarrollados para fabricar estructuras fotónicas de banda prohibida.

También se han propuesto teorías de fluorescencia y laseo en estos materiales.

Los cristales líquidos colestéricos helicoidales pueden considerarse como materiales con huecos de banda unidimensionales debido a que el tensor dieléctrico varía periódicamente a lo largo del eje helicoidal. En los cristales líquidos colestéricos el hueco de banda puede ajustarse cambiando la periodicidad, ya sea estáticamente mediante la composición del material, o dinámicamente por campos externos. La banda de reflexión o banda prohibida solo existe en Cristales Líquidos Colestéricos de estructura plana.

En los últimos años se han publicado una serie de trabajos en la dirección de laseo en cristales líquidos, uno de los grupos principales son los investigadores del Instituto de Cristales Líquidos, de la Universidad de Kent en Ohio EU, quienes han reportado una serie de trabajos relativos a la emisión láser en la región ultravioleta en cristales líquidos colestéricos puros [1-4], este grupo ha reportado la posibilidad de “entonar” la emisión láser en toda la región visible del espectro electromagnético cuando se contamina con un sólo colorante láser adecuado a la región de emisión láser requerida[5-9], se ha reportado además la posibilidad de emisión láser en cristales líquidos cuando se contaminan con más de un sólo colorante láser, en términos de aumentar su eficiencia como medio

láser [10]. Entre estos materiales estudiados en el Instituto de Cristales Líquidos de la Universidad de Kent, se encuentra el sistema reportado en el 2002 por Wenyi Cao, quien utilizó una mezcla de cristales líquidos, los nemáticos E7 y E48 mezclados con el colestérico BLO65 y la molécula quiral CB15 para formar cristales líquidos colestéricos (CLC), Dicha mezcla de cristales líquidos fueron contaminados con el colorante láser DCM, cuyo nombre es 4-Dicianometileno-2-metil-6-(p-dimetilaminostirilo)-4H-piran. De manera que podía lograr emisión láser en las regiones de los 380 nm a los 670 nm [1-3].

El objetivo del trabajo es estudiar las propiedades ópticas (reflexión selectiva, las características fotoluminiscentes) de emisión láser del colorante láser DCM disuelto en una película de cristal líquido colestérico, el cual fue reportado por Wenyi Cao y colaboradores [1-5]. El objetivo de comparar las propiedades ópticas del colorante láser DCM después de 7 años de haberse disuelto en cristal líquido colestérico, es en términos de evaluar si aun reúne las características de medio emisor de luz láser, tal y como fue reportado previamente por Wenyi Cao.

La tesis está dividida en 5 capítulos. En el capítulo 1 se aborda en forma breve un resumen de los cristales líquidos, su clasificación y propiedades básicas. En el Capítulo 2, se presenta un resumen de las características de los cristales líquidos colestéricos, su estructura y propiedades ópticas, en

particular la característica de reflexión selectiva de luz, también se aborda brevemente el funcionamiento de los láseres convencionales, como comparativo de la posible producción de luz láser en los cristales líquidos colestéricos .

En el capítulo 3 se presentan las características físicas del cristal líquido utilizado en este estudio, así como los elementos básicos de los resultados de las propiedades ópticas (espectros de absorción, emisión y banda de reflexión) obtenidas por Wenyi Cao y colaboradores en el año 2002. En el Capítulo 4 se describe el método experimental utilizado en esta investigación, el cual consistió de la misma muestra de cristal liquido colestérico hecha en la Universidad de Kent y reportada por Wenyi Cao, los experimentos para la determinación de las bandas de reflexión del cristal líquido colestérico se realizaron en el Laboratorio de Espectroscopia Óptica del Departamento de Física y los experimentos de fotoluminiscencia se llevaron a cabo en el Laboratorio de Estado Solido del DIFUS. En el capítulo 5 se presentan los resultados obtenidos; en particular se midieron los espectros de emisión y banda de reflexión con el fin de probar si después de 7 años de creado, el cristal liquido seguía reuniendo los requisitos para generar luz láser.

Capítulo 1: Propiedades generales de los cristales líquidos.

Antecedentes históricos.

El descubrimiento de los cristales líquidos se le atribuye al botánico austriaco Friedrich Reinitzer, quien en 1888, observó dos puntos de fusión en una sustancia derivada del colesterol que él mismo extraía de plantas, el benzoato de colesterol. En sus experimentos observó que a 145.5°C esta sustancia se fundía, quedando un líquido turbio que de pronto se hacía completamente claro aproximadamente a 178.5°C , Friedrich informó al físico alemán Otto Lehmann quien verificó las observaciones y creyendo que el material era un cristal con una fuerza mecánica muy débil en 1890 introdujo el nombre de "líquido cristalino". Después de esto se hicieron más observaciones de otros fluidos turbios, surgiendo un gran debate sobre si eran cristales líquidos homogéneos, cristales fundidos incompletamente o sustancias impuras. En 1922, el francés, experto en cristalografía, Georges Friedel sostuvo que los cristales líquidos representaban nuevos estados de la materia, que eran fases intermedias (mesomórficas) entre cristales sólidos y líquidos ordinarios. Así, una nueva fase de la materia había nacido: los cristales líquidos.

En 1935, Vsevolod Freedericksz en San Petersburgo, mostró que los campos eléctricos podían orientar los cristales líquidos. El escenario se estableció para aplicaciones ópticas: los nuevos materiales eran fluidos birrefringentes que podían ser alineados por superficies y controlados por campos eléctricos. Con el inicio de la segunda guerra mundial se detuvo gran parte de la investigación sobre cristales líquidos [11-13].

Cristales líquidos.

Desde el inicio de la educación básica, se nos enseñó que la materia existe sólo en tres estados: sólido, líquido y gas. Sin embargo, esto no es totalmente correcto. En particular, ciertos materiales orgánicos no muestran una transición única de sólido a líquido, sino una cascada de transiciones envolviendo nuevas fases. Las propiedades mecánicas y de simetría de estas fases son intermedias entre las de un líquido y un cristal.

Muchas sustancias pueden existir en más de una fase. Por ejemplo, el agua es un sólido bajo 0°C , y líquido entre 0 y 100°C , y un gas arriba de los 100°C . Estas tres fases son diferentes unas de otras debido a que las moléculas de cada fase poseen diferente orden. En los sólidos las moléculas solo pueden ocupar ciertas posiciones. Por esto se puede decir que los sólidos poseen orden posicional. También es posible que un

sólido tenga orden orientacional, donde las moléculas en sus posiciones específicas tienen orientaciones específicas unas con otras. Cuando un sólido se funde, ambos tipos de orden se pierden completamente, sin embargo, para algunos materiales específicos existe una fase intermedia entre el sólido y el líquido. A esta fase se le llama cristal líquido y es caracterizada por tener algún tipo de orden de largo alcance.

En la fase de líquido isotrópico las posiciones de los centros de masa de las moléculas son completamente arbitrarias y los ejes moleculares también están orientados completamente al azar. Sin embargo, cuando un sólido se transforma en un cristal líquido, el orden posicional puede perderse por completo pero se preserva una cierta cantidad de orden orientacional. En estas condiciones las moléculas de un cristal líquido se mueven como las de un líquido convencional, pero al hacerlo también tienden a permanecer orientadas en cierta dirección. Es decir, al fluir exhiben cierto grado de alineación en una dirección preferente. Aunque este orden orientacional no es tan intenso ni perfecto como el de un sólido, representa un grado de orden que no está presente en los líquidos isotrópicos ordinarios y por eso los cristales líquidos constituyen una nueva fase de la materia.

El término mesofase se usa para designar las diferentes fases de los materiales líquidos cristalinos y a las moléculas que forman mesofases se les llama mesogénicas.

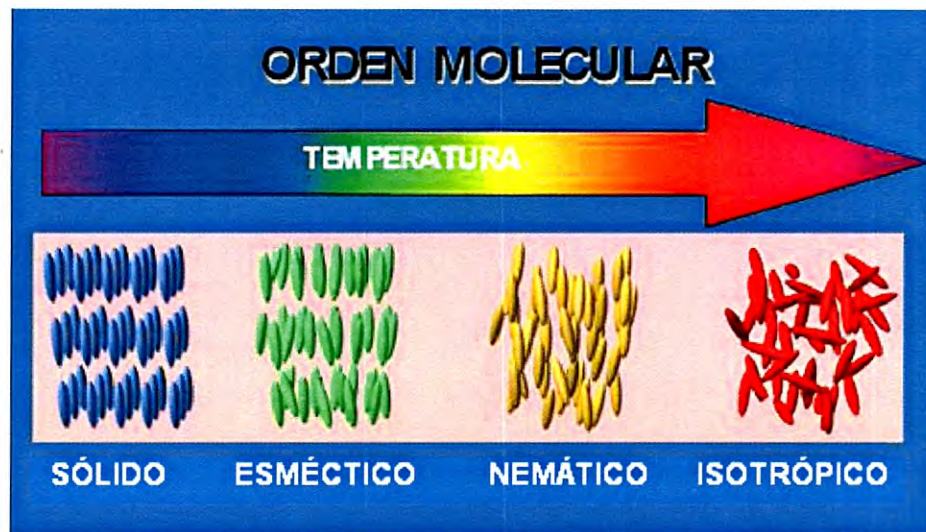


Fig. 1.1 Esquema del orden molecular en función de la temperatura.

Diferentes tipos de moléculas pueden formar fases líquido cristalinas, sin embargo, todas las moléculas mesogénicas tienen en común el ser altamente anisotrópicas en su forma. Esto implica que, o bien su estructura (forma) es tal que uno de los ejes moleculares es muy diferente que los otros dos ejes, o que partes diferentes de la molécula tienen propiedades de solubilidad muy diferentes. El tipo más común de molécula que forma cristales líquidos es una molécula de forma alargada en forma de "varilla rígida", es decir, uno de los ejes moleculares es mucho mayor que los otros dos. Los compuestos formados por este tipo

de moléculas se llaman calamíticos y una porción de estas moléculas debe ser considerablemente rígida para poder mantener una forma alargada, para así provocar interacciones que favorezcan el alineamiento. Una estructura química que favorece estas propiedades es la que consta de dos o más anillos bencénicos unidos por grupos químicos rígidos, con cadenas de hidrocarbones en los extremos, por ejemplo. Sin embargo, hay numerosas variaciones como el sustituir una de estas cadenas por grupos que contengan dipolos permanentes. Dos ejemplos muy comunes de moléculas calamíticas se muestran en las Figs. 1.2 y 1.3.

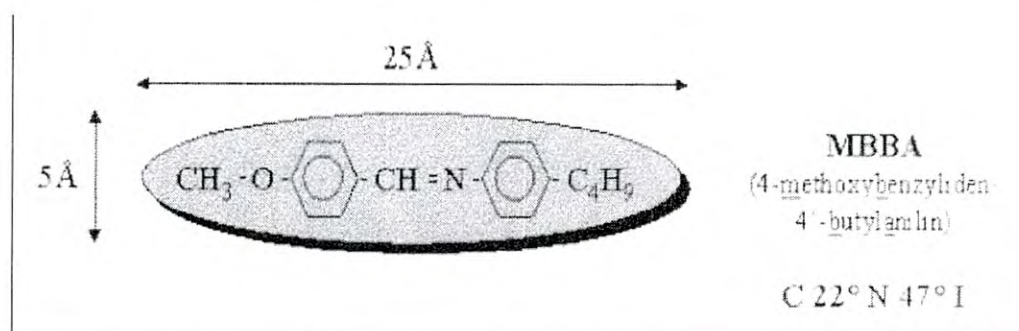


Fig. 1.2 Molécula MBBA.

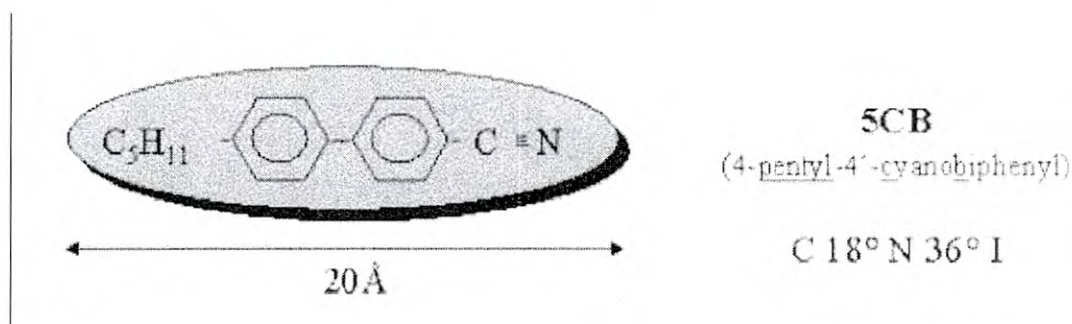


Fig. 1.3 Molécula 5CB.

Clasificación y diferentes mesofases.

Los cristales líquidos pueden clasificarse en dos categorías principales:

i) Termotrópicos

ii) Liotrópicos

Estos dos tipos se diferencian entre sí por los mecanismos físicos que producen la auto organización o el orden de la fase. En los termotrópicos la transición al estado líquido cristalino se induce térmicamente. Esto puede lograrse aumentando la temperatura de un sólido, o bien, disminuyendo la temperatura de un líquido isotrópico.

Para los cristales líquidos liotrópicos la variable importante que determina la formación de mesofases es la concentración de la solución, también la temperatura interviene para determinar la estabilidad de la mesofase, pero esta afecta en un grado mucho menor. En algunas mesofases, las transiciones liotrópicas ocurren debido a la influencia de solventes, no tanto a un cambio de temperatura. Típicamente, los mesógenos liotrópicos son anfífilicos, lo que significa que están compuestos tanto por partes liofílicas (que atraen al solvente) como partes liofóbicas (que repelen al solvente). Un ejemplo de estas mesofases son los jabones y diversos fosfolípidos. Como puede verse en la Fig. 1.5,

éstos compuestos tienen un grupo o “cabeza polar” hidrofílica unida a un grupo formado por una cadena hidrofóbica de carbonos (“cola”).

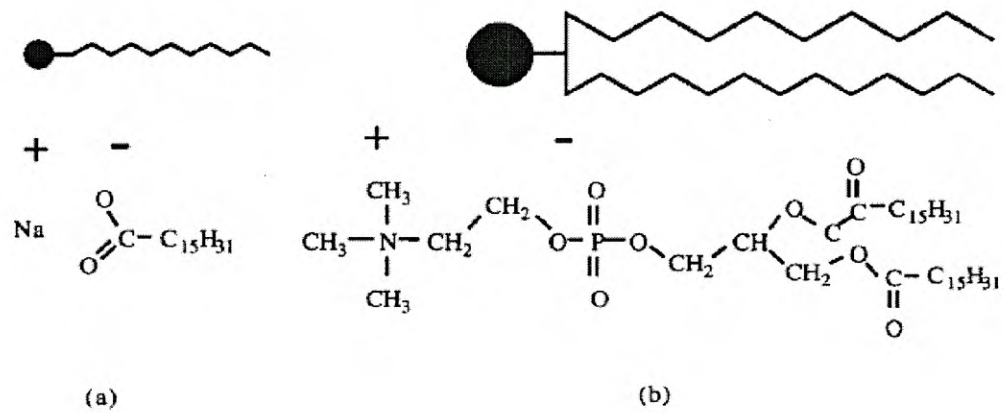


Fig. 1.5 Dos liotrópicos.

Cuando estos compuestos se disuelven en un solvente polar como el agua, las colas se organizan de manera tal que presentan las cabezas polares al solvente. Para el jabón estas estructuras se llaman micelas y para los fosfolípidos se llaman vesículas, como se muestra en la Fig. 1.6.

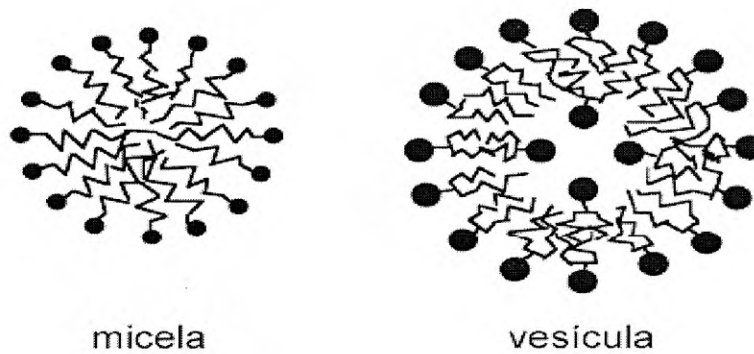


Fig. 1.6 Moléculas anfifílicas en un solvente polar.

Otro tipo de moléculas que pueden formar cristales líquidos son los polímeros. Varias secciones del polímero deben ser rígidas para que puedan formar mesofases. Un polímero de cadena principal tiene unidades estructurales rígidas, parecidas a moléculas calamíticas, separadas por cadenas flexibles de carbonos. En los polímeros de cadena lateral las secciones rígidas están unidas a cadenas poliméricas largas y flexibles por cadenas cortas de carbonos. Ambas fases se muestran esquemáticamente en la Fig. 1.7.

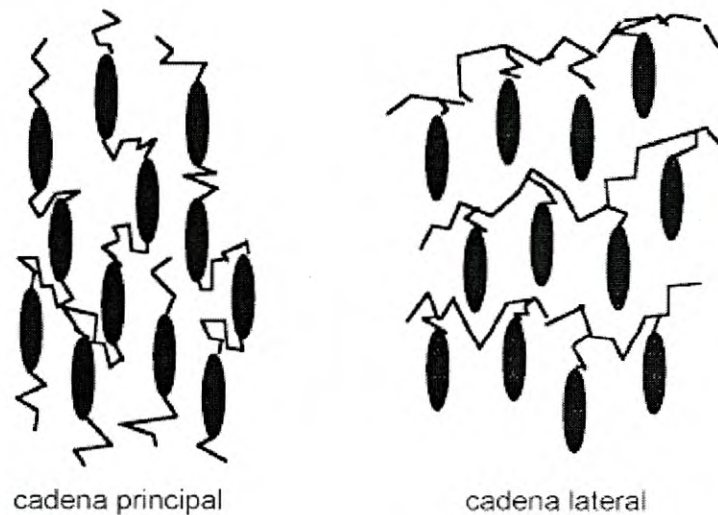


Fig. 1.7 Cristales líquidos poliméricos.

Finalmente, algunas moléculas largas y rígidas pueden desarrollar orden líquido cristalino cuando se disuelven en un solvente a altas concentraciones. Muchas de estas moléculas son de importancia biológica. Un ejemplo específico es el virus del mosaico del tabaco (TMV),

Fig. 1.8. A estas mesofases se les llama soluciones poliméricas para diferenciarlas de los polímeros líquido cristalinos y de los liotrópicos.

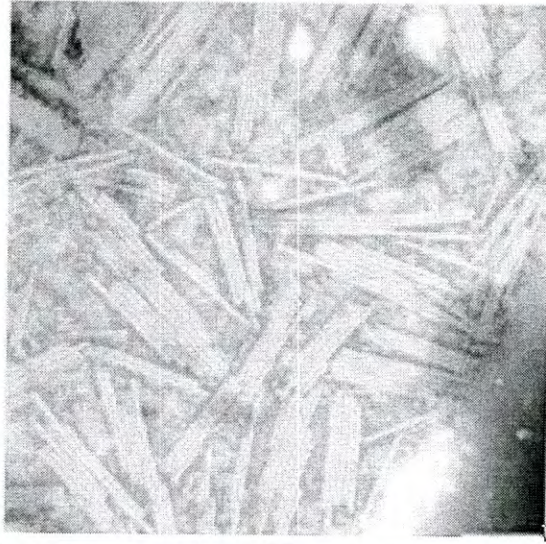


Fig. 1.8 Virus del mosaico del tabaco.

Definición de orden.

La estructura líquido cristalina está descrita por los parámetros siguientes:

- i) Orden posicional: describe el grado en que una molécula o grupo de moléculas muestran invariancia trasnacional.
- ii) Orden orientacional: representa en qué medida las moléculas tienden a alinearse a lo largo de una dirección común.

Es intuitivo representar la dirección de orientación colectiva preferencial de las moléculas por una "flecha", a la que se le llama el director del cristal líquido. Más precisamente, el director es un vector unitario \hat{n} que determina la dirección de orientación promedio y preferente de los ejes moleculares en un elemento de volumen del material. Dada una dirección, los dos sentidos asociados a ella son equivalentes.

El grado de orden presente es variable según la naturaleza de cada mesofase. Las diversas mesofases que aparecen cuando se calienta un sólido exhiben una jerarquía bien definida en el sentido que primero aparecen las más ordenadas y a medida que sigue aumentando la temperatura, disminuye el grado de orden hasta que el cristal líquido se convierte en líquido isotrópico.

Fases de los cristales líquidos.

Las fases de los cristales líquidos se definen según el tipo de orden que presenten las moléculas. Entre las fases más importantes de los cristales líquidos se encuentran los nemáticos, esmécticos y colestéricos.

La fase nemática es la más desordenada de las fases líquido cristalinas y la más cercana a un líquido isotrópico. Se caracteriza por que sus moléculas que no exhiben orden posicional, pero que sí muestran cierto orden orientacional de largo alcance en una dirección. Es decir, la posición de sus centros de masa es totalmente arbitraria, pero los ejes moleculares, y con ello el director, se alinean en una dirección preferente, en promedio, Fig. 1.9.

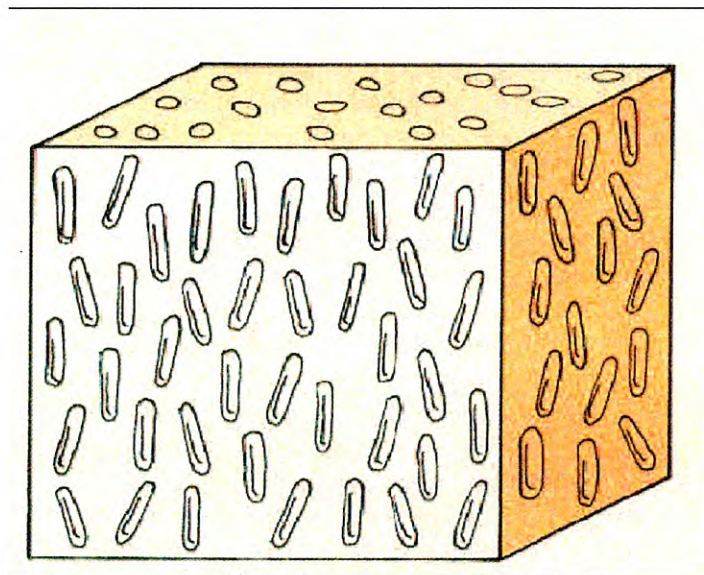


Fig.1.9 Nemático en bulto.

Sin embargo, en general, ésta dirección preferencial varía de punto a punto en el medio, pero una muestra nemática alineada uniformemente es ópticamente uniaxial (posee un eje óptico) y fuertemente birrefringente. Esta mesofase debe su fluidez a la facilidad con que las moléculas pueden deslizarse unas sobre otras manteniendo su paralelismo.

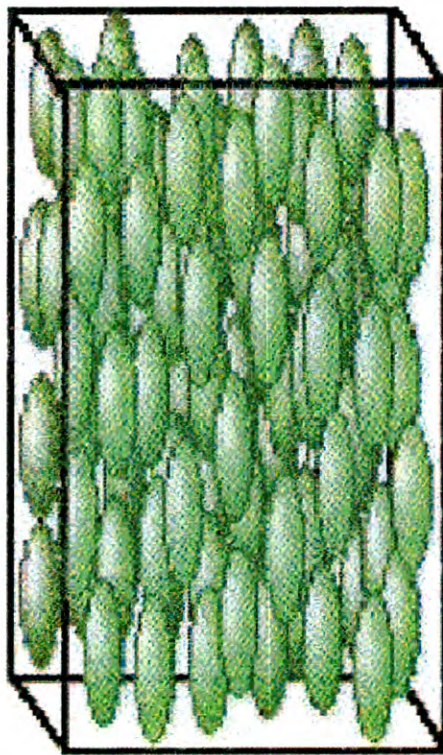


Fig. 1.10 Fase nemática.

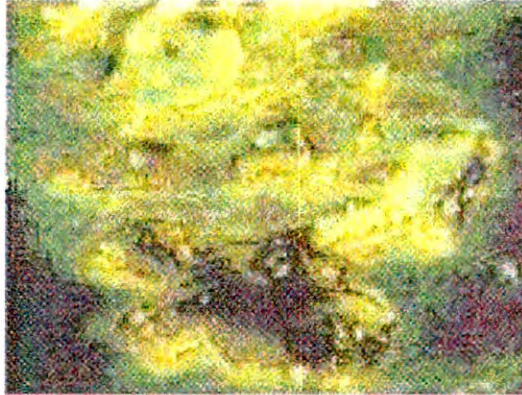


Fig. 1.11 Imagen de un nemático en un microscopio de polarización.

En la Fig. 1.11 se muestra una fotografía de la fase nemática tomada con un microscopio de polarización, que es la herramienta más usada para identificar las mesofases y las transiciones de fase entre ellas. En la Fig. 1.10 se muestra un esquema donde se ve claramente que los cristales líquidos son materiales anisotrópicos. Es decir, sus propiedades físicas (mecánicas, ópticas, de transporte, etc.) varían con el grado de orden. Si este es grande, el material es muy anisotrópico; mientras que si es pequeño, el material es casi isotrópico.

Fases Esmécticas. La palabra esméctico se deriva de la palabra griega "smektikós" referente al "jabón", porque éstos materiales poseen propiedades mecánicas semejantes a las del jabón. De hecho, la sustancia gruesa y resbalosa que se encuentra en el fondo de un recipiente que contiene jabón es un tipo de mesofase esméctica. Estas son unas de las

fases más ordenadas y se caracterizan por tener estructuras estratificadas con una variedad de arreglos dentro de cada estrato y presentan orientación molecular en cada plano. El movimiento de las moléculas se restringe a éstos planos; las moléculas se difunden al azar y el orden posicional sólo existe por estar contenidas en un plano.

En este sentido estas mesofases preservan cierto grado del orden posicional de los sólidos. Por lo tanto, las fases esmécticas muestran tanto orden posicional como orientacional, Figs. 1.12-1.14.

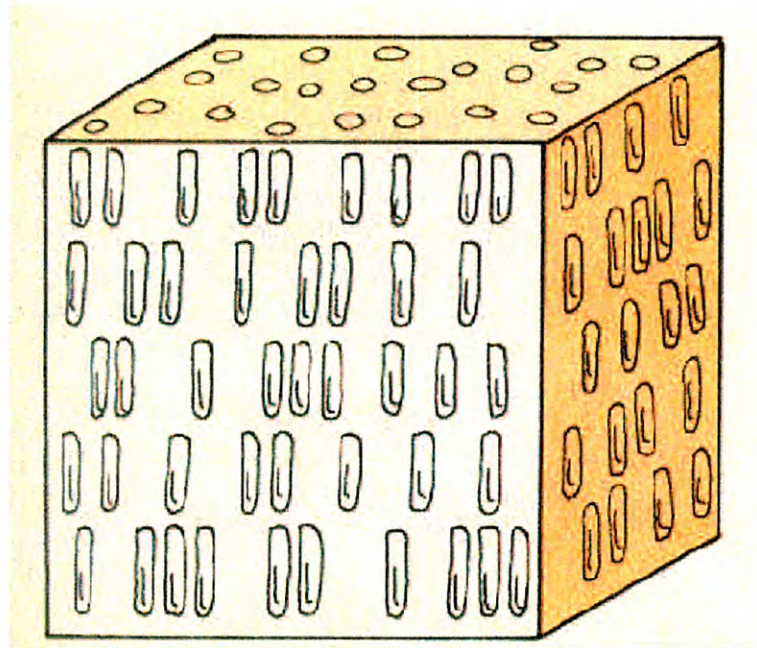


Fig. 1.12 Esmético A en bulto

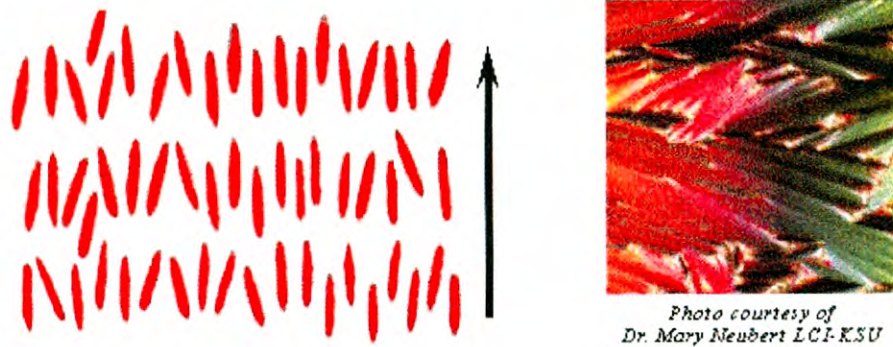


Fig. 1.13 Imagen de un Esmético A en un microscopio de polarización

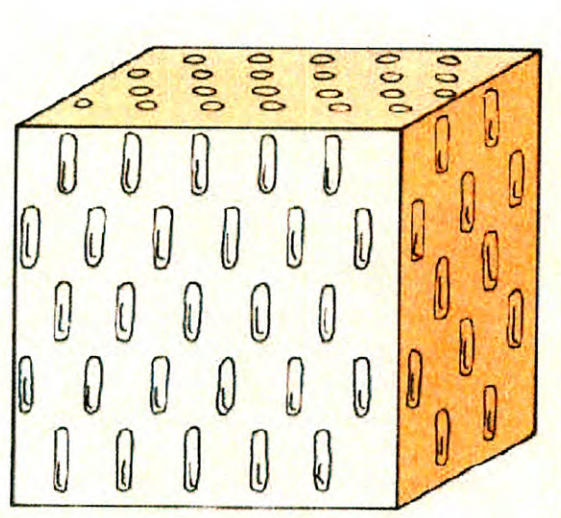


Fig. 1.14 Esmético B en bulto

Por ejemplo, en cada plano de la fase esméctica A, Figs. 1.12, 1.13, el director es perpendicular al plano esméctico y no existe orden posicional dentro de la capa. Las interacciones entre capas son débiles comparadas con las fuerzas laterales. En consecuencia, los estratos se deslizan fácilmente unos sobre otros y esto se manifiesta en propiedades fluidas de la fase, pero son mucho más viscosas que un nemático.

En cambio en la fase esméctica B, el director también es perpendicular al plano esméctico, pero las moléculas tienden a arreglarse dentro del plano en un patrón de hexágonos y se dice que exhiben orden orientacional de ligaduras de largo alcance. Fig. 1.15.

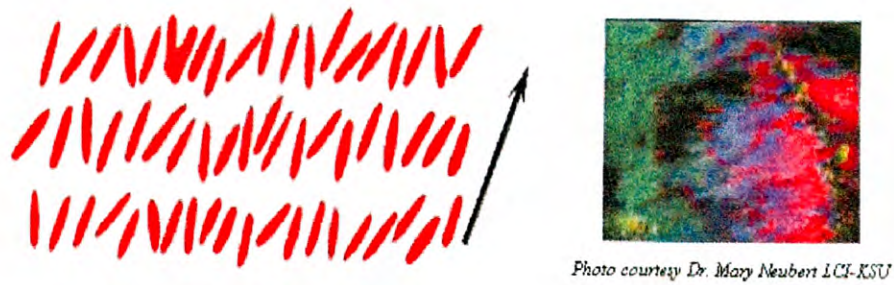


Fig. 1.15 Imagen de un Esmético B en un microscopio de polarización

En la fase esméctica C, Fig. 1.16, las moléculas se arreglan como en la mesofase esméctica A, pero el director exhibe un ángulo constante de inclinación con respecto a la normal al plano esméctico [14].

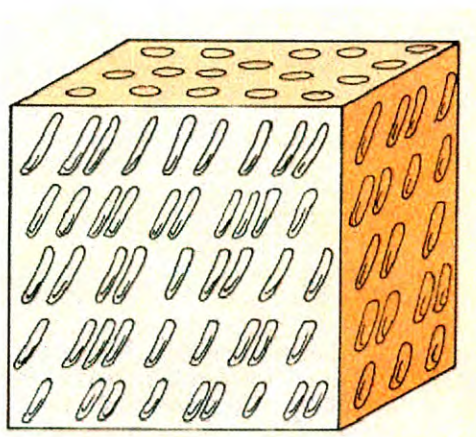


Fig. 1.16 Esmético C en bulto.

Capítulo 2: Cristales líquidos colestéricos y propiedades ópticas.

Cristales líquidos colestéricos.

Si en un cristal líquido nemático disolvemos una molécula quiral (diferente que su imagen espejo), encontramos que la estructura sufre una distorsión helicoidal, y por esto se le llama también fase nemática quiral. Esta fase está compuesta por moléculas quirales que producen fuerzas intermoleculares que favorecen el alineamiento entre las moléculas, formando un pequeño ángulo entre sí. Esto lleva a la formación de una estructura con un “torcimiento (twist)” espontáneo alrededor del eje normal a la dirección preferencial de orientación.

La estructura puede visualizarse como una columna de capas nemáticas bidimensionales en las que el director en cada capa está ligeramente “torcido” con respecto a la capa superior y la inferior, Fig. 2.1.

Esto da lugar a una hélice con un eje normal a las capas que gira alrededor de él de manera regular, Fig. 2.2, y que es la responsable de las propiedades ópticas únicas que presenta esta mesofase, como la reflexión selectiva de luz circularmente polarizada.

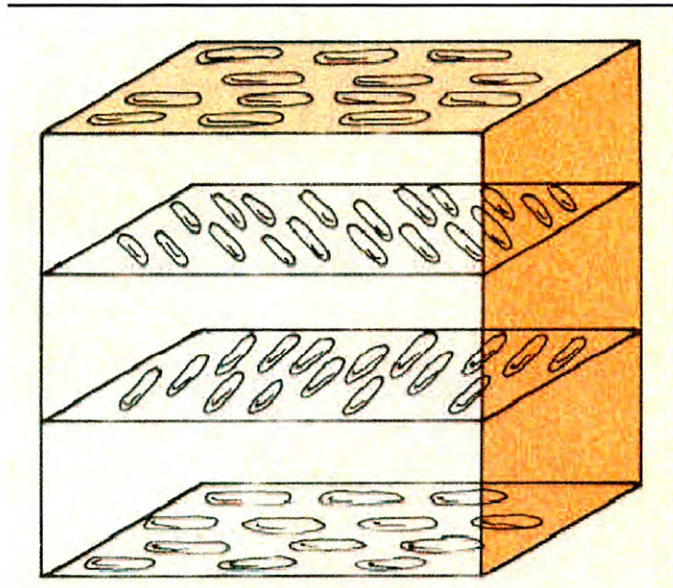


Fig. 2.1 Colestérico en bulto.

Una característica muy importante de la mesofase colestérica es el “pitch” (p), de la hélice. Este se define como la distancia que requiere el director para dar un giro de 360° . Fig. 2.2.

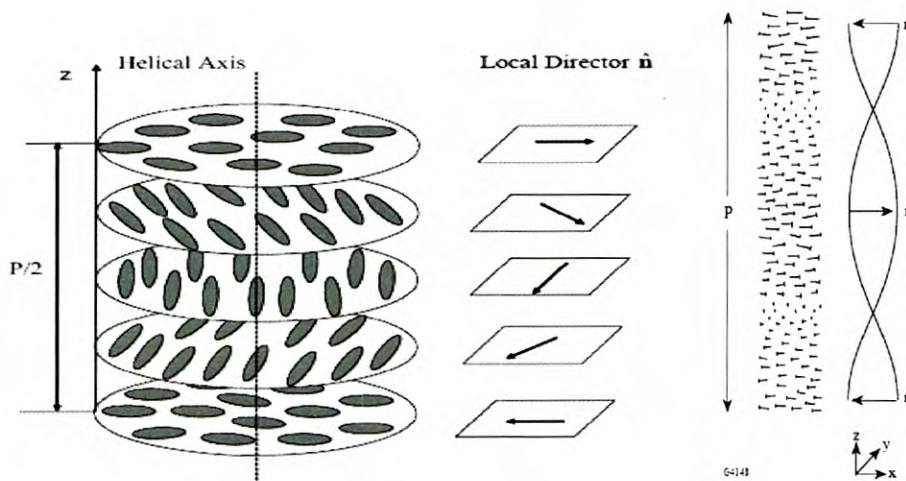


Fig. 2.2 Hélice colestérica.

Un rayo de luz, de frecuencia angular ω , se manda en dirección paralela al eje helicoidal del cristal líquido colestérico. En una aproximación a orden cero, podemos pensar que el medio es casi isotrópico, con cierto índice de refracción promedio \bar{n} . Entonces, la longitud de onda en el medio es

$$\lambda = \frac{2\pi c}{\bar{n}\omega}$$

En el siguiente orden de aproximación, podemos ver que el medio ya no es isotrópico; las propiedades ópticas están moduladas con un periodo espacial. Y esto permite que se puedan presentar reflexiones de Bragg:

$$p = m\lambda \quad (m \equiv \text{numero entero}) \quad (p \equiv \text{pitch})$$

Experimentalmente se puede observar una reflexión de Bragg ($m=1$). Las reflexiones de orden mayor ($m=2,3,\dots$) están prohibidas para una incidencia normal [15].

La luz reflejada está polarizada circularmente, por lo que en cualquier instante, el patrón del campo eléctrico de la onda reflejada es una hélice, con una forma idéntica a la hélice del cristal líquido colestérico. Fig. 2.3.

Si analizamos la onda incidente como dos componentes de polarizaciones circulares opuestas, encontramos que sólo una componente es reflejada significativamente, esta es la componente que tenga el patrón eléctrico de

forma idéntica a la hélice del colestérico. La otra componente se transmite sin reflexión significativa. Fig. 2.3.

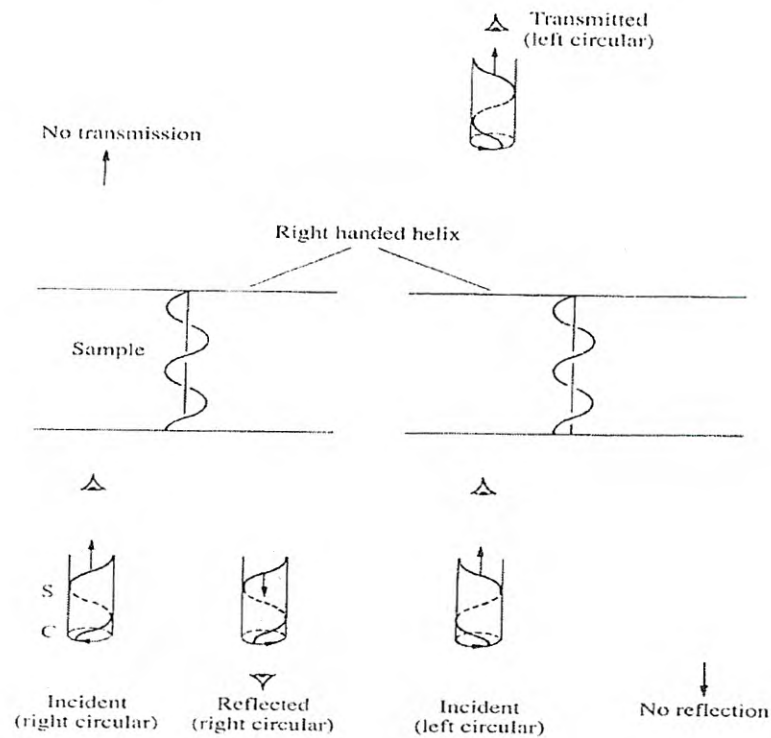


Fig. 2.3 Reflexión de Bragg y transmisión del haz incidente con polarizaciones izquierda y derecha.

De esto se obtiene una propiedad muy importante de la estructura helicoidal, que es su habilidad para reflejar selectivamente la luz de longitudes de onda iguales al pitch "p", de manera que un color será reflejado cuando "p" sea igual a la longitud de onda del color. Fig. 2.4.

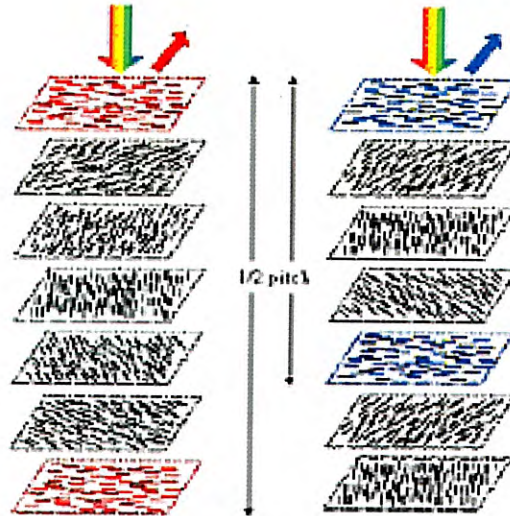


Fig. 2.4 Reflexión selectiva de luz del CLC según el valor del pich.

La longitud de onda de reflexión está relacionada con el pich mediante la siguiente expresión

$$\lambda = \bar{n}p$$

En la ecuación anterior, \bar{n} es el índice de refracción promedio del material.

En la realidad, la reflexión no es de una sólo longitud de onda, sino que ocurre en una banda de $\Delta\lambda$, tal que

$$\Delta\lambda = \Delta np$$

siendo Δn la anisotropía óptica.

La simetría uniaxial lleva a una anisotropía óptica con dos índices de refracción principales. Estos son los índices de refracción ordinario (n_o) y extraordinario (n_e), para luz con polarización perpendicular y paralela al director, respectivamente. Así, la anisotropía óptica se define como

$$\Delta n = n_e - n_o$$

La longitud de onda de la luz reflejada también puede controlarse ajustando la composición química, pues un colestérico puede consistir exclusivamente de moléculas quirales o de moléculas nemáticas con un dopante quiral. Al ajustar la concentración del dopante se controla la quiralidad y, por lo tanto, el valor de “p” [16].

En resumen, los cristales líquidos colestéricos son cristales nemáticos quirales, en los cuales la orientación del vector director se va rotando de capa en capa de cristal líquido, de manera que se forma una estructura helicoidal. Debido a que las moléculas de los cristales líquidos tienen forma alargada, las polarizaciones moleculares paralela y perpendicular al eje de simetría son diferentes. A lo largo del eje helicoidal, la constante dieléctrica tiene una modulación periódica. La propagación de luz en estos medios exhiben reflexiones de Bragg [17]. De manera que, si incide luz blanca circularmente polarizada con la misma dirección de giro que el cristal líquido colestérico, la mayor parte de esta luz será reflejada en el

rango de longitud de onda $\Delta\lambda = \Delta np$. Si la longitud de onda reflejada esta en el rango visible, los cristales líquidos colestéricos exhiben colores brillantes y pueden tener varias aplicaciones en pantallas reflectivas Fig. 2.5 [18,19].

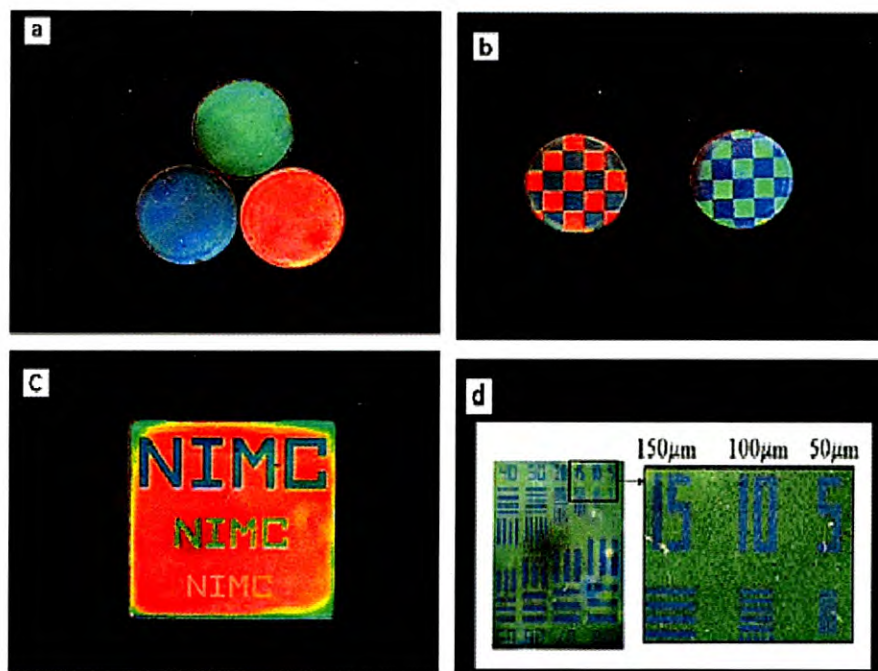


Fig. 2.5 Algunos CLC donde se aprecian los colores brillantes reflejados.

Dopantes quirales.

Para generar una fase colestérica, se ha mencionado que se necesita introducir una quiralidad. Esto puede hacerse de diferentes maneras. La quiralidad puede ser introducida al sistema teniendo uno o más centros quirales en las moléculas de cristal líquido, o por la adición de un dopante

quiral en un cristal líquido aquiral anfitrión. Cabe señalar que se puede observar experimentalmente que la adición de dopantes en pequeñas cantidades no interfiere de manera significativa con las propiedades elásticas del material y otras propiedades físicas como la birrefringencia.

Debido a que sólo se puede utilizar una pequeña cantidad de dopante para obtener un “pitch” relativamente corto para la reflexión visible, es necesario para el dopante introducir un alto grado de rotación en el material [16].

Materiales Fotónicos o Photonic Bandgap materials (PBG).

Los Materiales fotónicos (PBG) son estructuras periódicas de dieléctrico con periodicidad en una, dos o tres dimensiones. La periodicidad es del orden de la longitud de onda visible. La propagación de luz en estos materiales exhibe un hueco en la banda de luz (bandgap), un rango de frecuencia en la que la propagación clásica de la luz está prohibida (fig. 2.6). Matemáticamente, esto es resultado del teorema de Floquet [20], que dice que en ciertas regiones del espacio, no hay soluciones estables a ecuaciones diferenciales de segundo orden con coeficientes periódicos. En el caso de los fotones, las ecuaciones relevantes son las ecuaciones de Maxwell clásicas y los coeficientes periódicos son los elementos de matriz

del tensor dieléctrico. En un hueco de banda completo, la propagación de luz está prohibida en todas direcciones y para todas las polarizaciones; mientras que en huecos de banda incompletos, la propagación de luz está prohibida sólo en ciertas direcciones y polarizaciones.

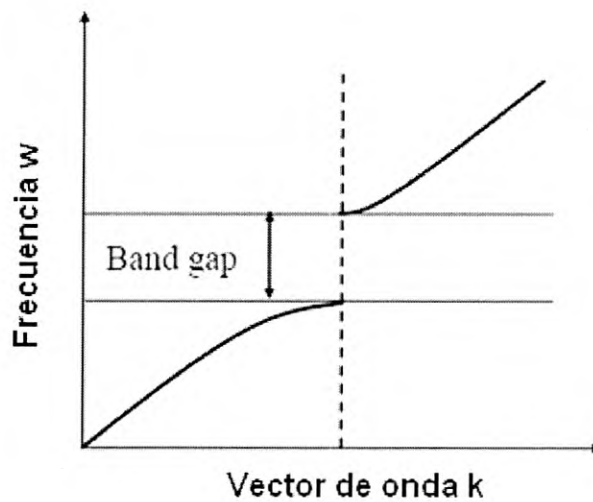


Fig. 2.6 Esquema del hueco en la banda de luz. Cuando la frecuencia ω está dentro del hueco de banda, no hay propagación permitida.

Estos materiales (PBG) pueden hacerse en tamaños macroscópicos, y la reflexión es debido a la estructura periódica del material en lugar de las paredes de las cavidades.

Los cristales líquidos colestéricos pueden considerarse como materiales con huecos de banda unidimensionales debido a que el tensor dieléctrico varía periódicamente a lo largo del eje helicoidal. En los Cristales Líquidos

Colestéricos el hueco de banda puede ajustarse cambiando el “pitch” (Fig. 2.7), ya sea estáticamente mediante la composición del material, o dinámicamente por campos externos.

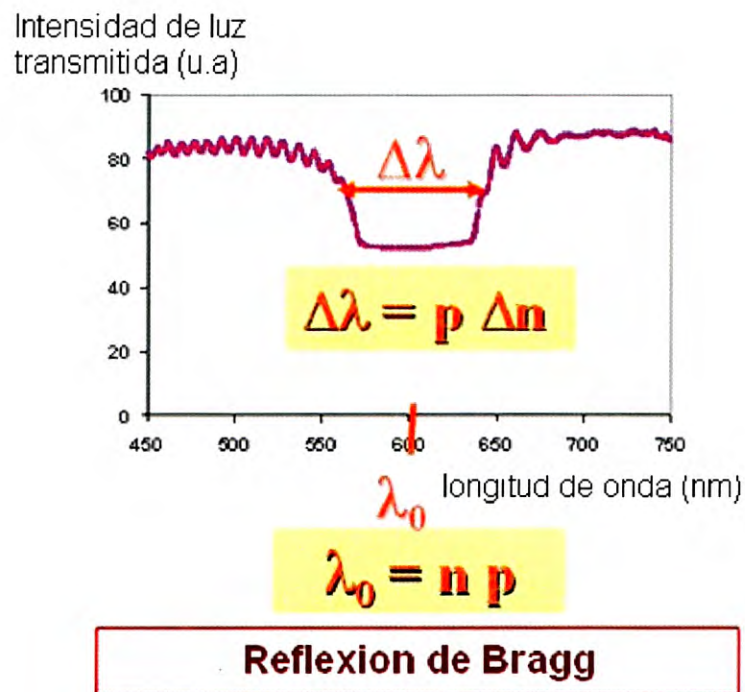


Fig. 2.7 Banda prohibida de propagación de luz (hueco de banda).

El hueco de banda solo existe en Cristales Líquidos Colestéricos de estructura plana Fig. 2.8. Aplicando un voltaje a través de la celda del cristal líquido, puedes cambiar la estructura plana por una estructura homeotrópica, que regresaría a la estructura plana cuando el voltaje se apagara. Por esto, el hueco de banda puede “prenderse” o “apagarse” entre estas dos estructuras de CLC.

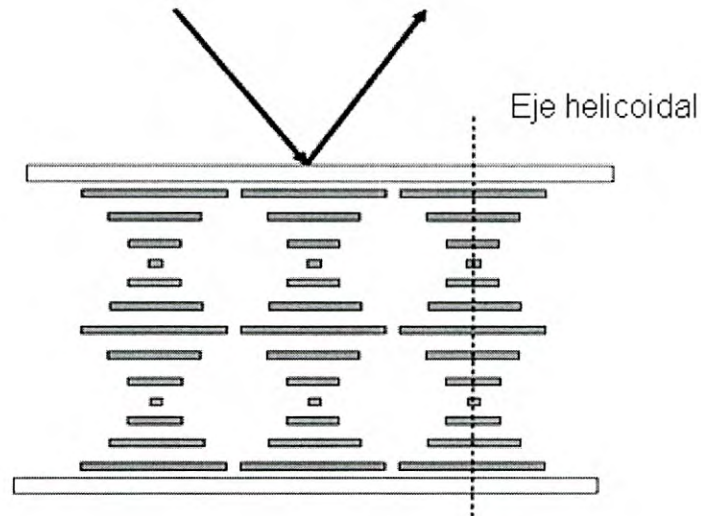


Fig. 2.8 Esquema de la textura plana de un cristal líquido colestérico.

Debido a la selectiva banda de reflexión, los cristales líquidos colestéricos se consideran materiales fotónicos en una dimensión (1D bandgap materials). Esta propiedad permite la posibilidad de generar luz láser sin la utilización de espejos externos como usualmente los poseen las cavidades láser. Cuando un colorante fluorescente es disuelto en el cristal líquido colestérico de manera que el máximo de la fluorescencia se encuentre dentro de la banda selectiva de reflexión, la propagación de cada fotón emitido se encuentra prohibida. En consecuencia, a baja intensidad de excitación el espectro de fluorescencia se ve modificado, mostrando una supresión de la emisión en el centro de la posición de la banda de reflexión y en cambio la emisión se ve incrementada en los extremos de la banda de reflexión selectiva de luz.

Emisión de luz láser.

En este apartado se dará una introducción al fenómeno de emisión de luz como preámbulo para retomar la emisión de luz láser en términos de entender la importancia del presente trabajo.

Cuando una molécula o un átomo es excitado a un nivel de energía más alto E_2 por la absorción de un fotón, el impacto de un electrón o una reacción química, se puede liberar energía en forma de otro fotón y decaer a un nivel de energía menor E_1 . En general, el fotón emitido tiene una energía $h\nu_{21} = E_2 - E_1$. La emisión de luz puede ser espontánea o estimulada (fig. 2.9). La emisión estimulada es originada por la presencia de una radiación externa. El fotón emitido por la molécula excitada tendrá la misma energía, polarización y dirección que el fotón de excitación (fig. 2.9 b). Para moléculas de colorantes orgánicos en soluciones, la transición involucra niveles de energía electrónica, vibracional y rotacional debido a las interacciones moleculares, por lo que el espectro de emisión es amplio, es decir, es una banda. En un colorante, la emisión que va del primer singulete al estado base se llama fluorescencia, y el tiempo de decaimiento está en el orden de los nanosegundos. La emisión que va desde el primer triplete al estado base se llama fosforescencia, y el tiempo de decaimiento va del orden de micro a milisegundos.

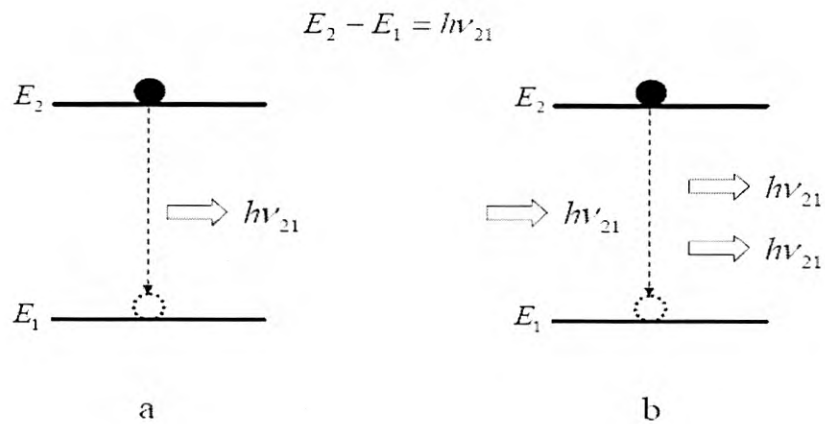


Fig. 2.9 Esquema de a) emisión espontanea y b) emisión estimulada.

Un láser, por sus siglas en ingles (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation), típicamente consiste de un medio amplificador en el que la intensidad de la luz es amplificada por una emisión estimulada, y un resonador que produce una reacción y selecciona la longitud de onda a amplificar. En un láser convencional, el medio amplificador está compuesto por moléculas de colorante fluorescentes. El caso más simple de un resonador está construido con dos espejos cóncavos (fig. 2.10).

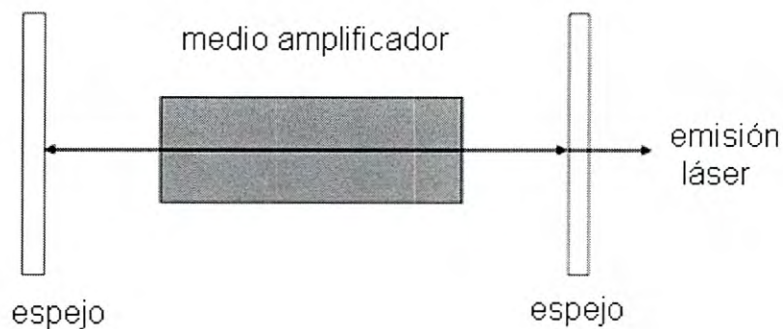


Fig. 2.10 Esquema de un láser.

Clásicamente, la emisión de luz proviene de las oscilaciones de un dipolo eléctrico u otro multipolo. En la descripción de la mecánica cuántica, los niveles de energía electrónicos están cuantizados. Los niveles de energía corresponden a soluciones de la ecuación de Schrödinger que describe los estados electrónicos de acuerdo a la siguiente expresión [21]:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Donde \hat{H} es el Hamiltoniano del sistema, E es el autovalor de la energía y Ψ es la función de onda. Si los estados excitados fueran verdaderamente estacionarios, es decir, que no cambian en el tiempo, las moléculas podrían permanecer en estados excitados para siempre sin decaer. En la realidad, todos los estados excitados tienen tiempos de decaimiento finitos, y regresan al estado base debido a perturbaciones exteriores. Estas perturbaciones pueden provenir de las colisiones moleculares, interacciones dipolares o campos externos.

Si una molécula en estado excitado se encuentra en el vacío donde no existen perturbaciones, la molécula seguirá emitiendo luz. La razón de este fenómeno va mas allá de la química cuántica donde la radiación es tratada como continua. En electrodinámica cuántica, tanto la energía como la radiación están cuantizadas. El origen de la emisión espontánea es conocido como fluctuación de campo vacío. Incluso cuando no hay luz

en el espacio libre alrededor de la molécula en consideración, siempre existe la fluctuación cuántica del campo electromagnético en el espacio.

Esta fluctuación del campo vacío puede imaginarse como una distribución continua de modos de campo, donde cada modo puede ser descrito por su frecuencia ν , el vector de onda \mathbf{k} y su polarización. Cada modo de fluctuación del vacío tiene energía $h\nu/2$, y puede estimular a la molécula para que emita luz [22].

Purcell fue el primero en reconocer que esta emisión espontánea no era una simple propiedad de una molécula aislada [23]. Más bien, es una función de la densidad de estados ρ , que es la densidad de los modos ópticos disponibles para la emisión de una molécula excitada. La tasa de emisión espontánea W para una molécula en estado excitado está dada por la regla dorada de fermi [24]:

$$W \propto \frac{2\pi}{\hbar} |V|^2 \rho$$

Donde $|V|$ es el valor esperado del Hamiltoniano perturbado \hat{H}' , $V = \langle \psi_f | \hat{H}' | \psi_i \rangle$, donde ψ_f y ψ_i son las funciones de onda de los estados final e inicial de la molécula. Dependiendo del valor de ρ , la tasa de emisión espontánea puede aumentar o disminuir hasta ser nula. Específicamente,

si no hay modos ópticos disponibles para las moléculas excitadas, la emisión espontánea es prohibida. Si ρ está disponible sólo en cierta longitud de onda, entonces la emisión espontánea ocurrirá sólo en una longitud de onda particular.

Capítulo 3: Propiedades ópticas del CLC reportadas por Wenyi Cao.

En este capítulo se presentan los resultados del estudio de propiedades ópticas y de emisión láser del colorante DCM disuelto en una película de cristal líquido colestérico, el cual fue reportado por Wenyi Cao y colaboradores [25]. El objetivo de comparar las propiedades ópticas del colorante láser DCM después de 7 años de haberse disuelto en cristal líquido colestérico, tiene la finalidad de evaluar si aun reúne las características de medio emisor de luz láser, tal y como fue reportado previamente por Wenyi Cao.

En el año 2002, Wenyi Cao, utilizó una mezcla de cristales líquidos, los nematicos E7 y E48 mezclados con el colestérico BLO65 y el quirál CB15 para formar cristales líquidos colestéricos (CLC) en los cuales el “pitch” (tamaño de la periodicidad del cristal líquido) podía ajustarse cambiando las concentraciones de los componentes. Las propiedades físicas de los componentes de la mezcla de cristal líquido usadas por Wenyi se muestran en la tabla de la Fig. 3.1.

Materials	E7	E48	CB15
Chemical name	Unknown mixtures	Unknown mixtures	(s)-(+)-4'-(2-Methyl butyl)-4-biphenyl-carbonitrile
Phase sequence	Cr-10N60.5Is	Cr-19N87Is	Cr4A-54Ch-30Is
Optical birefringence	$\Delta n = 0.225$ ($T = 20^\circ$)	$\Delta n = 0.231$ ($T = 20^\circ$)	NA at $T = 20^\circ$
Helical twist power	NA	NA	$9.6 \mu\text{m}^{-1}$

Fig. 3.1 Propiedades Físicas de los cristales líquidos utilizados en los experimentos.

Dicha mezcla de cristales líquidos fueron contaminados con el colorante láser DCM, cuyo nombre es 4-Dicyanomethylene-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran. Su fórmula química es $C_{19}H_{17}N_3$ y su masa molecular es 303.36. La estructura del colorante láser DCM se muestra en la figura 3.2. Las moléculas de DCM son alargadas y tienen forma de vara rígida, al incorporarse al cristal líquido el DCM se alinean con el director del cristal líquido manteniendo la estructura helicoidal del colestérico. Los cristales líquidos en estudio fueron confinados en una celda de cuarzo cuyo espesor era aproximadamente de 25 micras.

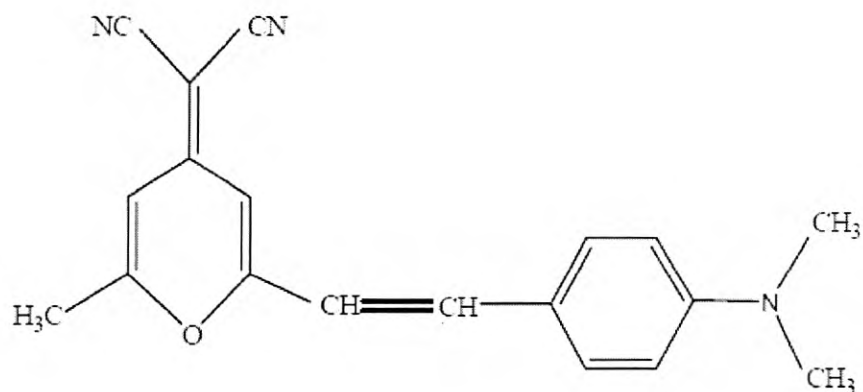


Fig. 3.2 Estructura Molecular del colorante láser DCM.

En función de que el objetivo de este trabajo es el de comparar las propiedades ópticas del colorante láser DCM después de 7 años de haberse disuelto en cristal líquido daremos a continuación un resumen de las propiedades ópticas del colorante láser DCM y de la mezcla de cristales líquidos, reportados por Wenyi Cao [26].

La Figura 3.3 muestra el espectro de absorción óptica del DCM disuelto en metanol con una concentración de 2×10^{-5} [M], el cual consta de una banda ancha que va desde 400 nm a los 550 nm y cuyo máximo se localiza alrededor de 480 nm.

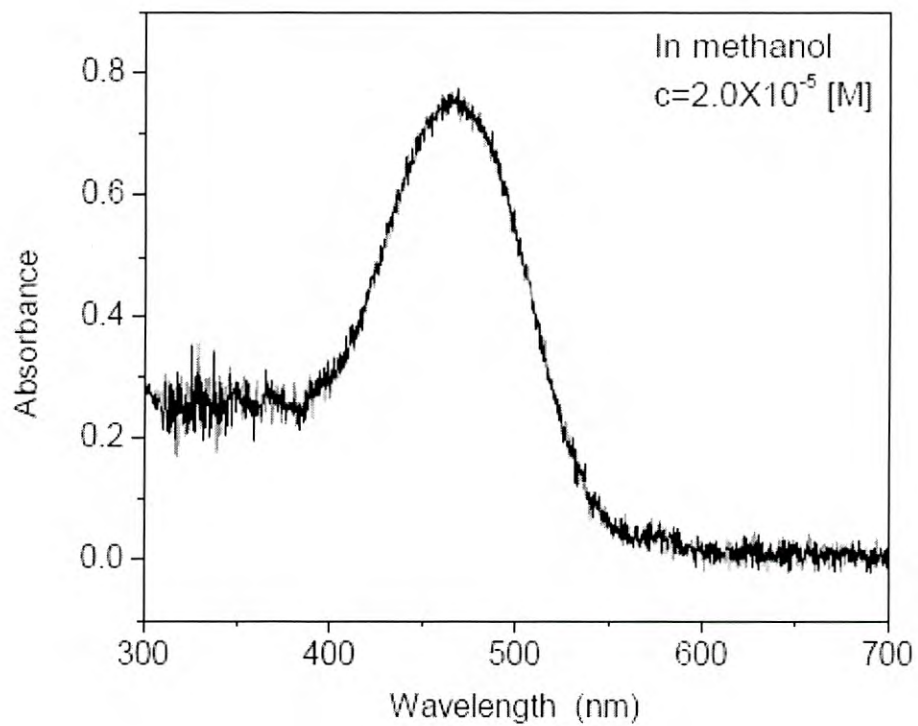


Fig. 3.3 Espectro de absorción del colorante DCM en metanol.

Esta absorción está asociada a la transición electrónica del estado base S_0 de la molécula del DCM al primer estado excitado S_1 . En la figura 3.4 se muestra el diagrama de niveles de energía típicos de las moléculas de colorantes láser.

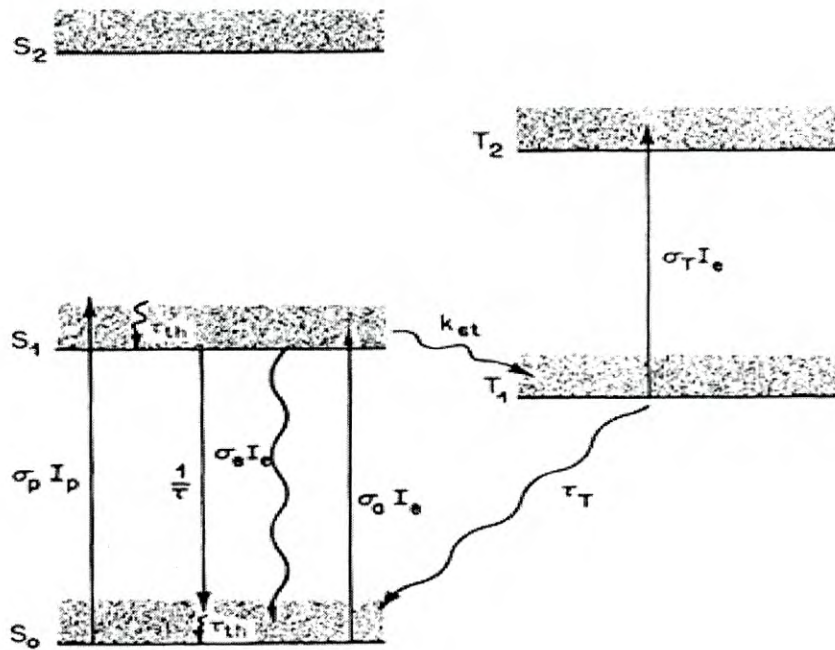


Fig. 3.4 Diagrama de niveles de energía de una molécula orgánica típica.

El espectro de emisión asociado a la transición del estado excitado S_1 al estado base S_0 de la molécula de DCM disuelto en metanol con una concentración de 2×10^{-5} [M] al ser excitado con luz de 532 nm, se presenta en la figura 3.5. Puede observarse que consiste en una emisión ancha que va desde los 540 nm, hasta los 730 nm con un máximo alrededor de los 610 nm.

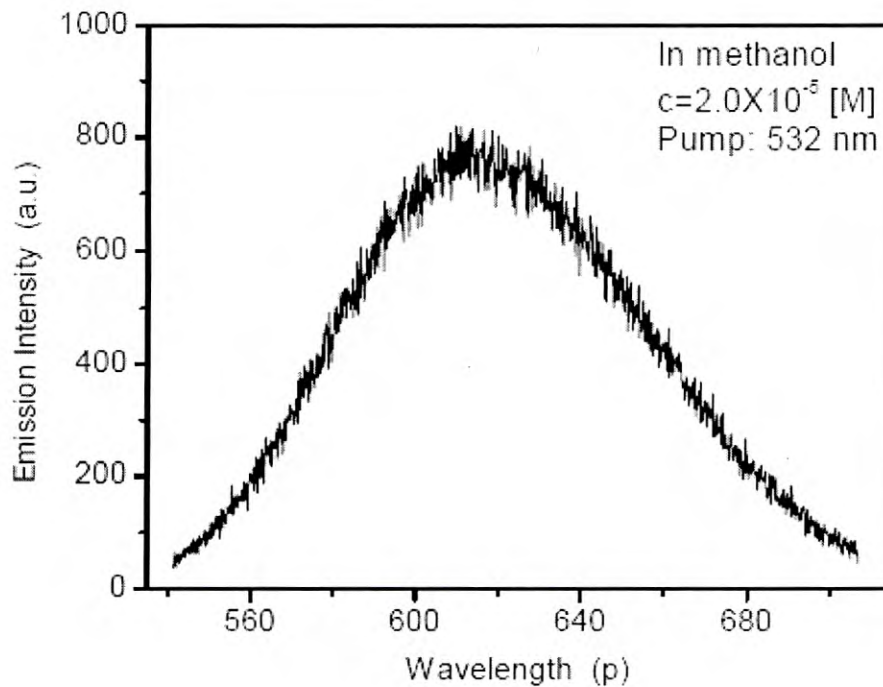


Fig. 3.5 Espectro de emisión de la molécula DCM en metanol.

Como mencionamos anteriormente, una consecuencia de la periodicidad de la estructura helicoidal y de la birrefringencia del cristal líquido, es el fenómeno de propagación PROHIBIDA de la luz para algún rango de longitudes de onda y cuya polarización sea la misma que tiene el cristal líquido colestérico. Esta propiedad es importante porque permite reflejar selectivamente la luz de ciertas longitudes de onda, cuyas características dependen del cristal líquido. Para este caso Weny Cao y colaboradores diseñaron las mezclas de cristal líquido buscando la manera que la banda de reflexión traslapara a la emisión del colorante DMC. La figura 3.6

muestra la banda de reflexión a incidencia normal del cristal líquido sin colorante la cual se localiza entre los 525 nm a 625 nm aproximadamente.

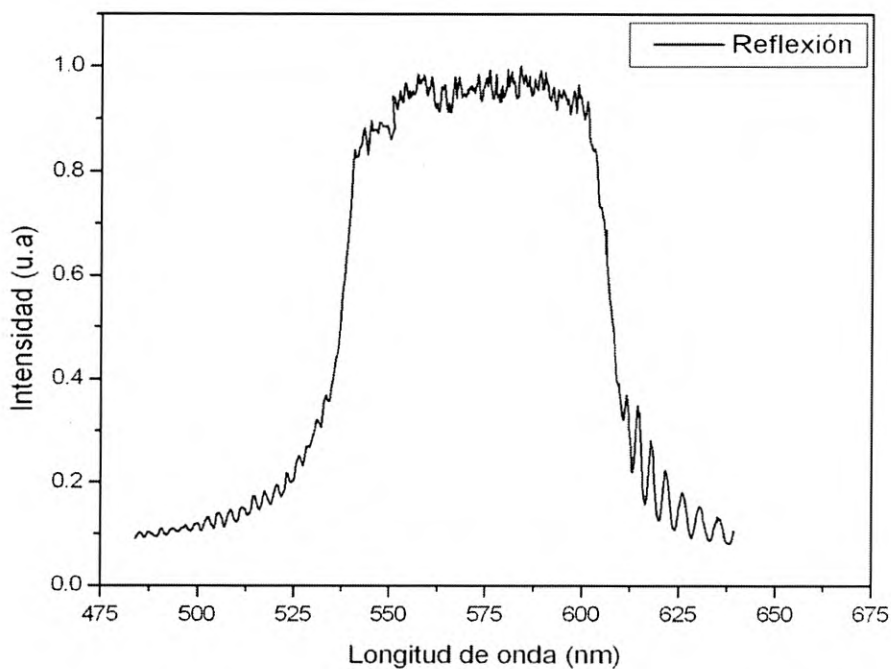


Fig. 3.6 Espectro de la banda de reflexión del cristal líquido.

Cuando la posición de la banda de reflexión del cristal líquido se traslapa con la banda de emisión del DCM, se produce una deformación en el espectro de fluorescencia. Si el máximo de la fluorescencia se encuentre dentro de la banda selectiva de reflexión la propagación de cada fotón emitido se encuentra prohibida. En la figura 3.7 se muestran sobrepuestos los espectros de emisión del DCM disuelto en metanol, del

DCM en cristal líquido y la banda de reflexión. Se puede observar que la fluorescencia del colorante en el cristal líquido en la región de traslape con la banda de reflexión, se ve suprimida en comparación con la emisión en estado isotrópico, es decir en el caso de que el DCM se disuelve en metanol. Puede observarse la buena correlación entre los máximos de emisión con los mínimos de la banda de reflexión y viceversa.

En consecuencia, a baja intensidad de excitación el espectro de fluorescencia se ve modificado, mostrando una supresión de emisión en el centro de la posición de la banda de reflexión y, en cambio, la emisión se ve incrementada en los extremos de la banda de reflexión selectiva de luz. A altas potencias de excitación, la emisión del colorante se incrementa, esto ocurre en los extremos de la banda de reflexión, a medida que se incrementa la potencia de excitación, se observa que el ancho espectral de la fluorescencia se hace angosto, pasando este umbral de excitación ocurre el fenómeno de emisión láser en los cristales líquidos colestéricos Fig. 3.8.

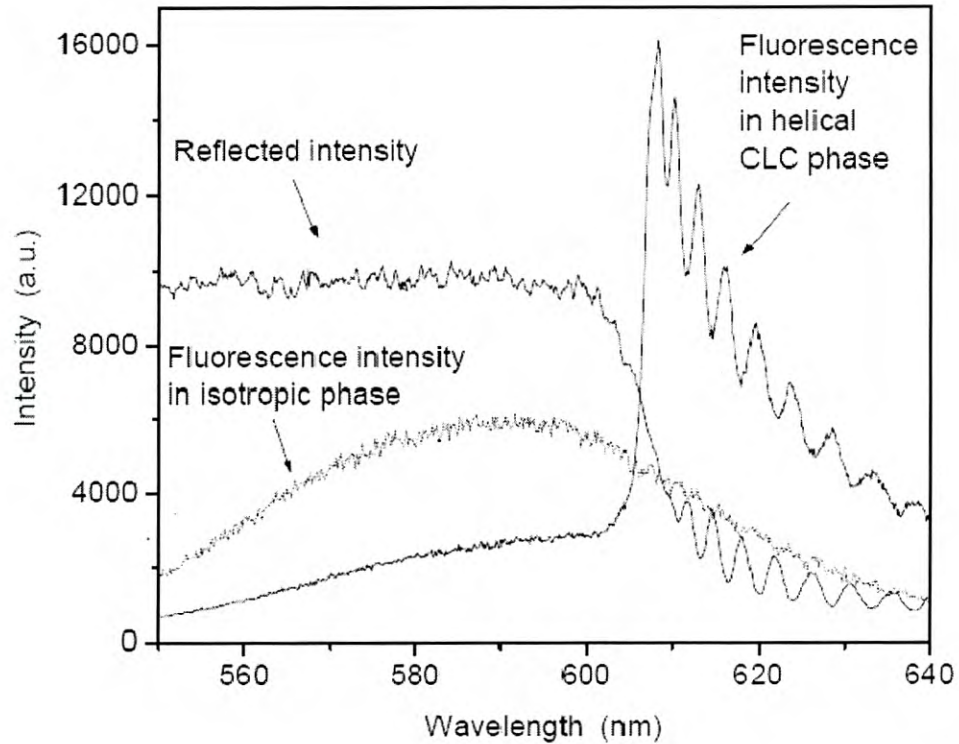


Fig. 3.7 Espectros de emisión y reflexión mostrando el efecto del traslape.

La banda de reflexión selectiva de los cristales líquidos colestéricos les da la posibilidad de ser considerados como materiales fotónicos en una dimensión (1D bandgap materials). Esta propiedad permite la posibilidad de generar luz láser sin la utilización de espejos externos como usualmente los poseen las cavidades láser.

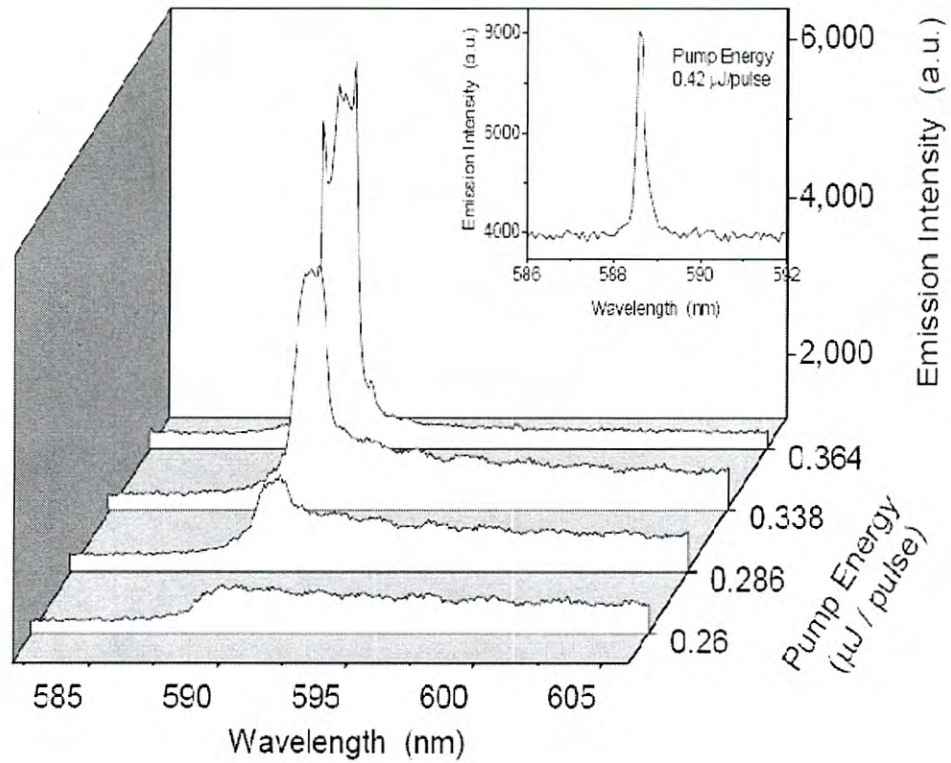


Fig. 3.8 Espectro de emisión aumentando la intensidad de excitación.

En la Fig. 3.8 se muestra que conforme se incrementa la intensidad de excitación, la intensidad de la fluorescencia justo en el borde de la banda de reflexión se va haciendo mayor y cada vez más delgada.

Capítulo 4: Técnicas Experimentales

El cristal líquido bajo estudio en este trabajo fue hecho en el Instituto de Cristales Líquidos de la Universidad de Kent en Ohio, Estados Unidos, a partir de una mezcla de cristales líquidos, los nemáticos E7 y E48 mezclados con el colestérico BLO65 y el quirral CB15 para formar cristales líquidos colestéricos (CLC). La mezcla fue contaminada con el colorante láser DCM, cuyo nombre es 4-Dicianometileno-2-metil-6-(p-dimetilaminostirilo)-4H-piran, a una concentración de 2×10^{-5} [M]. Su fórmula química es $C_{19}H_{17}N_3$ y su masa molecular es 303.36. Las propiedades físicas de los componentes de la mezcla de cristal líquido muestran en la tabla de la figura 4.1.

Materials	E7	E48	CB15
Chemical name	Unknown mixtures	Unknown mixtures	(s)-(+)-4'-(2-Methyl butyl)-4-biphenyl-carbonitrile
Phase sequence	Cr-10N60.5Is	Cr-19N87Is	Cr4A-54Ch-30Is
Optical birefringence	$\Delta n = 0.225$ ($T = 20^\circ$)	$\Delta n = 0.231$ ($T = 20^\circ$)	NA at $T = 20^\circ$
Helical twist power	NA	NA	$9.6 \mu\text{m}^{-1}$

Fig. 4.1 Tabla de propiedades físicas de los componentes del CLC.

Los cristales líquidos en estudio fueron confinados en una celda de cuarzo de dimensiones de 1 cm^2 aproximadamente y cuyo espesor es de aproximadamente 25 micras. Como se muestra en la figura 4.2.



Fig. 4.2 Fotografía de la celda del CLC en estudio.

Los experimentos para la determinación de las bandas de reflexión del cristal líquido colestérico se realizaron en el Laboratorio de Espectroscopia Óptica del Departamento de Física, utilizando el diagrama experimental mostrado en la siguiente figura 4.3.

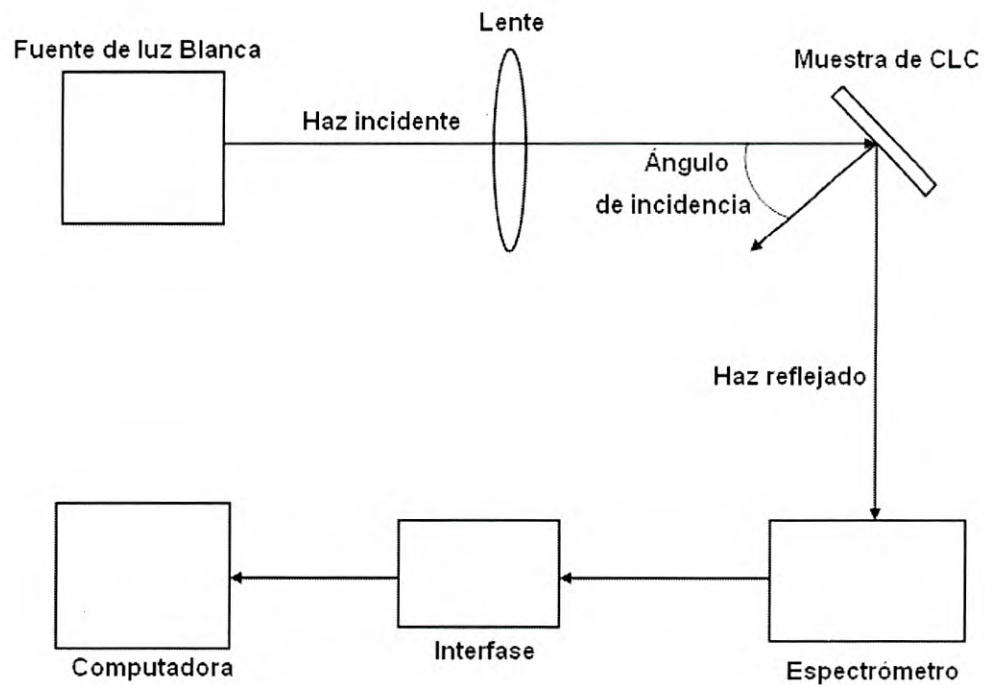


Fig. 4.3 Esquema del arreglo experimental.

El arreglo consiste de una lámpara de xenón de 450W marca Jobin Yvon, que fue utilizada como fuente de luz blanca, la cual incide sobre la muestra de cristal líquido mediante una fibra óptica marca Ocean Optics. La luz reflejada se recolecta mediante un equipo Triax 320 marca Jobin Yvon. La detección fue a través de un fotomultiplicador Hamamatsu modelo R928 con un rango espectral de (190–860) nm y el procesamiento fue mediante una interface Spectrac2 marca Jobin-Yvon. En la figura 4.4a y 4.4b se muestran imágenes del arreglo experimental real.

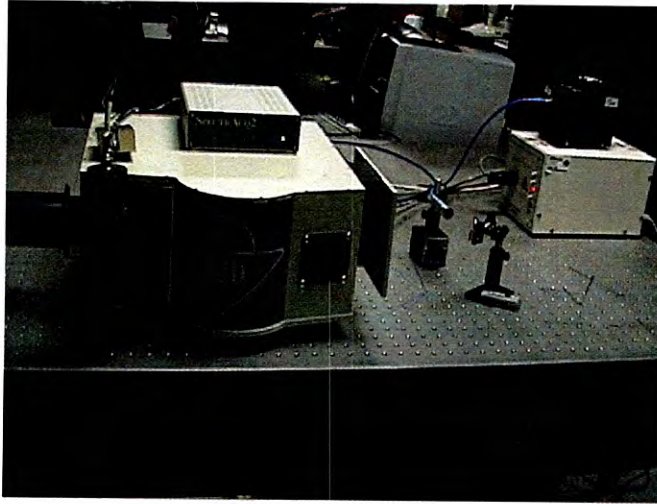


Fig. 4.4a Fotografía del arreglo experimental.

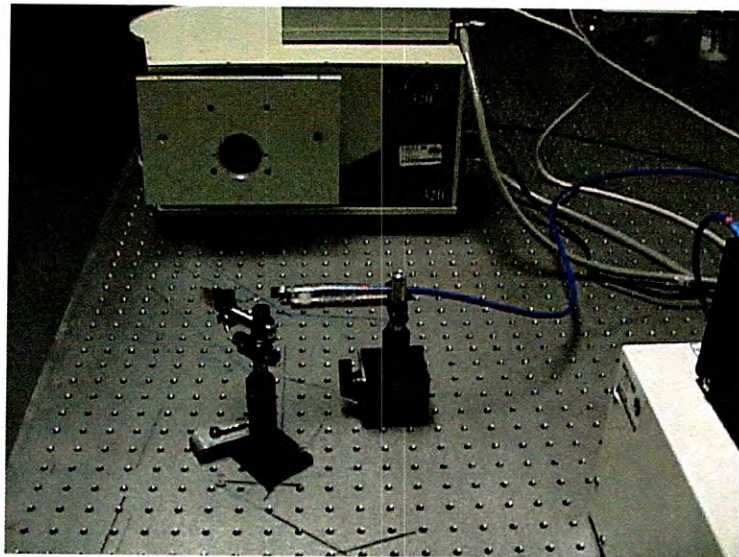


Fig. 4.4b Fotografía del arreglo experimental



Fig. 4.5 Fotografía de fluorescencia de la muestra.

En la figura 4.5 se puede observar la fluorescencia de la muestra del CLC excitado con luz ultravioleta de longitud de onda de 337 nm.

Los experimentos de fotoluminiscencia se llevaron a cabo en el Laboratorio de Estado Solido del DIFUS, usando un fluorómetro Fluorolog Marca Jobin Yvon que se muestra en la figura 4.6.

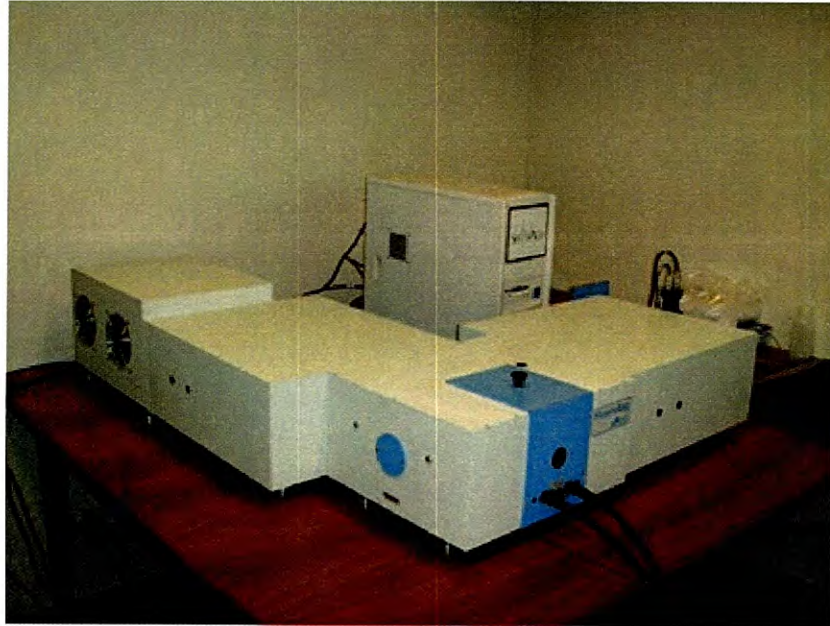


Fig. 4.6 Fotografía del fluorómetro utilizado.

Capítulo 5: Resultados.

En este capítulo se presentan los resultados del estudio de las propiedades ópticas de un cristal líquido preparado en el Instituto de Cristales Líquidos, de la Universidad de Kent, Ohio en el año 2002. Este cristal líquido después de ser analizadas sus propiedades fluorescentes y de emisión láser, en el Instituto de Cristales Líquidos, fue guardado y se mantuvo a temperatura ambiente durante 7 años, cuidando que no sufriera cambios bruscos de temperatura ni que fuera afectado por otro tipo de agentes externos.

Como se ha mencionado anteriormente, el cristal líquido colestérico es una mezcla de cristales líquidos cuya composición es el 70% en masa del cristal líquido colestérico BL06 y un 30% en masa del cristal líquido nemático E7, además de la molécula quiral CB15. También se utilizó como contaminante el colorante láser DCM (4-Dicianometileno-2-metil-6-(p-dimetilaminostirilo)-4H-piran) al 1% molar.

La muestra del cristal líquido colestérico fue contenida en una celda de cuarzo formada a partir de portaobjetos, y tiene una separación de 25 micras. La muestra presenta un color naranja, que es debida al colorante láser DCM. En la Figura 5.1 se presenta una imagen de la celda de cristal líquido con DCM y la celda con cristal líquido puro.



Fig. 5.1 Fotografía del CLC con y sin colorante láser comparado con un objeto conocido.

Para el estudio de sus propiedades ópticas, se realizaron los experimentos de determinación de la banda de reflexión del cristal líquido colestérico dopado con el colorante láser DCM a incidencia normal, la cual se muestra en la figura 5.2. Puede observarse que la banda inicia desde los 400 nm y presenta una subida súbita alrededor de los 480 y su máximo va desde los 500 nm a los 580 nm decayendo súbitamente hasta los 590 nm y desde esa longitud decae lentamente hasta los 650 nm en la cual muestra una pequeña banda de reflexión asimétrica localizada entre los 650 y 700 nm. Las características de la banda de reflexión son de tal manera que refleja principalmente la luz en la región verde, tal como se presenta en la figura 5.3, que corresponde a una fotografía de la misma celda de cristal líquido pero tomada bajo condiciones en las cuales

se muestra la luz de la lámpara de techo del laboratorio reflejada, es notorio que el color dominante en la reflexión es el verde.

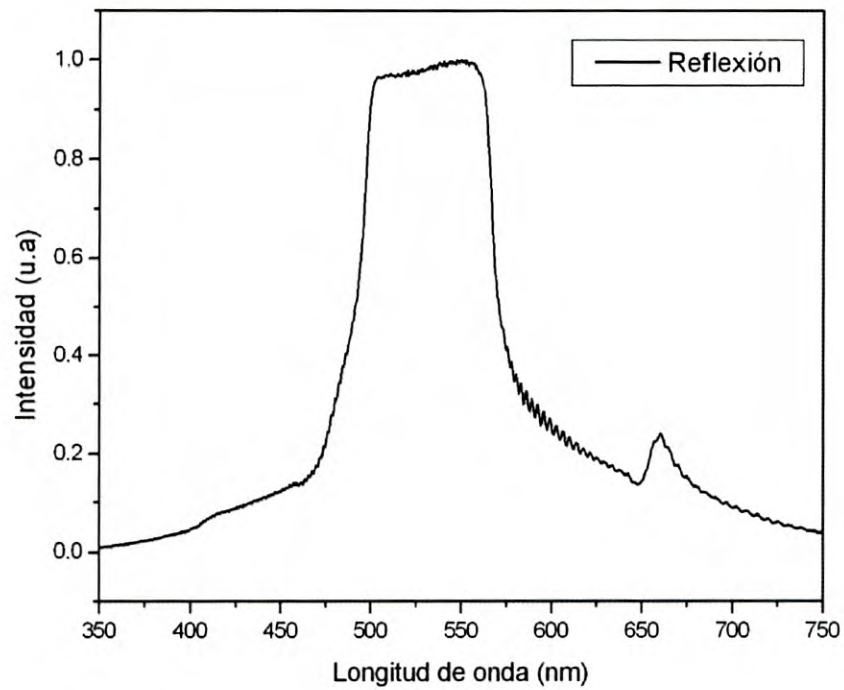


Fig. 5.2 Espectro de la banda de reflexión obtenida en el 2009.

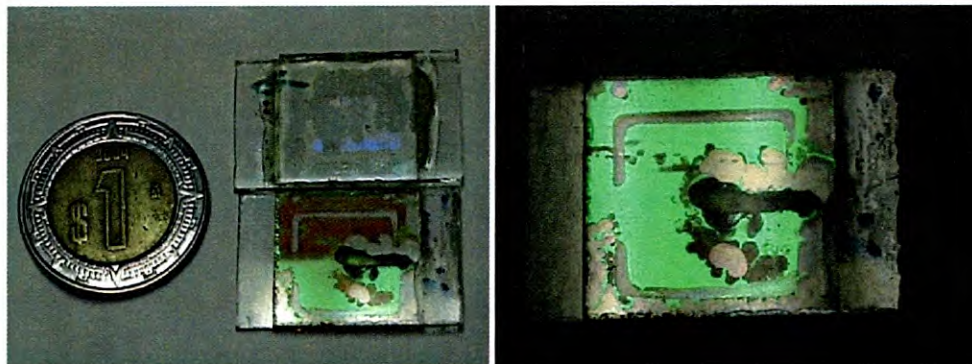


Fig. 5.3 Fotografía del CLC utilizado reflejando la luz de la lámpara del laboratorio.

En términos del interés del presente trabajo, la figura 5.4 muestra la superposición de la banda de reflexión a incidencia normal del cristal líquido reportada por Wenyi en el 2002 y con la banda de reflexión medida en el 2009. Pueden apreciarse notoriamente las diferencias entre las bandas de reflexión, en el cristal envejecido la banda de reflexión se presenta con un corrimiento hacia longitudes de onda menores; hacia el azul, con respecto a la reportada por Wenyi, una diferencia adicional es la reflexión que exhibe en la región de los 650 nm a 680 nm. Este resultado es indicio de que el cristal líquido colestérico envejecido sufrió una modificación en su estructura helicoidal es decir; cambio su periodicidad, su “pitch”.

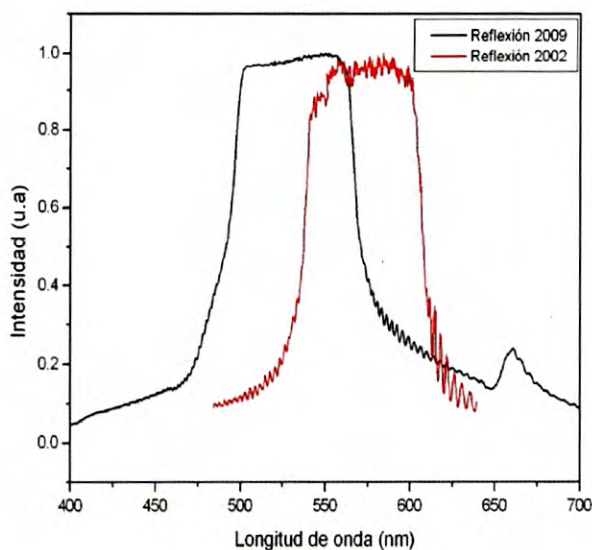


Fig. 5.4 Comparación de las bandas de reflexión obtenidas en el 2002 y 2009.

Con el interés de investigar si existe un ángulo de incidencia diferente al normal, para el cual el cristal líquido presente una banda de reflexión cuya posición espectral sea similar a la medida por Wenyi en el 2002, se procedió a medir la banda de reflexión a diferentes ángulos, los resultados de este experimento se muestran en la figura 5.5, de esta figura se puede observar que la bandas de reflexión, a medida que los ángulos de incidencia decrecen la posición de las bandas, se corren hacia el azul, es decir alejándose más de las características de la banda de reflexión reportada por Wenyi.

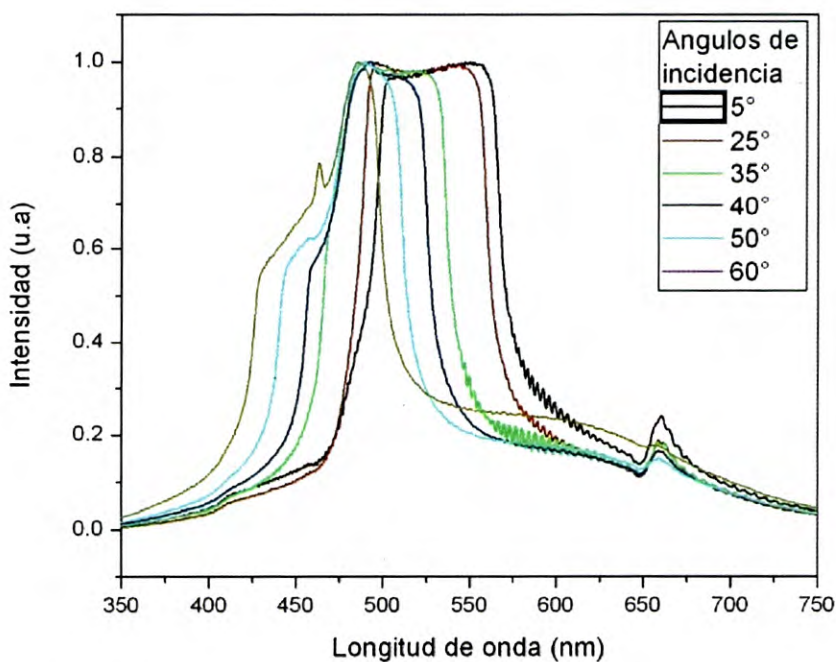


Fig. 5.5 Espectros de Reflexión a diferentes ángulos de incidencia.

Por otra parte, dado este último resultado tiene posibles implicaciones sobre las propiedades como medio emisor de luz láser, en el sentido que una condicionante para que esto suceda es que exista un traslape considerable entre la banda de reflexión y la fluorescencia del colorante DCM. Con el objeto de investigar si el cambio en la estructura colestérica (pich) del cristal líquido las propiedades fluorescentes del colorante láser DCM y envejecido por 8 años en condiciones ambientales controladas, se procedió a obtener el espectro de emisión del DCM, excitando con luz ultravioleta de 337 nm, el cual se muestra en la figura 5.6.

Puede observarse que consiste en una emisión ancha que va desde los 540 nm, hasta los 730 nm, y por la forma, en principio, pudiese considerar como la superposición de dos emisiones, ya que presenta dos máximos uno centrado alrededor de 615 nm y el otro cercano a los 660 nm.

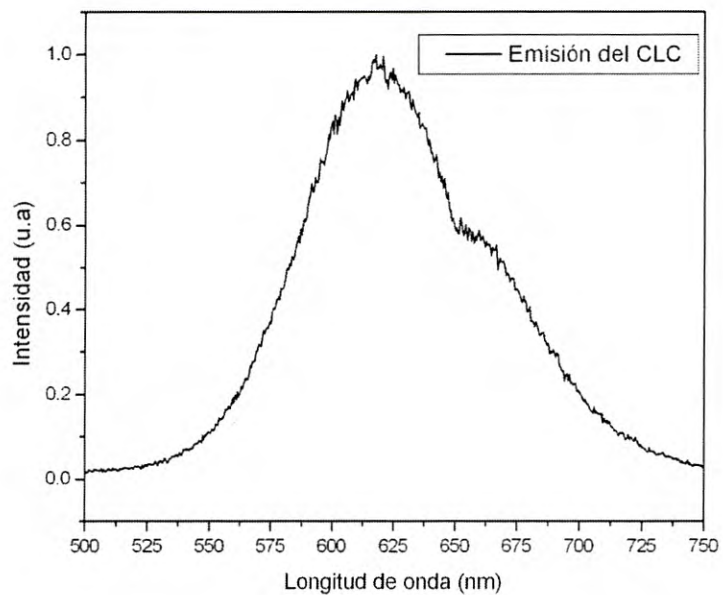


Fig. 5.6 Espectro de emisión del CLC obtenido en 2009.

La figura 5.7 muestra la superposición la emisión del DCM reportada por Wenyi y la emisión en el cristal envejecido, puede observarse que esta última se trata de la misma emisión aunque ligeramente corrida hacia longitudes de onda mayores y con una superposición de una segunda banda de emisión. En principio esta emisión se puede asociar a la transición del estado excitado S_1 de la molécula de DCM a su estado base S_0 .

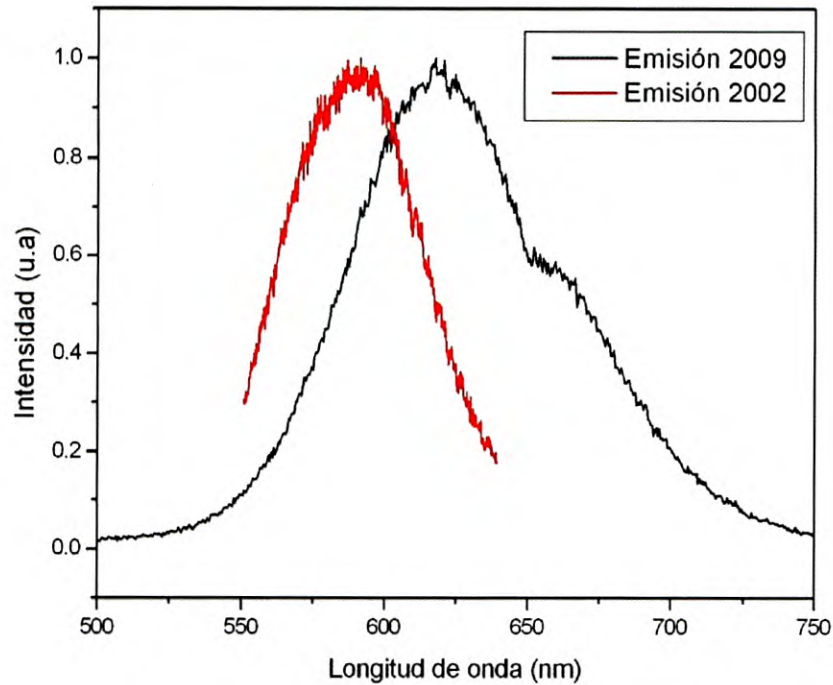


Fig. 5.7 Comparación de los espectros de emisión obtenidos en 2002 y 2009.

Buscando un origen a la asimetría de la emisión en el DCM se procedió en un principio, a tratar de ajustar la emisión como si fuera producto de la superposición de dos bandas de emisión de forma gaussiana, pero el resultado fue negativo. Una segunda alternativa es tomar en cuenta los efectos que puede tener la banda de reflexión sobre la emisión del DCM en el cristal líquido colestérico; la posición de la banda de reflexión del cristal líquido se traslapa con la banda de emisión del DCM, produciendo una deformación del espectro de fluorescencia. La figura 5.8 muestra los espectros de emisión del DCM y de la banda de reflexión del cristal

líquido que se obtuvieron en este trabajo. De esta figura se ve que existe una buena correlación entre la pequeña banda de reflexión localizada al lado derecho de la banda de reflexión principal con la estructura que presenta la emisión del DCM. Puede entonces, ser plausible asociar la deformación de la banda de emisión del colorante láser DCM, en el sentido que la luz emitida por el DCM en la misma región de esta banda de reflexión no puede emerger del cristal líquido colestérico.

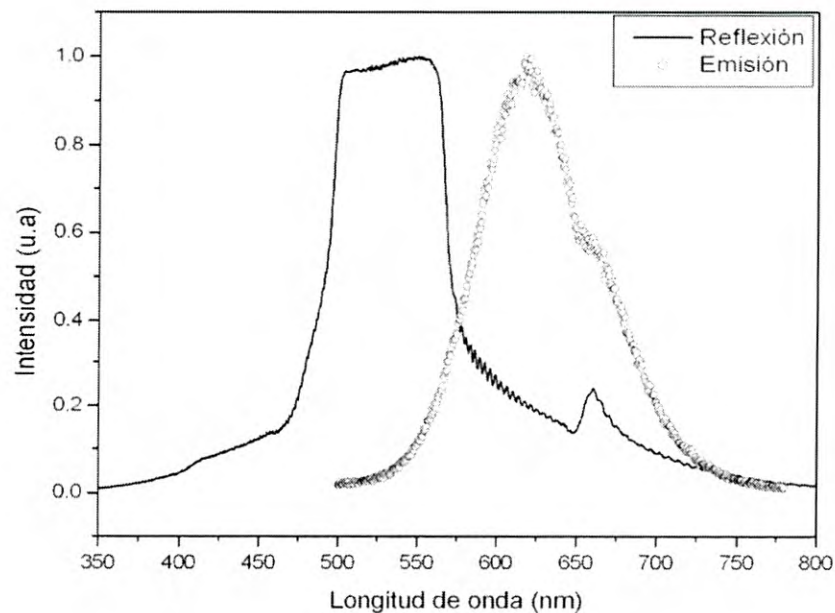


Fig. 5.8 Superposición de los espectros de emisión y reflexión obtenidos en 2009.

El resultado más importante de esta figura es que el traslape es muy pequeño entre la fluorescencia del colorante DCM en el cristal líquido y la banda de banda de reflexión, la mayor emisión se produce fuera de ella. Debido a que este cristal líquido ya no presenta el traslape de las bandas de reflexión y emisión, no se puede presentar el fenómeno de generar luz láser.

Con estos resultados podemos decir que el CLC utilizado en este trabajo, no tiene una estabilidad suficiente para la producción de luz láser, ya que, después de 7 años de creado, la banda de reflexión se ha recorrido 40 nm aproximadamente, lo que nos lleva a pensar que han ocurrido cambios en la estructura del cristal líquido, y el principal caso es el cambio del valor del "pitch", ya que de este depende la posición de la banda de reflexión.

Conclusiones

En el presente trabajo se realizó un estudio de las propiedades ópticas de un cristal líquido colestérico al cual fue incorporado un colorante láser DCM. Este sistema fue reportado en el 2002 como un sistema emisor de luz láser. A 7 años de haberse preparado se realiza en términos de evaluar si aun reúne las características de medio emisor de luz láser, tal y como fue reportado previamente por Wenyi Cao. Para alcanzar el objetivo del trabajo se propuso estudiar las propiedades de reflexión selectiva, las características fotoluminiscentes del colorante DCM y en función de estas, las posibles propiedades de laseo.

Se realizó el estudio de las propiedades de reflexión selectiva del cristal líquido colestérico, se realizaron los experimentos de determinación de la banda de reflexión en función del ángulo de incidencia. Se midieron las bandas de reflexión entre los ángulos de incidencia θ desde cero hasta 60 grados. Se determinó que a medida que el ángulo de incidencia crece, la posición de la banda de reflexión selectiva se mueve hacia longitudes de onda más corta. Una diferencia adicional es la reflexión que exhibe en la región de los 650 nm a 680 nm.

La característica más importante radica en el hecho de que la banda de reflexión media en este trabajo se encuentra recorrida 40 nm aproximadamente hacia la región azul del espectro electromagnético en comparación con la banda de reflexión reportada por Wenyi. Este resultado indica que las características del cristal líquido envejecido no son las mismas que las que reportó Wenyi en el 2002, particularmente la periodicidad del cristal líquido colestérico aparentemente cambió, de manera que disminuye el valor del "pitch". Lo cual pudiese deber a que una posible evaporación de alguno de los compuestos que forman la mezcla de los cristales líquidos que integran el sistema bajo estudio.

En cambio, los resultados de los estudios de luminiscencia muestran que las características de emisión del colorante DCM disuelto en el cristal líquido no tienen cambios significativos mas allá de una deformación debida a la nueva reflexión que el sistema exhibe en la región de los 650 nm a 680 nm.

El resultado más importante es que el traslape es mínimo entre la fluorescencia del colorante DCM en el cristal líquido y la banda de banda de reflexión, la mayor emisión se produce fuera de ella. Debido a ello, este cristal líquido colestérico después de 7 años de creado, no reúne las condiciones para presentar el fenómeno de generar luz láser.

1. Cao, W; Munoz, A; Palffy-Muhoray. *Lasing in a three-dimensional photonic crystal of the liquid crystal blue phase II*. Nature Materials (2002).
2. Taheri, B; Munoz, A; Palffy-Muhoray. *Low threshold lasing in cholesteric liquid crystals*. Molecular Crystals and Liquid Crystals (2001).
3. Finkelmann, H; Kim, ST; Munoz, A. *Tunable mirrorless lasing in cholesteric liquid crystalline elastomers*. Advanced Materials. (2001).
4. Munoz, A; Palffy-Muhoray; Taheri, B. *Ultraviolet lasing in cholesteric liquid crystals*. Optic Letters. (2001).
5. Palffy-Muhoray; Cao,W; Moreira, M. *Photonics and lasing in liquid crystals materials*. Kent State University, Ohio. (2006).
6. Cao,W; Palffy-Muhoray; Taheri, B. *Lasing thresholds of cholesteric liquid crystals lasers*. Molecular Crystals and Liquid Crystals. (2005).
7. Cao,W; Munoz, A; Palffy-Muhoray. *Mirrorless lasing in liquid crystalline photonic bandgap materials*. Kent State University, Ohio. (2003).
8. Cao,W; Finkelmann, H; Kim, ST. *Mirrorless lasing in crystalline materials*. Organic Photonic Materials and Devices IV. (2002).
9. Moreira, M; Carvalho, ICS; Valente, LCG. *Fiber coupled cholesteric liquid crystal laser*. Brazilian Journal of Physics. (2002).
10. Alvarez, E; He, M; Munoz, A. *Mirrorless lasing and energy transfer in cholesteric liquid crystals doped with laser dyes*. Molecular Crystals and Liquid Crystals. (2001).
11. P. Palffy-Muhoray, *Orientationally Ordered Soft Matter: The Diverse World of Liquid Crystals*, Liquid Crystal Institute, Kent State University, Ohio.
12. F. Reinitzer, *Montasch Chem.*, 9 421 (1888).
13. O. Lehmann, *Z. Physikal Chem.*, 4 462 (1889).
14. Rosalío Fernando Rodríguez Zepeda, *Propiedades ópticas de cristales líquidos*, Instituto de Física, UNAM (2007).
15. P. G. de Gennes, J. Prost, *The physics of liquid crystals*, École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris (1993).
16. Green, Lisa M., *Synthesis and Characterization of Photochemically Tunable Chiral Materials for Optically Addressed Cholesteric Displays*, Kent State University, Ohio (2008)
17. H. Ibach and H. Lüth, in *Solid-State Physics* 27-40, Springer-Verlag, New York, (1991).

18. S.-T. Wu and D.-K. Yang, *Reflective Liquid Crystal Display*, John Wiley & Sons, New York, (2001).
19. D.-K. Yang, X. Y. Huang and Y.-M. Zhu, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 27, 117 (1996).
20. J. Mathews and R. L. Walker, in *Mathematical Methods of Physics*, Menlo Park, (1964).
21. I. N. Levine, in *Quantum Chemistry*, Allyn and Bacon, Boston, (1974).
22. H. Yokoyama and K. Ujihara, in *Spontaneous Emission and Laser Oscillation in Microcavities*, CRC, Boca Raton, (1995).
23. E. M. Purcell, *Phys. Rev.* 69, 181, (1946).
24. E. Yablonovitch, *J. Opt. Soc. Am. B* 10, 283 (1993).
25. Wenyi Cao, *Fluorescence and lasing in liquid crystalline photonic bandgap materials*, Kent State University, Ohio (2005).
26. W. Cao, A Marino, G. Abbate, P. Palffy-Muhoray, B. Taheri, *Lasing Thresholds of Cholesteric Liquid Crystals Lasers*, Liquid Crystal Institute, Kent State University, Ohio (2004).