



UNIVERSIDAD DE SONORA
"El saber de mis hijos hará mi grandeza"

Substrato quiral biaxial con aplicaciones en sensores de cristal líquido

Por

Ángela Judith Teposte Villalpando

Div. Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Física
Hermosillo, Sonora, México
Agosto, 2017

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



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

Substrato quiral biaxial con aplicaciones en sensores de cristal líquido

Ángela Judith Teposte Villalpando

Tesis sometida como requisito parcial para optar al título de:
Licenciada en Física

Directora:

Dra. Paola Ma. Mercedes Castro Garay

Universidad de Sonora
Departamento de Física
Hermosillo, Sonora
16 Agosto, 2017

Dedicatoria

Por seguirme diligente en mis días y noches de este proceso, dejándome saber tu confianza ciega en mí, que más de una vez superó la que yo misma me tengo. Dedicarte una línea o dos no revela en nada cuanto te amo. Gracias por haber estado ahí y por seguir estando, nada sería igual sin haber coincidido.

A tí.

[Beatriz, Leobardo, Francisco, Bianca y Alan.]

Agradecimientos

“Por otra parte, mi verdadero tesoro, amigo mío... es vuestra presencia...es vuestra sociedad de cinco o seis horas diarias... Son también esos destellos de inteligencia que habéis echado en mi alma, esos idiomas que me habéis hecho conocer y que ponen en juego todas sus ramificaciones filológicas; son esas distintas ciencias que tan fáciles me las habéis presentado, gracias a los profundos conocimientos que de ellas tenéis, y a la claridad de los principios en que las habéis constituido; ése es mi mejor y único tesoro, con el que, amigo mío, me habéis hecho rico y feliz.”

Alejandro Dumas, **El Conde de Monte Cristo**

Nunca una sección de agradecimientos será lo suficiente para agradecer a todos los que han hecho posible mi formación académica actual. Ni para nombrarlos a todos, menos para hacer justicia en unas cuantas palabras lo que me han dado. Pero en esta ocasión quisiera resaltar el trabajo de TODOS mis maestras y maestros que tuvieron que ver en mi iniciación en las ciencias exactas. Más de una vez llevaron mas allá sus deberes, en mí y en mis compañeros, para aleccionarnos de manera más profunda. Preparándonos para redescubrir el mundo, con sus horas nos han regalado un *tesoro*. Gracias por dejarme conocerlos y hacerlos parte de mi historia de vida. Gracias a todos ustedes que en sus distintas formas nos hacen aprender algo, por pequeño que sea. Muy especialmente agradezco a mis sinodales la *Dra. Judith Tánori*, el *Dr. Adalberto Corella* y el *Dr. Rodrigo Rosas*. Más aun a quien ha hecho posible todo este proyecto y quien depositó desde el primer día su entera confianza en mí, ***Dra. Paola Ma. Mercedes Castro Garay.***

A todos los que con su buena disposición y solidaridad contribuyeron a que la parte experimental de este trabajo fuera llevada acabo de la mejor manera; *Dra. Diana Hernandez Vargas*, *Dr. Heriberto Acuña*, *Dr. Dainet Berman*, *Dr. Josue Juárez* y *Dr. Amir Maldonado*, les agradezco su confianza y apoyo.

Gracias también a mis amigos y compañeros, quienes fungieron en ocasiones como los expertos en los temas mas complicados y a quienes a veces yo misma intenté ser guía. Es siempre necesario no saberse solo, tener quien comparta tus sueños, quien viva junto tus días y entienda tus miedos.

Y muy especialmente agradezco el apoyo económico otorgado por el ***Dr. Rodrigo Arturo Rosas Burgos*** por medio de CONACYT, como parte del proyecto **CB-2015 258366**, titulado ***CRISTALES FOTÓNICOS Y FONÓNICOS NO LINEALES.***

Resumen

El presente texto versa sobre los cristales líquidos dopados con colorante láser con aplicaciones en biosensores. Se trabajó con una mezcla nemática de cristales líquidos 4-pentil-4'-cianobifenilo conocido como 5CB (67%) y 4-pentiloxi-4'-cianobifenilo conocido como 5OCB (27%); Clorobenceno (6%). Para preparar la mezcla quiral biaxial se agregó a la mezcla nemática el agente quiral, S-1-Bromo-2-metilbutano al 30%. Además algunas muestras fueron dopadas con Rodamina 6G (<0.1%), con el fin de mejorar la respuesta óptica. Todo el trabajo experimental se llevó a cabo en los laboratorios de la Universidad de Sonora. El cristal líquido al ser caracterizado mostró poseer propiedades para su empleo como biosensor al agregar cierta cantidad de colesterol o aplicar campo eléctrico. Las muestras presentaron reflexión selectiva e inversión de la brecha óptica en el espectro de transmisión. Se emplearon métodos de conoscopía, espectroscopía, microscopía, entre otras pruebas ópticas.

Palabras clave: Cristal líquido, nemático, colestérico, biosensor, biaxialidad.

Contenido

Agradecimientos	vii
Resumen	ix
Lista de símbolos	xii
1. Introducción.	1
2. Cristales líquidos.	5
2.1. Clasificación física.	6
2.1.1. Nemáticos	6
2.1.2. Colestéricos.	7
3. Colorante láser y cristal líquido.	10
4. Polarización y cristales líquidos.	16
4.1. Cristales líquidos entre polarizadores cruzados.	17
4.2. Clasificación óptica.	23
5. Campos eléctricos y magnéticos en un nemático.	30
5.1. Perturbación con campo magnético.	33
5.2. Perturbación con campo eléctrico.	35
6. Propagación de luz a través de cristales líquidos.	37
6.1. Propagación de la luz en un cristal líquido nemático.	37
6.2. Propagación de luz en un cristal líquido colestérico.	42
6.2.1. Configuración de equilibrio para el cristal líquido colestérico.	42
6.2.2. Propagación de luz polarizada en colestéricos.	46
7. Biosensores de cristal líquido.	53
8. Desarrollo experimental.	58
9. Resultados.	61
10. Conclusiones.	73

A. Apéndice: Configuración de equilibrio de un cristal líquido nemático: Energía libre.	75
A.1. Al aplicar campo magnético	75
A.2. Al aplicar campo eléctrico	77
B. Apéndice: Biosensores de cristal líquido.	80
B.1. Usando nanopartículas de Oro para detectar la proteína mioglobina.	80
B.2. Estudio de procesos moleculares entre proteínas, lípidos y fases acuosas.	82
Bibliografía	84

Lista de símbolos

Esta sección incluyen todas abreviaturas y siglas que se consideran relevantes para facilitar la comprensión del presente trabajo.

Abreviaturas

Siglas	Término	Inglés
5CB	4-pentil-4'-cianobifenilo	4 – <i>Cyano</i> – 4' – <i>pentylbiphenyl</i>
5OCB	4-pentiloxi-4'-cianobifenilo	4' – (<i>Pentyloxy</i>)4 – <i>biphenylcarbonitrile</i>
AEAPTS	N-(2-aminoetilo)-3 -aminopropiltrimetoxisilano	N-(2-aminoethyl)-3 -aminopropyltrimethoxysilane
BSA	Albúmina de suero bovino	Bovine-Serum-Albumin
BR – Py	(E)-1-decil-4-[(4-decylox-Yfenil)diazenil] bromuro de piridinio	(E)-1-decyl-4-[(4-decylox- yphenyl)diazenyl] pyridinium bromide
CA – 125	Antígeno de cancer 125	Cancer antigen 125
ChOX	Oxidasa de Colesterol	cholesterol-oxidase
CLCs	Cristales Líquidos Colestéricos	Cholesteric-Liquid-Crystals
E8	Mezcla de Cianobifenilo y Terfenil	
GCE	Electrodo de carbono vÃtreo	Glassy-carbon-electrode
ITO	óxido de Indio y Estaño	Indium-Tin-Oxide
LCD	Pantallas de Cristal Líquido	Liquid-Crystal-Display
Mb	Mioglobina	<i>Myoglobin</i>
MBBA	N-(4-metoxibencilideno)-4-butilanilina	N-(4-Methoxybenzylidene)-4-butylaniline
OTS	Octadeciltriclorosilano	<i>OctadecylTrichloroSilane</i>
PVA	Acetato de Polivinilo	<i>Poly(vinylalcohol)</i>
PAA	Para-azoxianisole	<i>P – azoxianisol</i>
STF	Películas Quirales Esculpidas	Sculptured-Thin-Films

1. Introducción.

La quiralidad es una propiedad de las moléculas que se conoce desde 1848 con el trabajo doctoral de Louis Pasteur cuando observó la separación de ácidos tartáricos y partáricos en la sedimentación de vino fermentado. Sin embargo, la definición precisa de quiralidad fue dada hasta 1893 por Lord Kelvin. La quiralidad es una propiedad geométrica, asociada a moléculas que no son simétricas respecto a un plano de reflexión, es decir, la molécula no es igual a su imagen en un espejo plano. La molécula se puede asociar con lateralidad derecha y su imagen con lateralidad izquierda o viceversa.

Algunos ejemplos de materiales quirales son: cristales líquidos nemáticos y esmécticos quirales [1], capas artificiales quirales sólidas, éstas son llamadas STF por sus siglas en inglés *Sculptured Thin Films* [2, 3], y elastómeros quirales [4]. Todos ellos se caracterizan por tener quiralidad periódica.

Los nemáticos quirales están formados de moléculas rígidas anisotrópicas constituidas normalmente por anillos de benceno enlazados fuertemente, que se alinean en cierta dirección promedio por capas. Dicha dirección, llamada también eje óptico, va girando uniformemente al cambiar de capa de tal forma que los ejes largos de las moléculas trazan hélices cuyo eje es perpendicular a las capas.

Las investigaciones enfocadas al análisis de propiedades ópticas en medios con simetría quiral son muy amplias y relativamente recientes; a pesar de que las soluciones analíticas exactas para propagación axial en medios quirales convencionales se conocen desde hace más de medio siglo [5, 6]. La característica fundamental de estos materiales es que de acuerdo a su lateralidad, a incidencia normal una onda plana circularmente polarizada de la misma lateralidad es altamente reflejada en un cierto intervalo de longitud de onda, mientras que una onda plana similar de lateralidad inversa es transmitida; esto es conocido como el fenómeno de la difracción circular de Bragg. Esta característica de filtrar, y por lo tanto, discriminar una de las polarizaciones es propia de materiales de estructura quiral y es ampliamente utilizada en tecnología óptica [7].

Los avances en las técnicas de fabricación de materiales con simetría quiral periódica, así como la posibilidad de insertar defectos en ellos, han motivado investigaciones que han dado origen a dispositivos con gran potencial en aplicaciones fotónicas. Un defecto se presenta

cuando la periodicidad de una estructura quiral se rompe abruptamente. Muestras con un sólo defecto de torsión así como muestras dopadas con colorante láser han recibido gran atención tanto teórica [8, 9], como experimentalmente [10, 11]. En estos trabajos se encuentra que un defecto y/o un colorante láser en una estructura puede dar origen a un modo resonante dentro de la banda de reflexión, es decir, ondas estacionarias con una alta densidad de energía localizada en la proximidad del defecto, haciéndolos susceptibles de considerarse para el diseño de láseres con umbral de intensidad de activación bajo. Específicamente, se encuentran picos en espectros de transmitancia y reflectancia en función del ángulo de torsión, que a su vez caracteriza el cambio abrupto que rompe la periodicidad de la estructura quiral. [12, 13].

En estos trabajos el material no se distorsiona al propagarse el campo electromagnético a través de ellos por lo que se consideran láseres de baja intensidad, lo cual equivale a un régimen de propagación lineal. Existen trabajos en donde se consideran láseres cuya intensidad de energía es comparable con la energía elástica del material, esto puede dar origen a la propagación de paquetes de ondas no lineales y solitones que se desplazan por los colestéricos sin dispersarse y autoenfocándose debido al efecto Kerr local del medio [14, 15]. Sin embargo, en este trabajo consideramos un régimen de propagación lineal en donde la densidad de energía del láser es despreciable, con respecto a la energía elástica del elastómero colestérico.

La quiralidad es muy importante para la vida pues las biomoléculas son quirales, así por ejemplo la glucosa, que en una de sus conformaciones quirales existe como azúcar, mientras que su conformación quiral opuesta no puede ser usada como fuente de alimento. En medicina los compuestos orgánicos son quirales y sus conformaciones quirales causan distintos efectos en los seres vivos. Por ejemplo, el Ritalin que en una de sus lateralidades previene la hiperactividad en los niños, mientras que en la otra conformación quiral no produce ningún efecto. Otro ejemplo es la Talidomida, que en una de sus conformaciones quirales cura síntomas ocasionados por el embarazo en humanos, mientras que en su conformación de lateralidad opuesta causa defectos de nacimiento.

El sentido del olfato también es sensible a la quiralidad, de esta manera nuestra nariz distingue moléculas de quiralidades opuestas como el olor a naranja y el olor a limón en dos lateralidades del compuesto Carvona [16].

Por otro lado, se ha propuesto y se han usado substratos quirales para la identificación de especímenes de interés, aprovechando las propiedades electro-ópticas del cristal líquido en sistemas biosensores [17]: Hsiao y colaboradores han usado cristal líquido quiral como substrato para detectar Albúmina de suero bovino (BSA, por sus siglas en inglés), una proteína estándar para cuantificar proteínas. Ellos han cuantificado la transmitancia y el ancho de banda a diferentes concentraciones de BSA [18].

Cuantificar las propiedades electro-ópticas del sustrato quiral sobrepasa las limitaciones cualitativas que ha presentado el uso del sustrato nemático 5CB en sistemas sensores [19, 20, 21, 22]. La ventaja de usar sustratos quirales en lugar de sustratos nemáticos radica en que es mayor la birrefringencia en los quirales que en los nemáticos. Además de que los sustratos quirales presentan reflexión selectiva que puede ser monitoreada en un biosensor con sustrato quiral. Es decir, se espera que la amplitud y el ancho de la banda de reflexión selectiva del sustrato quiral se modifique al aumentar las concentraciones del espécimen de interés [23].

Más aún, se puede aumentar la sensibilidad del rango espectral del sustrato quiral aumentando el parámetro de orden nemático [24, 25, 26, 27] del cristal líquido usado en la formación de fases quirales. El parámetro de orden nemático se puede aumentar agregando un porcentaje pequeño de colorante láser a la mezcla [27]. La eficiencia del sustrato quiral es dependiente de la concentración del colorante láser, de la brecha óptica y de la uniformidad de la mezcla.

La biaxialidad o el grado de biaxialidad es otra propiedad que puede ser monitoreada en un sustrato quiral biaxial. La biaxialidad ha sido observada en pocos cristales líquidos y en otros ha sido motivo de controversia [28, 29], a pesar de la predicción teórica, de que un orden biaxial es necesario para producir fases quirales [30, 31]. El grado de biaxialidad dependerá de la rotación de las moléculas nemáticas y su correlación con la distancia intermolecular [30]. Métodos ópticos han sido propuestos para confirmar la biaxialidad, ya sea monitoreando la transmitancia en función del ángulo de rotación simultánea entre el analizador y el polarizador, manteniendo la configuración de polarizadores cruzados, o midiendo la birrefringencia en función de la temperatura o el campo eléctrico [32, 33]. Transiciones de fase biaxial a fase uniaxial han sido reportadas en cristales líquidos al aumentar la temperatura [34, 35, 36, 32], al aplicar campo magnético [37] o campo eléctrico [38].

En este trabajo hemos caracterizado electro-ópticamente al cristal líquido quiral formado por la mezcla de cristales líquidos nemáticos (5CB : 5OCB) y el bromo bifentil buteno como componente quiral. Hemos encontrado que la mezcla de cristales líquidos tiene un comportamiento quiral biaxial a temperatura ambiente. También, hemos comparado los espectros de transmitancia en función de la longitud de onda de la muestra quiral biaxial dopada con y sin colorante láser, en presencia de un campo eléctrico, encontrando que el colorante láser mejora el rango espectral de sintonización en la muestra. El cristal líquido al ser caracterizado mostró poseer propiedades para su empleo como biosensor al agregar cierta cantidad de colesterol.

En el capítulo 2 revisamos los conceptos de cristales líquidos y describimos las propiedades

físicas que los caracterizan, en la primera sección estudiamos dos de sus fases, la nemática y la colestérica.

El capítulo 3 muestra investigaciones previas sobre las interacciones del cristal líquido y la Rodamina 6G, así como su respuesta óptica. La Rodamina 6G es el colorante láser usado en este trabajo.

En el capítulo 4 se desarrolla el concepto de polarización, necesario para el estudio de cristales líquidos entre polarizadores cruzados. También se expone brevemente la clasificación óptica de los cristales líquidos.

En el capítulo 5 se tratan las perturbaciones con campos eléctricos y magnéticos en un cristal líquido nemático. Se documenta la configuración de equilibrio del cristal líquido en dichos campos.

En el capítulo 6 se documenta la teoría sobre la propagación de la luz en cristales líquidos nemáticos y colestéricos.

El capítulo 7 versa sobre el papel de los cristales líquidos en aplicaciones de biosenso.

El capítulo 8 contiene el desarrollo experimental de este trabajo. Finalmente, en los capítulos 9 y 10 se analizarán los resultados y las conclusiones.

2. Cristales líquidos.

En este capítulo revisamos los conceptos de cristales líquidos y describimos las propiedades físicas que los caracterizan. Para entender parte de estas propiedades físicas y ópticas en estos materiales comenzaremos examinando sus moléculas constituyentes. En la primera sección estudiamos según la clasificación física dos de sus fases, la nemática y la colestérica, mismas que se tratarán a lo largo del presente trabajo. En el capítulo de polarización se abordará la clasificación óptica, ya que se considera necesario conocer el concepto de polarización previamente.

Los cristales líquidos fueron descubiertos en 1888 por el botánico austriaco F. Reinitzer y el cristalógrafo alemán F. Lehmann mientras investigaban ciertos ésteres del colesterol. 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. Los materiales que intervienen en estas fases se llaman a menudo mesógenos y las diversas fases en que podrían existir son llamadas mesofases.

A grandes rasgos podemos describir los cristales líquidos como una mesofase, un estado intermedio entre el estado sólido y el estado líquido; 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.

Es posible generar distintas mesofases entre los estados sólido y líquido modificando parcialmente los dos tipos de orden mencionado, en función de la temperatura, o dependiendo de la concentración. Es por ello que los cristales líquidos tienen varias clasificaciones, pero en general, podemos describirlos mediante un modelo continuo, como fluidos compuestos por moléculas rígidas en forma de barra que, en promedio, se orientan a lo largo de un eje que puede variar en el espacio [39]; el caso más simple es el de los nemáticos. Los cristales líquidos existen en las denominadas mesofases nemáticas, colestéricas, esmétricas y ferroeléctricas [40].

Un modo de clasificar los cristales líquidos es de acuerdo con los parámetros físicos que controlan la existencia de sus fases líquido-cristalinas. Hay tres tipos; liotrópicos, poliméricos, y termotrópicos, cuyas variables de control más destacadas son la concentración, la flexibilidad

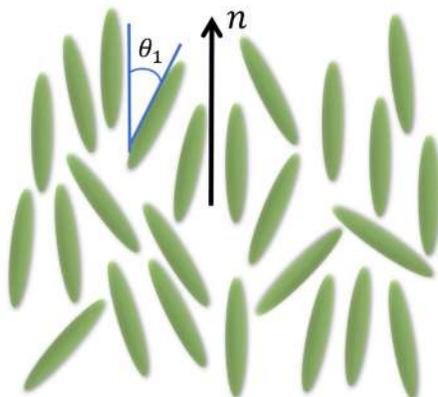


Figura 2-1.: Representación esquemática de moléculas de cristal líquido nemático.

y la temperatura, respectivamente [40]. Estos últimos serán los de nuestro interés, dedicando las siguientes subsecciones a hablar un poco sobre dos tipos de éstos. Además de los cristales líquidos nemáticos y colestéricos, existen otras fases que dependen del ordenamiento del nemático.

2.1. Clasificación física.

2.1.1. 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 $\hat{\mathbf{n}}$ (ver figura 2-1). 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 $\hat{\mathbf{n}}$. La diferencia entre los índices de refracción medidos con polarizaciones paralelas o normales a $\hat{\mathbf{n}}$ es bastante grande: típicamente 0.2 para el cristal líquido Para-azoxianisol (PAA). La dirección de $\hat{\mathbf{n}}$ es arbitraria en el espacio; en la práctica es impuesta por fuerzas menores (tal como el efecto de anclaje de las paredes del recipiente) [41]. Los estados de dirección que corresponden a $\hat{\mathbf{n}}$ y $-\hat{\mathbf{n}}$ 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 $\hat{\mathbf{n}}$. El sistema no es ferroeléctrico [40].

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 convencio-

nal. 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.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 [41].

Los cristales líquidos nemáticos han sido usados para procesar rápidamente información óptica, en recuperación, almacenamiento y procesos ópticos reversibles. También han sido usados en sintonización de señales ópticas al aplicar campos eléctricos, magnéticos o variaciones de temperatura.

2.1.2. Colestéricos.

Si disolvemos en un líquido nemático una molécula que es quiral (es decir, diferente de su imagen especular) encontramos que la estructura sufre una distorsión helicoidal. La misma distorsión también se encuentra con ésteres de colesterol puro (que también son quirales). Por esta razón, la fase helicoidal se llama 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 $\hat{\mathbf{n}}$ no es constante en el espacio sino que va girando a lo largo de un eje perpendicular a la orientación de $\hat{\mathbf{n}}$, como se puede apreciar en las figuras **2-2** y **2-3**. Por ejemplo, si suponemos que \mathbf{z} es el eje de rotación, el vector director tendrá la siguiente estructura,

$$\begin{aligned} n_x &= \cos(qz + \nu), \\ n_y &= \sin(qz + \nu), \\ n_z &= 0, \end{aligned} \tag{2-1}$$

el valor de ν es una fase que depende de las condiciones de frontera; los cristales líquidos colestéricos tienen una estructura periódica respecto al eje de rotación, su período espacial es igual a

$$l = \frac{p}{2} = \frac{\pi}{|q|} \tag{2-2}$$

en donde la longitud del período es igual a la mitad de p . p es el período de la hélice colestérica o *paso*, normalmente conocido en inglés como *pitch*. La razón por la cual l es igual a la mitad del período espacial o paso es que los estados $\hat{\mathbf{n}}$ y $-\hat{\mathbf{n}}$ son indistinguibles ya que el sistema

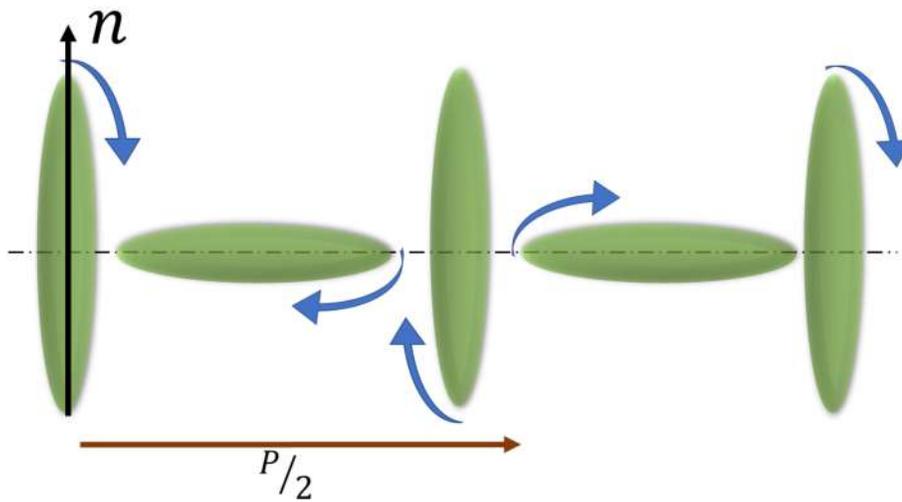


Figura 2-2.: Representación esquemática de moléculas de cristal líquido quiral.

no es ferromagnético y eso implica que las moléculas en el medio no se polarizan permanentemente, por lo cual, en promedio, existe el mismo número de dipolos en una u otra posición.

Los valores típicos de l oscilan alrededor de los $3 \times 10^{-7}m$, lo cual es relevante ya que es del mismo orden de magnitud que las longitudes de onda que están en el visible; el signo de q distingue entre simetría helicoidal en dirección derecha o izquierda y la magnitud de q depende directamente de la temperatura [1].

El término q , es el equivalente al número de onda y está dado por,

$$q = 2\pi/p. \quad (2-3)$$

Por otro lado, los cristales líquidos colestéricos rotan el plano de polarización de la luz mucho más que cualquier otra sustancia conocida y son ampliamente utilizados en dispositivos ópticos.

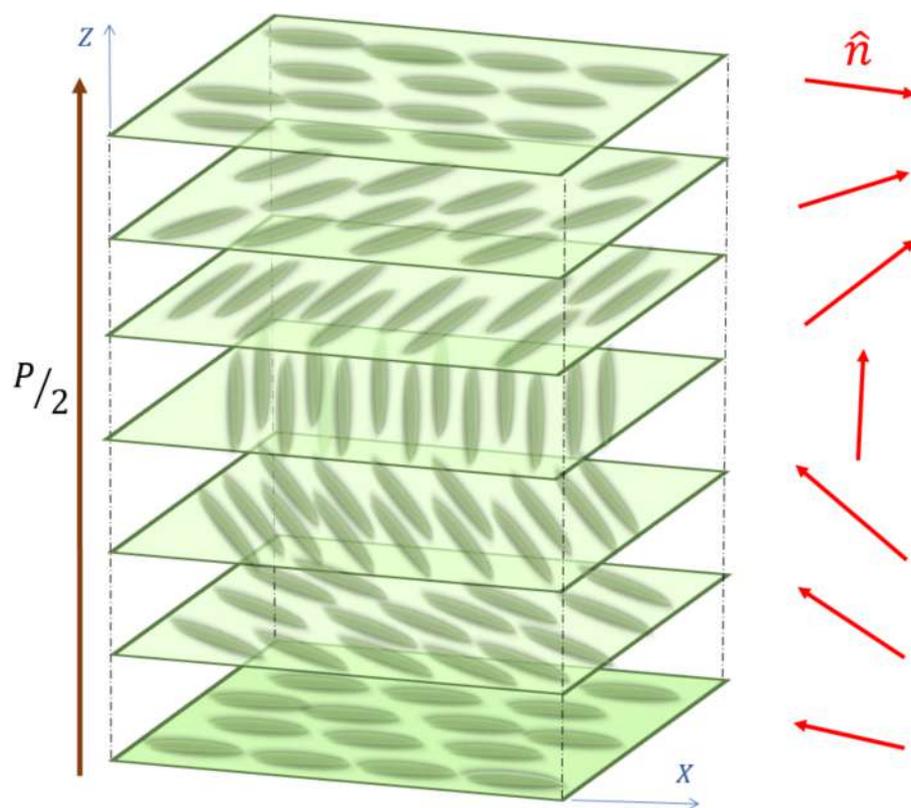


Figura 2-3.: Representación esquemática de moléculas de cristal líquido quiral en colectivo.

3. Colorante láser y cristal líquido.

En el presente capítulo mostramos investigaciones previas sobre las interacciones del cristal líquido y la Rodamina 6G, así como la respuesta óptica general que pueden presentar los colorantes láser. Sin embargo el mayor enfoque es hacia la Rodamina 6G, la cual es el colorante láser usado en este trabajo.

La primera demostración en la que se utilizó un colorante láser fue en 1966 por Sorokin y Lankard, quienes observaron la emisión estimulada de una solución alcohólica de un tinte de ftalocianina excitada por un láser de rubí Q-conmutado. De forma independiente Schäfer-Spaeth, y Bortfeld también observaron la acción de un colorante láser en cianina. Para 1970, Peterson fue el primero en usar el colorante Rodamina 6G en un experimento de emisión láser de onda continua, utilizando un láser de iones de argón como fuente para excitar el colorante, teniendo excelente rendimiento en coherencia y estabilidad [42].

El dopaje de los cristales líquidos mediante diferentes tipos de colorantes y concentraciones, adecuadamente disueltos, tiene efectos importantes sobre el cristal líquido en la modificación de sus propiedades ópticas lineales y no lineales. Por ejemplo variaciones en absorción, difracción, polarización, índice de refracción y reorientaciones de las fases.

Un efecto obvio del colorante láser disuelto es incrementar la absorción de un cristal líquido particular en alguna región de longitud de onda específica. Si las moléculas de colorante experimentan algunos cambios físicos o de orientación después de la absorción de fotones, también podrían afectar la orientación del cristal líquido en el que se albergan, dando lugar a un efecto óptico no lineal o de almacenamiento [40].

En la aplicación óptica lineal y electro-óptica, otro efecto frecuentemente empleado es el llamado efecto anfitrión-huésped, conocido en inglés como *guest – host*. 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 dicróico. En general, una molécula de colorante dicróico absorbe mucho más para un campo óptico polarizado paralelamente al eje óptico, A_{\parallel} , que para uno polarizado perpendicularmente, A_{\perp} . En este caso la diferencia de absorción entre estos campos será positiva indicando que el colorante láser se orientó paralelo al eje óptico del cristal líquido, $A_{\parallel} - A_{\perp} > 0$ [43]. Al aplicar un campo eléctrico al cristal líquido “anfi-

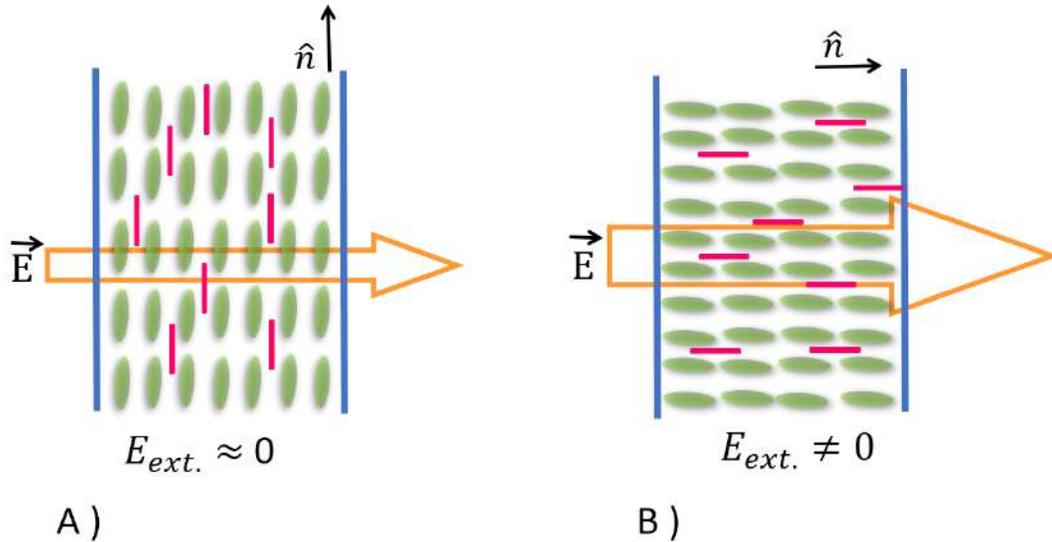


Figura 3-1.: Efecto *guest – host* en un cristal líquido nemático. A) Sin campo , B) Con campo externo suficientemente intenso.

trión” se reorienta con el vector director a lo largo del campo eléctrico, reorientando también las moléculas de colorante “huésped” si el campo es suficientemente fuerte (ver figura **3-1**). En consecuencia, la transmisión de la celda puede ser cambiada con la aplicación de un campo externo, produciendo un cambio espectral característico. Las moléculas del colorante son generalmente de forma alargada. La introducción de estas moléculas “huéspedes” , en el cristalino, no cambia las propiedades características del “anfitrión” , siempre que no se introduzca demasiado colorante [44].

Si el campo aplicado no es muy intenso, puede reorientar las moléculas del cristal líquido dejando su eje óptico perpendicular a las moléculas del colorante láser, lo que induce un dichroísmo lineal negativo. En este caso la diferencia de absorción entre estos campos será negativa, $A_{\parallel} - A_{\perp} < 0$. En general, una molécula de colorante dicróico orientada de esta forma absorberá mucho menos que en el caso anterior [43].

Al igual que en el dichroísmo lineal, el dichroísmo circular positivo o negativo se define cuando el valor de la diferencia de absorción entre dos haces de luz ortogonales polarizados circularmente es positivo o negativo, respectivamente. Dichroísmo circular ha sido reportado en cristales líquidos colestéricos poliméricos dopados con un colorante láser fotocromático, el cual al ser irradiado con luz ultravioleta induce un cambio en la alineación de las moléculas del colorante ya sea paralelo o perpendicular a la hélice colestérica. Consecuentemente, el cristal es transparente a la polarización circular derecha y completamente reflectivo para la polarización ortogonal, debido a que la hélice colestérica es de lateralidad izquierda. Sin embargo, al ser irradiado este mismo cristal con luz ultravioleta su comportamiento se in-

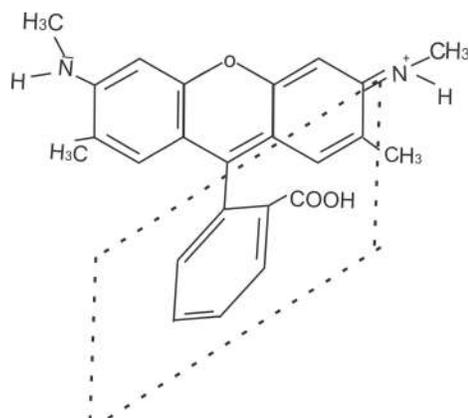


Figura 3-2.: Estructura molecular del colorante láser Rodamina 6G [46].

vertirá [45]. La alineación paralela a la hélice colestérica induce dicroísmo circular positivo y la alineación perpendicular a la hélice colestérica induce dicroísmo circular negativo.

Entre los colorantes más utilizados se encuentran la Rodamina 6G, Rodamina B, Rojo Acridina y Flourescina. En este experimento hemos elegido Rodamina 6G como colorante láser.

En la figura **3-2** se muestra la estructura molecular de la Rodamina 6G caracterizada por un grupo aromático planar con 3 anillos. La Rodamina 6G (conocida por sus propiedades de cromóforo) en solución, es responsable de las bandas de absorción y emisión en la región del visible en el espectro electromagnético. Cuando dos o más moléculas de Rodamina 6G en solución son separadas por una distancia intermolecular corta, sus anillos pueden interactuar electrostáticamente para formar agregados o asociaciones de moléculas llamadas monómeros, dímeros, trímeros, etc. Las bandas de absorción pueden ser modificadas por la presencia de estas asociaciones moleculares. Una banda de absorción con un solo máximo en cierta longitud de onda, representa la formación de un monómero. Si la Rodamina 6G ha formado un dímero se espera una banda de absorción de intensidad alta en la longitud de onda donde absorbe el monómero y una banda de absorción de intensidad baja debido al dímero (ver figura **3-4**). La formación de estos agregados depende de muchos factores como la estructura molecular del colorante láser, la concentración, el PH del medio, el solvente y la temperatura.

Las asociaciones moleculares producen reabsorción y disminución de fluorescencia, así como disminución de la eficiencia en la banda de emisión. En la figura **3-3** se muestra una representación esquemática del diagrama de energía para los estados excitados de dímeros. Como se mencionó anteriormente, para la formación de un dímero se esperan dos bandas de absorción de energía, una baja y una alta más grande que la del monómero.

Existen trabajos previos de Rodamina 6G en cristales líquidos E8 (una mezcla de cianobi-

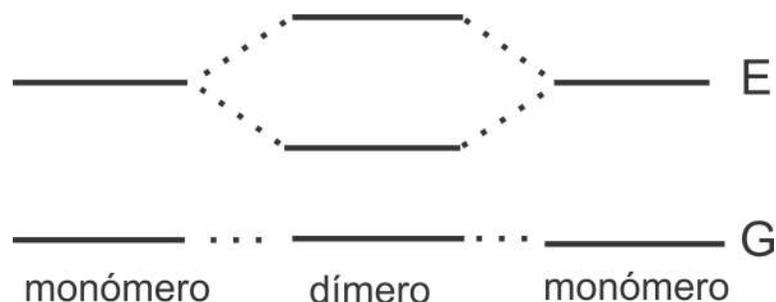


Figura 3-3.: Representación esquemática del diagrama de energía para los estados excitados de los dímeros [46].

fenilo y terfenil) y MBBA [N-(4-metoxibencilideno)-4-butilanilina]. El espectro de absorción de la Rodamina en cristales líquidos es afectado por interacciones relacionadas a las propiedades de alineamiento del cristal líquido, así como a la polaridad del solvente. Cambios del espectro de absorción hacia el color rojo indican fuertes interacciones entre las moléculas de cristal líquido y el colorante; estas interacciones son mayores a las observadas en solventes ordinarios tal como el etanol. Esto puede ser debido a la alta polaridad y polarizabilidad de cristales líquidos con una gran constante dieléctrica. El espectro de absorción de Rodamina 6G en el cristal líquido MBBA en su fase nemática muestra dos máximos de intensidad en la longitud de onda de 540 nm y en 505 nm, respectivamente, interpretando que el segundo máximo se debe a la presencia de agregaciones moleculares o dímeros. También, se han encontrado dos máximos de intensidad en el espectro de absorción de Rodamina 6G en cristal líquido E8 en 535 nm y 503 nm, respectivamente. Al igual que en el MBBA el segundo máximo de absorción corresponde a la formación de dímeros [47, 26, 25].

Se han realizado investigaciones de rodamina disuelta en agua y se ha encontrado que el espectro de absorción depende de la concentración del colorante, el pH y la temperatura, teniendo aparición de dímeros cuando la concentración del colorante incrementa [48]. Para ilustrar a continuación se da un ejemplo de la formación de dímeros y monómeros presentes en un espectro para la Rodamina 6G disuelta en agua en la figura 3-4 [49].

Los colorantes láser como la Rodamina son importantes porque son usados como medios activos en láseres. Una característica importante, como ya mencionamos, es que puede formar agregados en la solución. La presencia de éstos (dímeros o monómeros) puede influenciar considerablemente en su comportamiento fotónico. La potencia de salida de los dispositivos láser está fuertemente influenciada por la presencia de dímeros o monómeros, estas asociaciones moleculares causan que decrezca la emisión cuántica y el tiempo de vida del primer estado excitado del colorante y por lo tanto una débil eficiencia es esperada [50].

Con el valor de la frecuencia de los máximos de absorción se puede calcular el ángulo y su

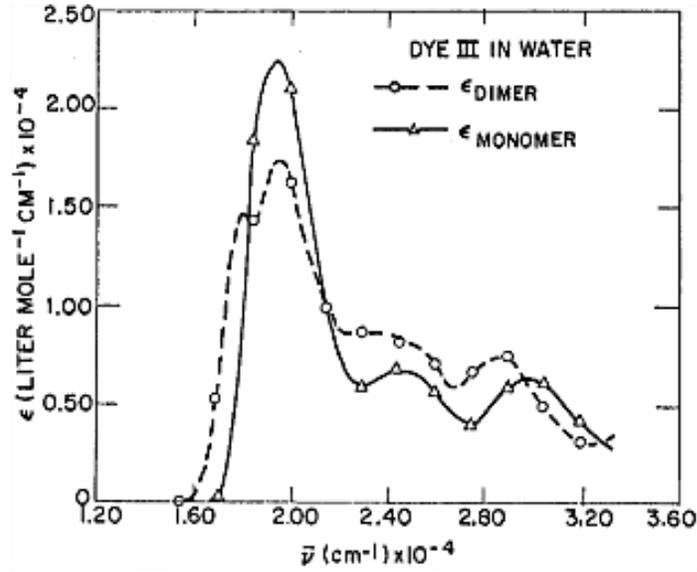


Figura 3-4.: Espectro de absorción para Rodamina disuelta en agua [49].

distancia de separación de los dímeros, de acuerdo con la expresión

$$\alpha = 2T \tan^{-1} \sqrt{\left(\frac{\text{Abs}_{\text{máx}}}{\text{Abs}_{\text{mín}}} \right)}. \quad (3-1)$$

Los cuales pueden ser interpretados por dos modelos, el “dímero planos paralelos” y el “dímero en plano” como es mostrado en la figura 3-5 [49].

Por otro lado existen reportes que muestran que el colorante láser mejora el parámetro de orden del cristal líquido. El parámetro de orden es el único valor que junto con el índice de refracción controla todas las propiedades físicas del cristal. El parámetro de orden puede ser usado para calcular las propiedades de sustancias como los cristales líquidos, tal como la anisotropía y su polarizabilidad molecular. El parámetro de orden macroscópico esta dado en términos del índice de refracción ordinario y extraordinario en el cristal líquido, n_e y n_o , respectivamente [43, 51, 52].

$$Q = \frac{(n_e - n_o)}{\Delta n_o}, \quad (3-2)$$

donde Δn_o es la birrefringencia del cristal líquido correspondiente al alineamiento completo de dicho cristal. El parámetro de orden microscópico fue introducido por primera vez por

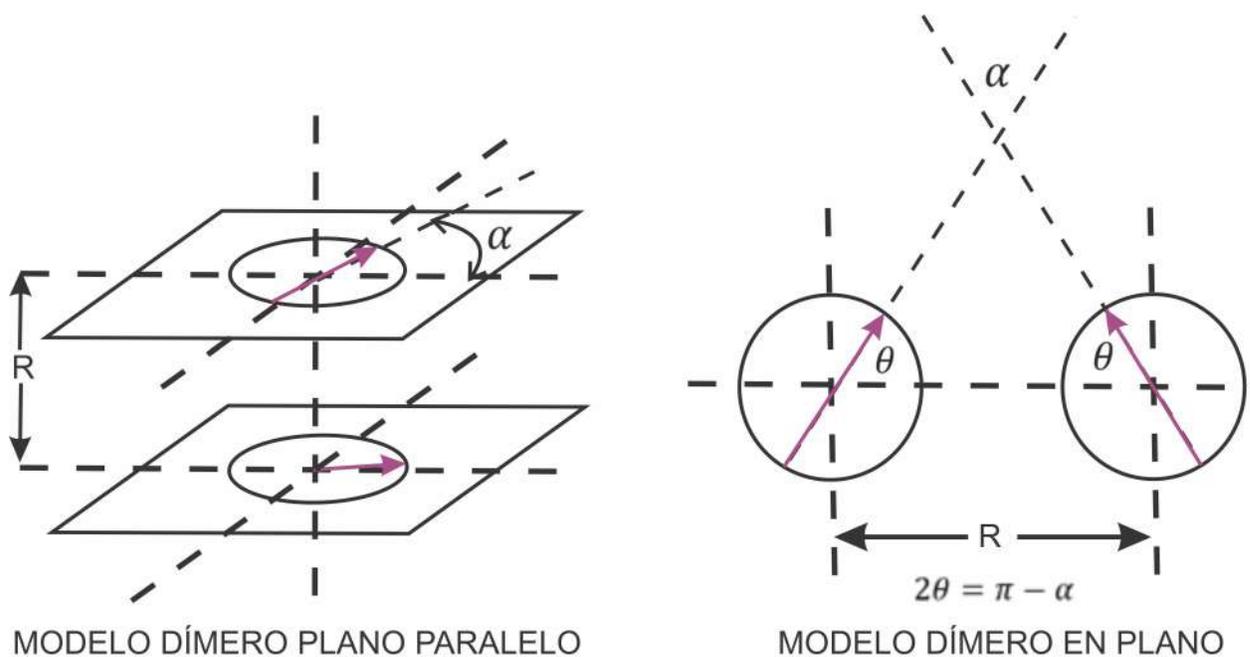


Figura 3-5.: Modelo teórico sobre la separación de dímeros [49].

Tsetkov [43]:

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle, \quad (3-3)$$

donde θ es el ángulo entre el eje óptico y el eje molecular del cristal líquido.

El uso del colorante láser en dispositivos ópticos, tales como pantallas LCD, aprovecha el fenómeno de la absorción con el objetivo de eliminar polarizadores externos que implicarían reducir el costo de operación [53].

4. Polarización y cristales líquidos.

Para el estudio de los cristales líquidos entre polarizadores cruzados es necesario desarrollar los conceptos de polarización. Por ello el presente capítulo se dedica a tratar estos tópicos. Así como se expone brevemente la clasificación óptica de los cristales líquidos y el método de conoscopia, empleado también en nuestra metodología. En la primera parte daremos una introducción al concepto de polarización. Para posteriormente, en una segunda parte hablar sobre el tratamiento de los cristales líquidos.

La luz puede ser modelada como un movimiento ondulatorio transversal, con un campo eléctrico \vec{E} y uno magnético \vec{H} ; vibrando en un plano ortogonal a la dirección de propagación. Cuando la dirección de vibración del campo eléctrico es constante se dice que la luz está linealmente polarizada en esa dirección. Normalmente la dirección de polarización se define según el vector \vec{E} . La polarización circular y elíptica puede distinguirse si la superposición de dos estados ortogonales sigue una trayectoria circular o elíptica periódica, respectivamente. La luz no polarizada es una mezcla de estados polarizados.

Desde el punto de vista matemático la luz circular y elípticamente polarizada pueden ser descritas como la superposición de dos estados de polarización lineal ortogonales, \mathbf{E}_x y \mathbf{E}_y :

$$\mathbf{E}_x = \vec{a} \cos(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t + \delta_1) \quad \text{y} \quad \mathbf{E}_y = \vec{b} \sin(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t + \delta_2) \quad (4-1)$$

donde a y b son las amplitudes de los campos, \vec{k} es el vector de propagación del campo electromagnético, ω es la frecuencia angular, \vec{x} es la posición, t es el tiempo, δ_1 y δ_2 , son las fases de los campos.

Haciendo manipulaciones matemáticas obtenemos la ecuación de la elipse.

$$\left(\frac{\mathbf{E}_x}{a}\right)^2 + \left(\frac{\mathbf{E}_y}{b}\right)^2 - 2\frac{\mathbf{E}_x}{a}\frac{\mathbf{E}_y}{b} \cos \delta = \sin^2 \delta, \quad (4-2)$$

donde $\delta = \delta_2 - \delta_1$.

En general la polarización es elíptica, bajo ciertas condiciones la elipse se degenera en círculo o línea, como se muestra a continuación:

i) Si la diferencia de fase entre los dos estados ortogonales de polarización, es igual a un múltiplo de π ($\delta = m\pi$, con $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) la ecuación 4-2 se reduce a la ecuación de una recta:

$$\mathbf{E}_z = (-1)^m \frac{a}{b} \mathbf{E}_y, \quad (4-3)$$

ii) Si la diferencia de fase entre los dos estados ortogonales es $\frac{\pi}{2}$ o múltiplo y las amplitudes de los campos son iguales ($a = b$), la ecuación 4.2 se reduce a la ecuación de un círculo.

$$\mathbf{E}_x^2 + \mathbf{E}_y^2 = a^2 \quad (4-4)$$

4.1. Cristales líquidos entre polarizadores cruzados.

Cuando la luz entra en un cristal líquido, el vector de campo eléctrico puede ser representado como una combinación de los dos modos normales de propagación: modo ordinario n_o y modo extraordinario n_e . Estos modos pueden generar polarización lineal, elíptica o circular dependiendo de la diferencia de fase o sus amplitudes:

$$\bar{\mathbf{E}} = C_o \bar{\mathbf{E}}_o e^{i(\vec{k}_o \cdot \vec{r} - \omega t)} + C_e \bar{\mathbf{E}}_e e^{i(\vec{k}_e \cdot \vec{r} - \omega t)}, \quad (4-5)$$

donde $\bar{\mathbf{E}}_o$ y $\bar{\mathbf{E}}_e$ son los vectores de campo de las ondas ordinaria y extraordinaria, C_o y C_e son las amplitudes de los modos ordinarios y extraordinarios, y $\vec{k}_o = 2\pi n_o \vec{s} / \lambda = (\omega/c) n_o \vec{s}$ y $\vec{k}_e = 2\pi n_e \vec{s} / \lambda = (\omega/c) n_e \vec{s}$ son los vectores de propagación para la onda ordinaria y extraordinaria, respectivamente. Para mostrar que hay un retraso de fase entre el modo ordinario y extraordinario de propagación y la polarización cambia durante su propagación, suponemos que el vector de propagación está en el eje y , $\vec{s} = \hat{y}$, $\bar{\mathbf{E}}_o = \hat{x}$ y $\bar{\mathbf{E}}_e = \hat{z}$. La ecuación 4-5 se reduce a:

$$\bar{\mathbf{E}} = \left[C_o \hat{\mathbf{x}} e^{i(\vec{k}_o y)} + C_e \hat{\mathbf{z}} e^{i(\vec{k}_e y)} \right] \cdot e^{-i\omega t} \quad (4-6)$$

Suponemos que las ondas ordinarias y extraordinarias tienen amplitudes iguales y están en fase, $C_o = C_e = E_o$ en $y = 0$ y $\|\vec{k}_o\| = (\omega/c)n_o = \|\vec{k}_e\| = (\omega/c)n_e$. La ecuación 4-6 se reduce a:

$$\bar{\mathbf{E}} = \left[(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{z}}) E_o \right] \cdot e^{-i\omega t} \quad (4-7)$$

lo cual representa una onda polarizada linealmente.

Si elegimos d como la distancia de propagación en la que la fase se retrasa $\pi/2$, la ecuación 4-6 se reduce a un estado de polarización circular:

$$\bar{\mathbf{E}} = \left[e^{-i(\vec{k}_e d)} (i\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{z}}) E_o \right] \cdot e^{-i\omega t} \quad (4-8)$$

donde $\|\vec{k}_e\|d - \|\vec{k}_o\|d = (\omega/c)(n_e - n_o) = \pi/2$.

Por otro lado, si elegimos d como la distancia de propagación en la que la fase se retrasa π . La ecuación 4-6 se reduce a un estado de polarización lineal ortogonal al estado de polarización inicial,

$$\bar{\mathbf{E}} = \left[e^{-i(\vec{k}_e d)} (-\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{z}}) E_o \right] \cdot e^{-i\omega t} \quad (4-9)$$

donde $\|\vec{k}_e\|d - \|\vec{k}_o\|d = (\omega/c)(n_e - n_o) = \pi$.

En general la propagación de luz en un cristal líquido es elíptica pero hemos considerado los casos en los cuales se degenera a polarización lineal o circular. Cuando luz no polarizada incide en un cristal líquido colestérico, los modos de propagación de la luz son polarizados dentro del cristal. Es conveniente considerar tres casos diferentes relacionados con la magnitud del periodo espacial, p y la longitud de onda de la luz λ :

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

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

iii) Caso 3: $p > \lambda$ Ambos 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.

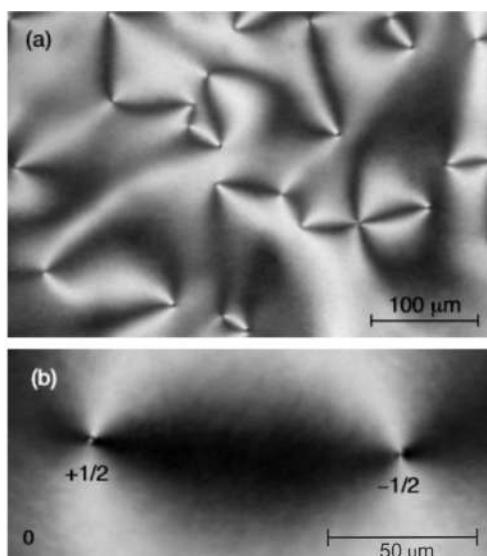


Figura 4-1.: Cristal líquido en fase colestérica bajo polarizadores cruzados: a) formación de defectos topológicos *Schlieren*, b) identificación de los defectos *Schlieren* $+1/2$ y $-1/2$ [54].

A continuación profundizaremos con más detalle sobre la orientación de las moléculas de cristal líquido entre polarizadores cruzados. Las zonas oscuras son nombradas regiones de extinción entre los polarizadores, e indican que la luz no es transmitida. Dichas zonas pueden servir para crear una representación de la dirección promedio en que las moléculas han sido orientadas. Además es sabido que la dirección del vector director dependerá del tipo de cristal y de las condiciones de anclaje del contenedor, ya sea alineación homeotrópica o planar. Es decir el vector director se orientará perpendicular o paralelamente al contenedor. Dichas orientaciones son útiles para clasificar los cristales líquidos según sus texturas o defectos.

Como ejemplo tomemos la fotografía **4-1a** que pertenece a un cristal líquido colestérico en la textura de Schlieren con numerosas líneas de defectos perpendiculares a la superficie. Por su parte en la imagen **4-1b** se observa un segmento de esta muestra donde se encuentran aislados un par de defectos Schlieren, los cuales se identificaron con la clasificación $+1/2$ y $-1/2$. Por otro lado la figura **4-2** exhibe un esquema de la disposición geométrica de las moléculas involucradas en los defectos mencionados, localizados en la superficie de alguna muestra. En las figuras **4-2b** y **4-2c** las flechas rojas indican la orientación de las moléculas de cristal líquido, y las líneas rectas oscuras pertenecen a las zonas de extinción y son comparables con las de la figura **4-1b**.

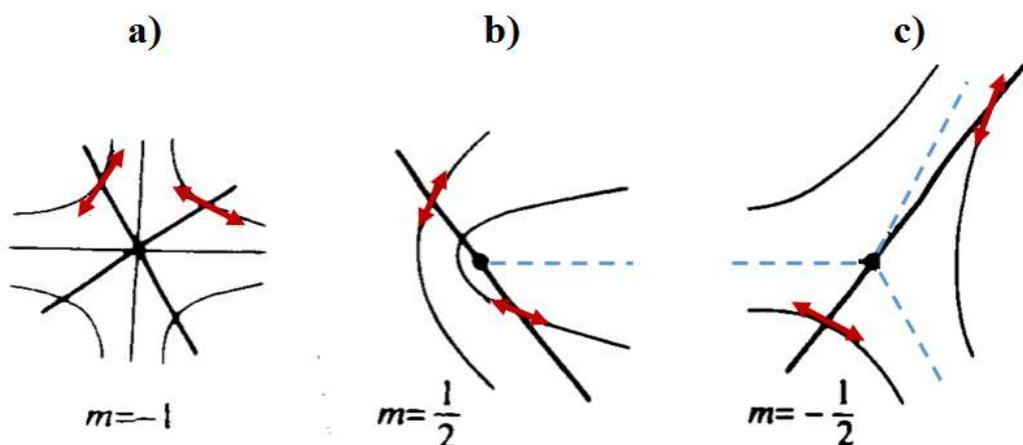


Figura 4-2.: Disposición geométrica de las moléculas en la superficie de la muestra. Las líneas gruesas oscuras indican la región de extinciones entre polarizadores cruzados [41].

Cuando se tiene más de un defecto en la muestra, y estos se encuentran cercanos entre sí, dan lugar a otro tipo de disposición molecular. Por ejemplo la presencia de los dos tipos de defectos *Schlieren* $+1/2$ y $-1/2$, hace que el vector director rote generándose un lazo con forma de L , como se muestra en la figura **4-3** [41]. Entre otros tipos de defectos se encuentran el defecto -1 y $+1$. Identificar las zonas de defectos nos ayudan a encontrar la representación esquemática de las moléculas.

El cristal líquido puede presentar diferentes texturas si es visto en un microscopio a través de polarizadores cruzados. Las texturas Gradjean, *huella dactilar* y *racha aceitosa* se observan cuando el cristal líquido colestérico se encuentra en alineación planar y entre polarizadores cruzados. Las texturas de *huella dactilar* y *racha aceitosa* son conocidas en inglés como

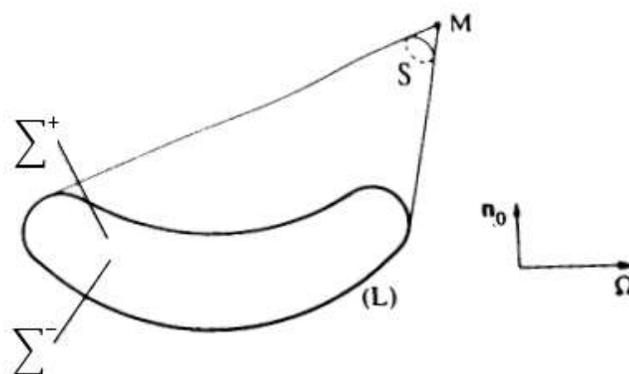
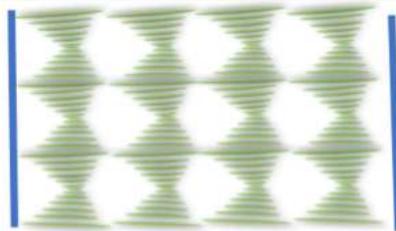
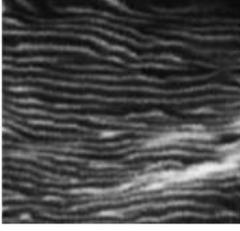
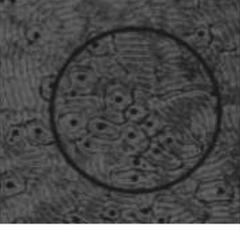
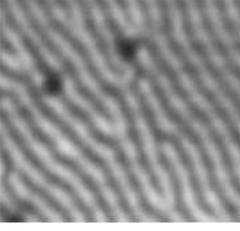
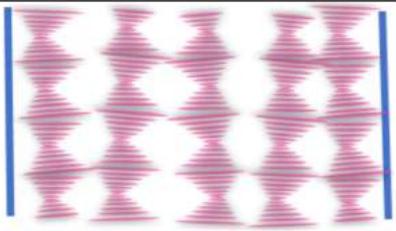
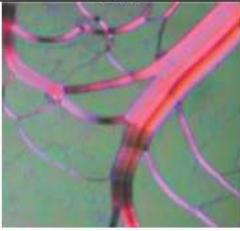
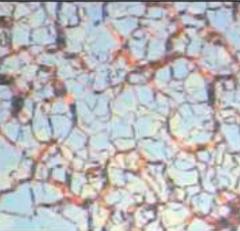
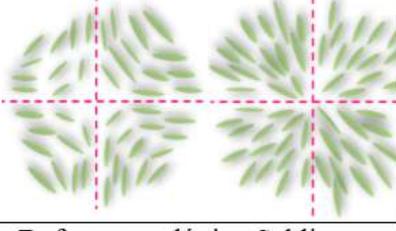
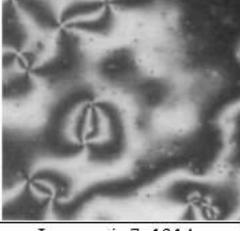
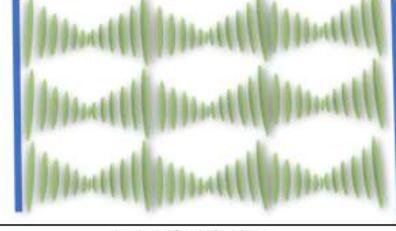
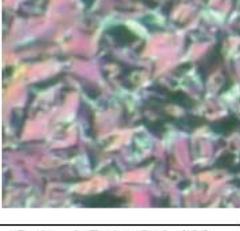
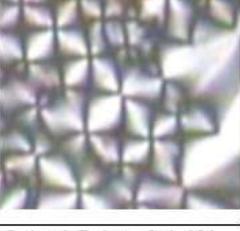
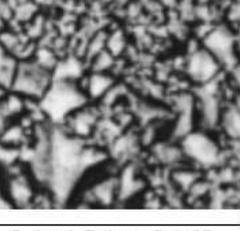


Figura 4-3.: Generación de una línea de desvinculación L [41].

finger print y *oily streak*, respectivamente. Cuando el eje de la hélice es perpendicular al sustrato el cristal líquido refleja luz en las longitudes de onda de la difracción de Bragg. Si la hélice colestérica está paralela al sustrato se puede apreciar la textura cónica focal, el material es completamente dispersivo y no aparece la reflexión selectiva [55].

Las texturas *Schlieren* se presentan en cristales líquidos nemáticos y colestéricos. El término en singular *Schliere* proviene del Alemán, significa *raya*, pero hace referencia al conjunto de inhomogeneidades de algún material transparente, a manera de trazos, que no son visibles de manera simple. En los cristales líquidos nemáticos son debidas a las variaciones espaciales del vector director. Una textura *Schlieren* típica tiene una variedad de defectos topológicos de orden orientacional [56].

A continuación presentamos una tabla con fotos que representan las diferentes texturas del cristal.

ALINEACIÓN	Fotos	Fotos	Fotos
			
Textura Grandjean	J. Appl. Polym. Sci.131, 40866	J. Appl. Polym. Sci.131, 40866	J. Appl. Polym. Sci.131, 40866
			
Fringer Print	Carbohydrate Polymers 65,42	J. App. Phys. 96, 1760	J. App. Phys. 96, 1760
			
Oil Streak	J. Appl. Polym. Sci. 109, 2187	J. Appl. Polym. Sci. 109, 2187	J. Appl. Polym. Sci. 109, 2187
			
Defecto topológico Schlieren	Langmuir 7, 1314	Langmuir, 7, No. 1,	J. Appl. Polym. Sci. 97, 2392
			
Focal Cónica	J. Appl. Poly. Sci. 109, 2187	J. Appl. Polym. Sci. 131, 40866	J. Appl. Polym. Sci. 97, 2392

4.2. Clasificación óptica.

Los cristales líquidos, así como otros cristales, tienen propiedades ópticas que varían con la dirección de la luz. Entender los elementos de simetría de los cristales vuelve posible establecer sus direcciones cristalográficas, a lo largo de las cuales se observan los valores máximos de las propiedades físicas (resistencia, conductividad eléctrica, calorífica, etc.). Se dice que se tiene simetría si algún movimiento del cristal o alguna operación sobre él lo deja en una posición indistinguible de su posición original.

En dependencia del grado (o clase) de simetría de los cristales, se distinguen siete sistemas cristalinos: cúbico, hexagonal, trigonal, tetragonal, rómbico, monoclinico y triclinico, según la cantidad mínima de elementos de simetría necesarios para referir uno. Los cristales transparentes caen en tres distintos tipos de grupos de acuerdo a sus propiedades ópticas.

1) Grupo 1. Los llamados sistemas cúbicos (poseen más de un eje de simetría cuaternario o ternario). Estos son cristales en los cuales tres direcciones son cristalográficamente equivalentes, pueden ser elegidas mutuamente ortogonales. Las direcciones equivalentes evidentemente coinciden con el eje dieléctrico principal y uno tiene $E_x = E_y = E_z (= E)$; de aquí $D = eE$ y el cristal es ópticamente isotrópico y equivalente a un cuerpo amorfo. En la simetría ortorrómbica los dos ejes son ortogonales y están en diferentes planos (ver figura **4-4a**).

2) Grupo 2. Estos son cristales con simetría: trigonal, tetragonal o hexagonal, en cada caso poseen un eje de simetría ternario, cuaternario o senario, respectivamente, en el cual dos o más de sus direcciones son cristalográficamente equivalentes; pueden ser elegidas en un plano que contiene las direcciones perpendiculares al eje de triple, cuádruple o séxtuple simetría. Un eje principal dieléctrico debe coincidir con esta dirección distinguida, mientras que para los otros dos uno puede elegir cualquier par de líneas ortogonales a él. Si la dirección distinguida es tomada como el eje z , tenemos que $E_x = E_y \neq E_z$. Se dice que estos cristales son ópticamente uniaxiales. En la simetría triclinica los dos ejes ópticos no forman un ángulo de 90 grados entre ellos (ver figura **4-4b**).

3) Grupo 3. Los cristales de este grupo son llamados ópticamente biaxiales. Son cristales en los cuales dos direcciones no son cristalográficamente equivalentes. Estos pertenecen a los llamados sistemas ortorrómbicos, los que poseen más de un plano de simetría; monoclinicos, los de un eje de simetría binario o un plano de simetría; y triclinicos, pertenecen los cristales que no poseen elementos de simetría o tienen sólo un centro de simetría. Aquí $E_x \neq E_y \neq E_z$ y las direcciones de los ejes dieléctricos pueden o no ser determinadas por simetría y por lo tanto, pueden depender de la longitud de onda. [57] La simetría monoclinica tiene sus dos ejes ópticos en el plano perpendicular a eje de referencia (ver figura **4-4c**).

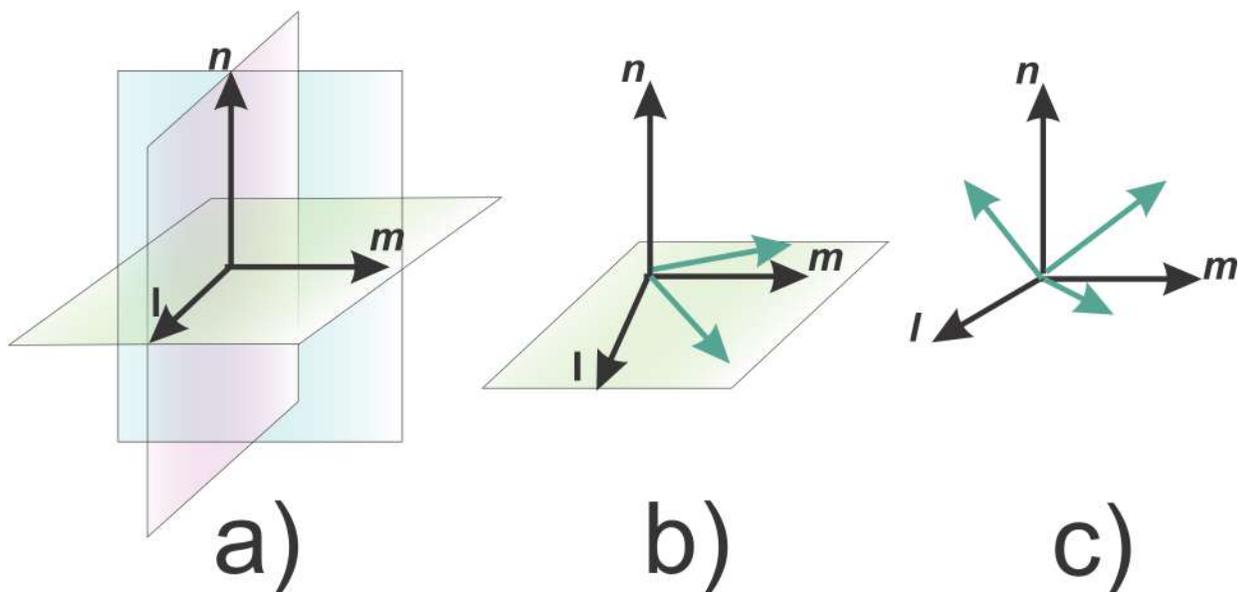


Figura 4-4.: Simetrías de cristales líquidos biaxiales: a) ortorrómbica, b) monoclinica y c) triclinica.

La polarización de la luz determina la dirección del campo eléctrico y los cristales responden de diferente manera si el ángulo entre el campo eléctrico y el eje de simetría se modifica. Estos tipos de cristales tienen uno o dos ejes ópticos, la absorción de la luz en estos cristales varía en relación al eje óptico, es decir en estos cristales se pueden visualizar dos o tres colores si se trata de un cristal líquido uniaxial o biaxial, respectivamente.

Cuando se visualizan dos colores el fenómeno es llamado dicroísmo y se encuentra en cristales líquidos uniaxiales con simetría tetragonal, trigonal y hexagonal. Cuando se observan tres colores el fenómeno es llamado pleocroísmo y se presentan en cristales líquidos biaxiales con simetría monoclinica, triclinica y ortorrómbica. Se puede visualizar uno de los ejes ópticos al rotar el cristal y encontrar la intensidad más brillante entre polarizadores cruzados [58].

Es más común encontrar cristales líquidos uniaxiales, que biaxiales. Estos últimos cuentan con un eje óptico adicional \hat{m} , el cual es perpendicular al vector director \hat{n} . Existen predicciones teóricas que sustentan que al sintonizar el nuevo eje óptico \hat{m} aumentara cien veces la respuesta óptica en presencia de campos eléctricos. Esta situación mejoraría las aplicaciones en la velocidad de los dispositivos fotónicos y pantallas de cristal líquido (LCD por sus siglas en inglés).

La primera fase biaxial fue descubierta en 1980 en un cristal líquido liotrópico [59]. Encontrar una fase biaxial es difícil, transiciones de fases biaxiales a fases uniaxiales al aumentar la temperatura han sido reportados y han estado en controversia en cristales líquidos bananas,

en inglés nombrados *ben – core*. Ralf Stannarius plantea la problemática de que el modelo del vector director está sobresimplificado en ese sistema. Los autores asumieron que el vector director es paralelo y uniforme en la transición de Frederiks. Numerosos artículos han reportado que el vector director se curva bajo varias condiciones de anclaje, en presencia de campos eléctricos y magnéticos [60, 61]. El vector director nunca debe de ser uniforme en la transición de Frederiks. El autor también sugiere pruebas fotográficas de conoscopía para identificar fases biaxiales y uniaxiales, aunque no demerita el trabajo de los autores [28] [29].

Pruebas ópticas para comprobar la biaxialidad han sido realizadas por el equipo de Lee en Corea. Ellos han observado biaxialidad del cristal ODBP–Ph–C₇ [4,4'(1,3,4 – oxadiazol – 2,5diil) dipheptilbenzoato] a temperatura de 190 °C y fases uniaxiales cuando la temperatura aumenta a 200 °C. Al analizar la transmitancia con respecto al campo eléctrico aplicado a estas muestras han encontrado que la transmitancia disminuye hasta decrecer a 0 y se mantiene en valores cercanos a este, para las fases uniaxiales. Para las fases biaxiales ha encontrado que con la aplicación del campo eléctrico la transmitancia disminuye, hasta llegar a un voltaje umbral característico en el cual la transmitancia empieza a aumentar. En este artículo se realizaron pruebas de conoscopía para comprobar fases uniaxiales y biaxiales en las temperaturas comprobadas [62].

Conoscopía

El método de conoscopía utiliza la birrefringencia del medio material para generar interferencia de luz entre las ondas de propagación ordinaria y extraordinaria del cristal. Es un procedimiento para la caracterización óptica e identificación de materiales uniaxiales y biaxiales. En este método se utiliza un microscopio óptico equipado con un conjunto de polarizadores colocados antes y después de la muestra. Aunque esta misma disposición se usa a menudo para examinar muestras de cristal líquido, se requiere un conjunto extra de lentes para el uso conoscópico.

Una onda plana luminosa incidente sobre un cristal (en este caso uniaxial, para ejemplificar) con una polarización en algún ángulo con respecto al eje óptico del medio, puede descomponerse en dos ondas secundarias; viajando con velocidades $u = c/n_e$ (extraordinaria) y $v = c/n_o$ (ordinaria), donde n_e y n_o son los índices de refracción extraordinario y ordinario y c es la velocidad de la luz en el vacío. Cuando estas ondas se recombinan e interfieren a la salida, tendremos una diferencia de trayecto. Se puede usar un polarizador (P) para definir la polarización incidente y un analizador (A) para seleccionar la polarización de salida, con cierto ángulo entre P y A. Se utiliza una lente focal corta antes de la muestra para proporcionar un haz de luz convergente con un ángulo de cono grande (Apertura Numérica: 0.6). Se requiere otra lente (lente Bertrand) para llevar la figura de interferencia al plano de observación. Experimentalmente, la distancia entre las dos franjas de interferencia se mi-

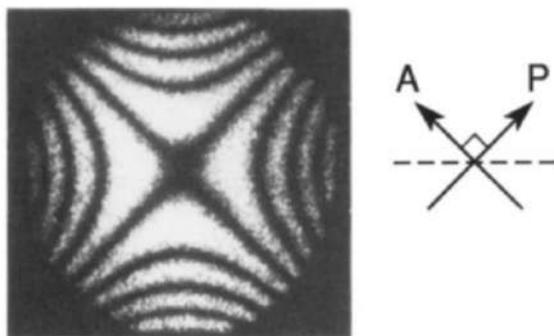


Figura 4-5.: Patrón de interferencia generado por el método de Conoscopia para un cristal líquido nemático [63].

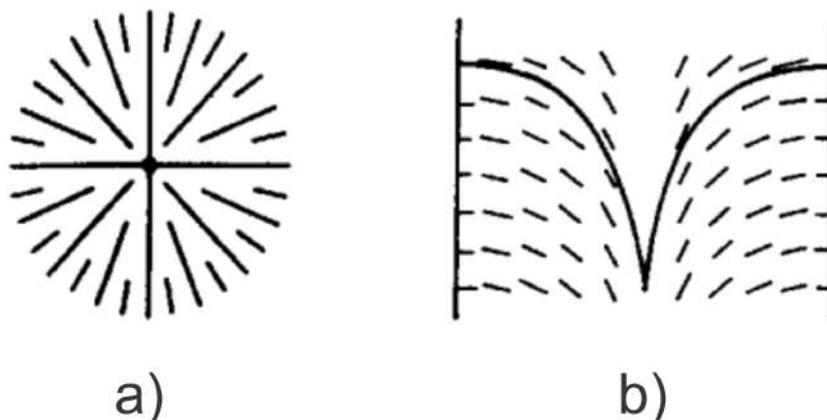


Figura 4-6.: Representación esquemática de la configuración molecular para un cristal nemático uniaxial con alineación homeotrópica [64].

de utilizando un micrómetro montado en el microscopio. Esta distancia se convierte en los ángulos correspondientes en el cono, utilizando la apertura numérica de la lente colocada antes de la muestra. Los detalles del arreglo experimental junto con imágenes ilustrativas pueden consultarse en la referencia [63].

Para un nemático uniaxial hay un patrón de interferencia, dando las dos líneas oscuras conocidas como isóginas, que forman una cruz; sin embargo, si la fase es biaxial los isóginas se abren y por lo tanto no se cruzan en el centro de la imagen 4-5. El espaciamiento entre las franjas también podría medirse a partir de una imagen fotográfica o la pantalla de una grabación en video de la figura de interferencia, conociendo las condiciones experimentales [63].

En la figura 4-5 se muestra el patrón de interferencia generado por el método de conoscopia para un cristal líquido uniaxial. Un ejemplo de la representación esquemática de la disposi-

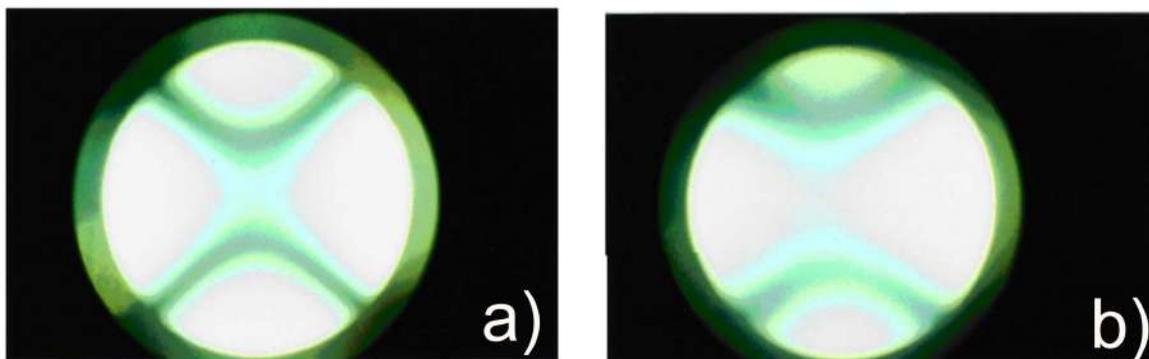


Figura 4-7.: Patrón de interferencia de cristal líquido nemático en fase biaxial en alineación homeotrópica a) 110°C y b) 85°C [64].

ción molecular en un cristal líquido nemático uniaxial se muestra en la figura 4-6, donde el vector director se encuentra alrededor de una línea de defecto en el centro, como se muestra en la figura 4-6a. Este mismo caso, pero cuando la muestra está contenida en un capilar con alineación homeotrópica, es ilustrado en la figura 4-6b.

La figura 4-7 muestra los patrones de interferencia generados por el método de conoscopía para una configuración biaxial. La representación de las moléculas en dicha configuración es mostrada en la figura 4-8. Existen tres vectores directores perpendiculares; \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} ; de tal forma que si uno de ellos permite escaparse como en el caso uniaxial, éste automáticamente genera otra configuración planar, por lo tanto el defecto en el origen continúa existiendo y el mecanismo de escape es incapaz de eliminarse. En la imagen 4-8 1) los círculos concéntricos representan al vector director \vec{a} , las líneas radiales representan a su vez al vector director \vec{c} . En la figura 4-8 2) se realiza una rotación de $\pi/2$ sobre el vector director \vec{c} , siendo las líneas discontinuas la representación del vector director \vec{b} .

Otro ejemplo sobre las propiedades ópticas de uniaxialidad y biaxialidad de moléculas de cristal líquido tipo *banana* está dado en la figura 4-9.

En la figura 4-10 se muestran diferentes patrones de interferencia generados por el método de conoscopía para luz incidiendo en diferentes direcciones respecto al eje óptico \hat{n} , con esto podemos notar la importancia que tiene la orientación en la forma en que se presentarán las isóginas.

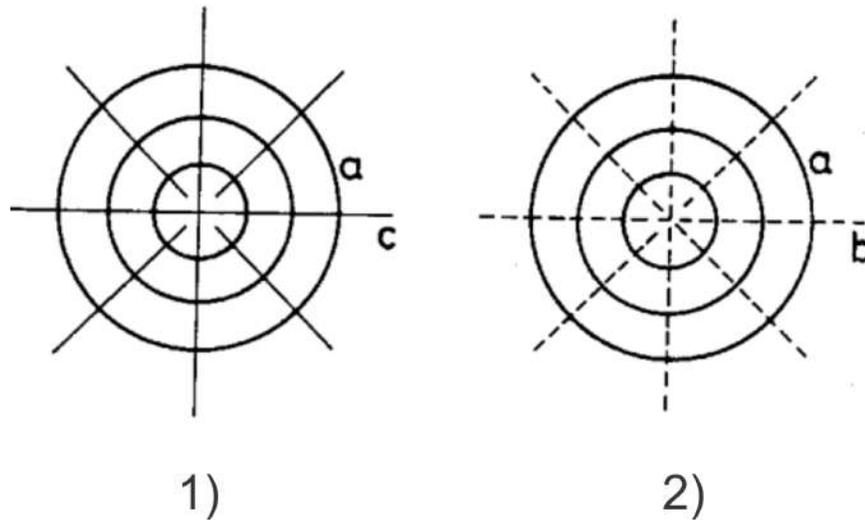


Figura 4-8.: Representación esquemática de la configuración molecular para un cristal nemático biaxial con alineación homeotrópica [64].

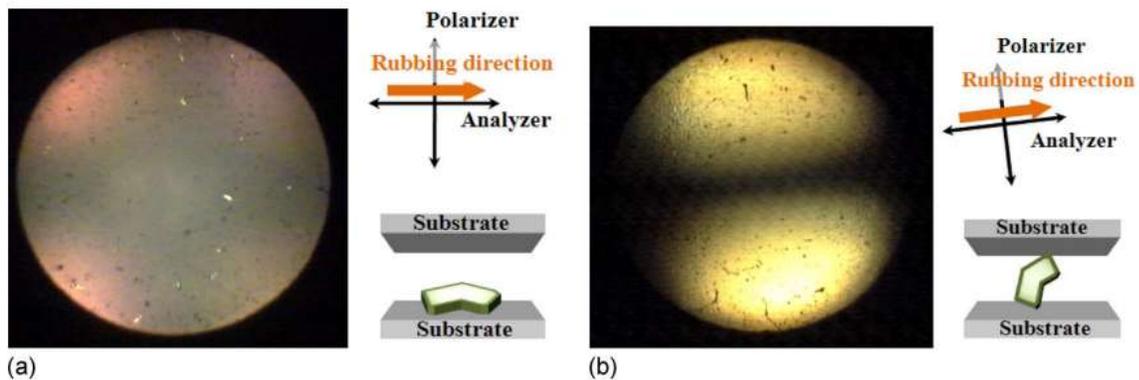


Figura 4-9.: a) Figuras de conoscopía para un cristal uniaxial tipo *banana* y su representación esquemática de orientación molecular. b) Figuras de conoscopía para un cristal biaxial tipo *banana* y su representación esquemática molecular [62].

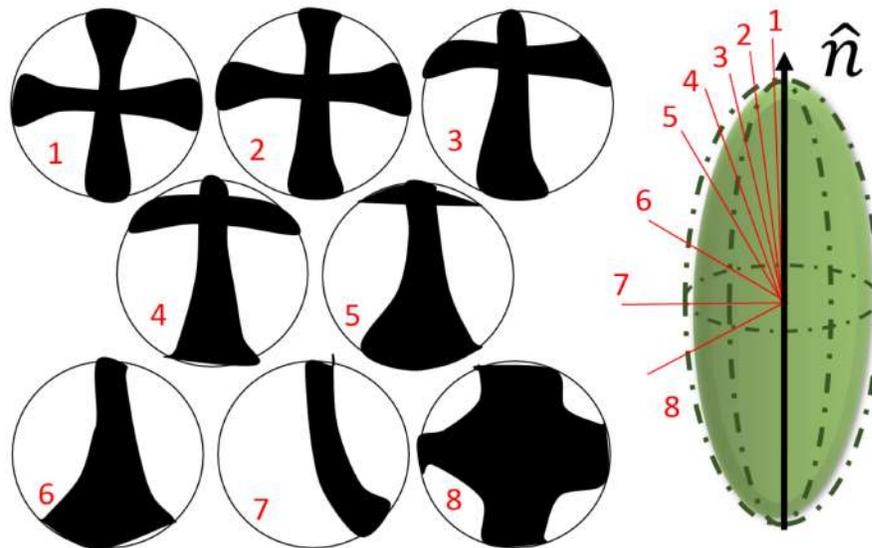


Figura 4-10.: Representación esquemática de patrones de interferencia generados por el método de conoscopía para luz incidiendo en diferentes direcciones respecto al eje óptico \hat{n} .

5. Campos eléctricos y magnéticos en un nemático.

Este capítulo versa sobre las perturbaciones con campos eléctricos y magnéticos en un cristal líquido nemático. Se documenta la configuración de equilibrio del cristal líquido en dichos campos. Esto nos contextualiza, ya que gran parte del trabajo experimental aquí expuesto consistió en someter a perturbaciones con campos electromagnéticos a nuestras muestras de cristal líquido.

En la teoría del continuo elástico, los nemáticos son básicamente vistos en forma de cristales. Una muestra alineada puede considerarse como un solo cristal, en el cual las moléculas se encuentran, en promedio, alineadas a lo largo de la dirección definida por el eje director $\hat{\mathbf{n}}$, estas moléculas se ven como barras rígidas, como ya se menciona anteriormente. Todo su comportamiento colectivo puede describirse en términos del vector director $\hat{\mathbf{n}}$, restando importancia a los detalles de la estructura molecular (1er principio, teoría del continuum).

En la fase nemática el cristal líquido permanece como fluido, por el orden orientacional de sus moléculas constituyentes, por lo que poseerá propiedades macroscópicas anisotrópicas del fluido; incluyendo las susceptibilidades eléctricas y magnéticas, índices ópticos, y propiedades de transporte [60]. Cuando un campo eléctrico es aplicado en una celda de cristal líquido, el vector director de las moléculas del cristal líquido es forzado a alinearse a lo largo de la dirección del campo eléctrico. Sin embargo, la energía elástica del cristal se opone al movimiento de las moléculas y se establece una especie de lucha entre la energía elástica y electrostática, seguida de una distribución de la orientación del vector director en el cristal líquido. La redistribución del vector director produce un cambio en la transmitancia de la celda de cristal líquido.

Esto es posible ya que en presencia de distorsiones, la distribución del vector director se puede extender o curvar como es mostrado en la figura 5-1 [40]. La longitud característica de dichas distorsiones es del orden del μm , mientras que la dimensión molecular es del orden de a lo más algunas decenas de Angstrom. En otras palabras, en un cristal nemático espacialmente “distorsionado”, las propiedades ópticas locales siguen siendo las pertenecientes a un cristal uniaxial y permanecen sin cambios, solamente la orientación (director) de $\hat{\mathbf{n}}$ que variará espacialmente.

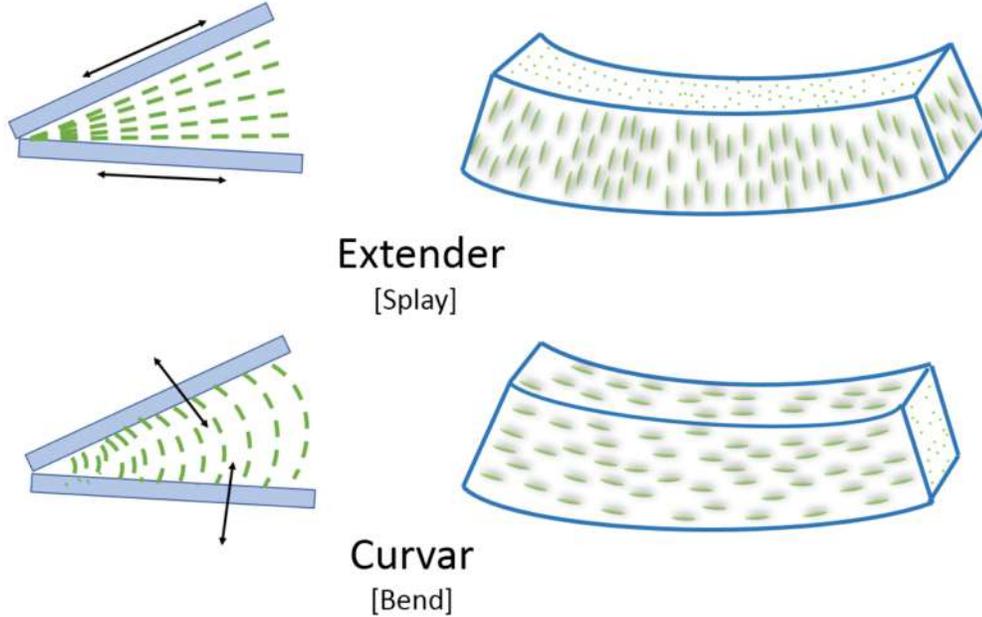


Figura 5-1.: Representación esquemática de la distribución del vector director en las configuraciones de *splay* y *bend*.

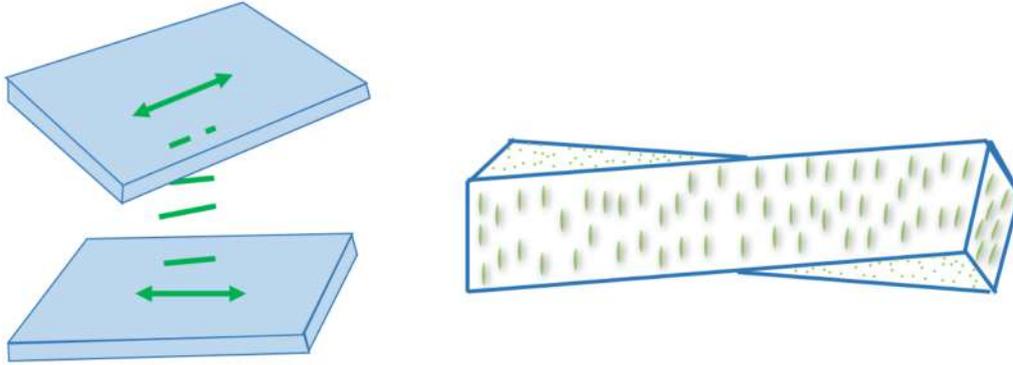
Tras la aplicación de un campo de perturbación externo, un cristal líquido nemático sufrirá deformación tal como cualquier sólido. Diferenciándose debido a la fluidez de las moléculas, que no tendrá grandes cantidades de estrés al torcer el cristal (ver figura 5-1), simplemente implica una rotación de las moléculas en la dirección del campo aplicado. No hay desplazamiento traslacional del centro de gravedad de las moléculas y, por lo tanto, la energía elástica involucrada es bastante pequeña. Es decir, deformaciones tales como doblar o extender; nombradas normalmente como *bend* y *splay* en inglés (ver figura 5-1), tendrán un cambio energético mucho menos elástico que los correspondientes en los sólidos ordinarios, e implicarán necesariamente el flujo del cristal líquido, mientras que la deformación de torsión no (ver figura 5-2).

En resumen, torcer, extender y curvar son las tres principales deformaciones de eje director distintas en cristales líquidos nemáticos. Siguiendo el formalismo teórico desarrollado por primera vez por Frank, las densidades de energía libre (en unidades de energía por volumen) asociadas a estas deformaciones están dadas por:

$$\text{extender} : f_{\text{splay}} = \frac{1}{2} K_1 (\nabla \cdot \hat{n})^2 \quad (5-1)$$

$$\text{torcer} : f_{\text{twist}} = \frac{1}{2} K_2 (\hat{n} \cdot \nabla \times \hat{n})^2 \quad (5-2)$$

$$\text{curvar} : f_{\text{bend}} = \frac{1}{2} K_3 |\hat{n} \times \nabla \times \hat{n}|^2 \quad (5-3)$$



Torcer

[Twist]

Figura 5-2.: Representación esquemática del vector director en la configuración twist.

donde K_1 , K_2 y K_3 son las constantes elásticas de Frank, respectivas.

En general, las tres constantes elásticas son diferentes en magnitud, típicamente son del orden de 10^{-6} dinas en unidades de centímetro-gramo segundo (cgs) o 10^{-11} en unidades de mks. Para el cristal MBBA (P-metoxibencilideno-p'-butilnilina) K_1 , K_2 , K_3 son, $5,8 \times 10^{-7}$, $3,4 \times 10^{-7}$ y 7×10^{-7} , respectivamente. Para casi todos los nemáticos K_3 es el más grande, como resultado de la forma de barra rígida de las moléculas. En general, más de una forma de deformación será inducida por un campo externo aplicado. Si se crean las tres formas de deformación, la densidad de energía libre de distorsión total viene dada por

$$F_d = \frac{1}{2}K_1 (\nabla \cdot \hat{n})^2 + \frac{1}{2}K_2 (\hat{n} \cdot \nabla \times \hat{n})^2 + \frac{1}{2}K_3 |\hat{n} \times \nabla \times \hat{n}|^2 \quad (5-4)$$

Sin embargo esta ecuación no contempla la energía de interacción superficial en los límites de la celda de cristal líquido, para ello sería necesario agregar otro término.

Con frecuencia más de una deformación deberá ser inducida cuando aplicamos un campo externo, es decir se extenderá, curvará y torcerá el cristal líquido. Las tres formas de deformación son apreciables en la ecuación para la energía libre 5-4 [40]. En muchos casos la forma completa ec. 5-4 es todavía demasiado compleja para ser práctica; ya sea porque los valores relativos de las tres constantes elásticas K_i son desconocidos, o porque las ecuaciones de equilibrio derivadas son prohibitivamente difíciles de resolver. En tales casos, a menudo es útil una aproximación adicional, a la que recurriremos. Asumamos que las tres constantes elásticas son iguales ($K_1 = K_2 = K_3 = K$) [41][40] en este caso la expresión se reduce a

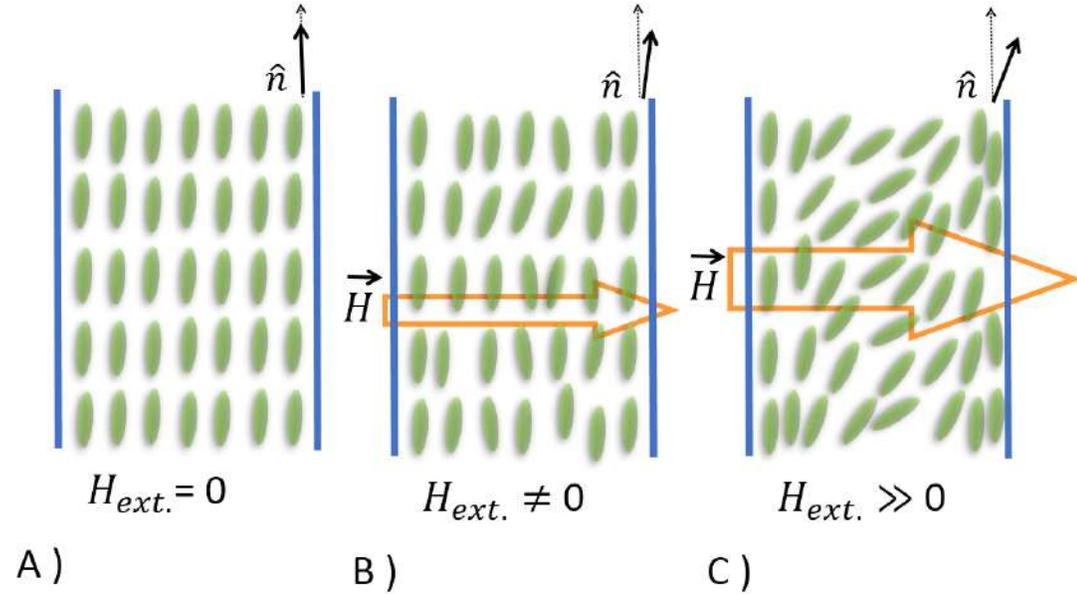


Figura 5-3.: Representación esquemática del vector director del cristal líquido: a) sin distorsión por el campo magnético, b) con distorsión por el campo magnético débil y c) con distorsión por el campo magnético fuerte [60].

$$F_d = \frac{1}{2}K [(\nabla \cdot \hat{n})^2 + |\nabla \times \hat{n}|^2] \quad (5-5)$$

5.1. Perturbación con campo magnético.

En el año de 1927, V.K. Frederiks descubrió una transición de reorientación por un campo magnético inducido en un cristal líquido. La transición de Frederiks resulta de una competencia entre las fuerzas eléctricas y magnéticas en el cristal líquido. Un campo magnético aplicado induce momentos dipolares magnéticos en las moléculas, de manera que las moléculas tienden a alinearse apuntando a lo largo del campo magnético. En las superficies de la muestra, sin embargo, las moléculas se fijan típicamente por fuertes interacciones con el material del sustrato: estas moléculas no pueden ser reorientadas por el campo aplicado [60].

Cuando un cristal líquido se coloca entre dos superficies ligeramente separadas como se muestra en la figura 5-3, por ejemplo entre dos placas de vidrio tratadas con técnica de tallado y distanciadas una de la otra, las moléculas de cristal líquido que las tocan se orientan paralelas a ellas en lo que adoptamos como dirección x .

Si un campo magnético es aplicado las moléculas del cristal líquido tienden a alinearse paralelas al campo. Cuando se aplica un campo magnético perpendicular a las superficies, y

las moléculas del cristal líquido se orientan paralelas a la superficie, no se produce ninguna alineación hasta que el campo excede un valor de umbral.

La expresión de la densidad de energía elástica de un cristal líquido nemático en presencia de campo magnético está dada por la expresión

$$F_{dH} = f_{splay} + f_{twist} + f_{bend} + f_{mag} \quad (5-6)$$

$$F_{dH} = \frac{1}{2}K_1 (\nabla \cdot \hat{n})^2 + \frac{1}{2}K_2 (\hat{n} \cdot \nabla \times \hat{n})^2 + \frac{1}{2}K_3 |\hat{n} \times \nabla \times \hat{n}|^2 + f_{mag} \quad (5-7)$$

donde la contribución por el campo magnético, está dada por:

$$f_{mag} = -\frac{1}{2}\mu_0 \Delta \chi (\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{H})^2 - \frac{1}{2}\mu_0 \chi_{\perp} H^2 \quad (5-8)$$

donde χ_{\perp} es la susceptibilidad eléctrica paralela al director y $\Delta \chi$ representa la susceptibilidad eléctrica, la cual indica la facilidad de un dieléctrico para ser polarizado por un campo eléctrico. La susceptibilidad eléctrica se define como $\Delta \chi \equiv \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ y también es denotada como χ_a .

La energía libre del cristal líquido tiene contribuciones de la interacción del campo magnético aplicado y la distorsión elástica. Para encontrar la ecuación del equilibrio de cristal líquido minimizamos la energía libre F_{dH} con respecto a las variaciones del campo director. Obteniendo la siguiente ecuación diferencial:

$$[K_1 \cos^2(\theta) + K_3 \sin^2(\theta)] \left(\frac{d\theta}{dx} \right)^2 + \mu_0 \Delta \chi H^2 [\sin^2(\theta) - \sin^2(\theta_m)] = 0 \quad (5-9)$$

donde θ_m es el máximo valor del ángulo director que ocurre cuando $\theta(x)$ es evaluada en $x = d/2$, es decir el punto medio entre las superficies límites del cristal líquido. Nótese que en este punto $\frac{d\theta}{dx} = 0$.

Usando aproximación para ángulos pequeños (aproximación paraxial), se llega a:

$$K_1 \left(\frac{d\theta}{dx} \right)^2 + \mu_0 \Delta \chi H^2 (\theta^2 - \theta_m^2) = 0 \quad (5-10)$$

Esta nueva expresión es separable y se puede integrar directamente. Es apreciable que sólo aparece la constante elástica de dispersión en la ecuación; una deformación pequeña de la

configuración uniforme es una distorsión de *splay* pura, es decir solo habrá deformaciones causadas por extendimiento. Usando condiciones de frontera $\theta(0) = \theta(d) = 0$ e integrando la ecuación 5-10 desde $x = 0$ hasta un punto arbitrario en la muestra, encontramos la solución aproximada para el valor $\theta(x)$, quedando como:

$$\theta(x) = \theta_m \sin\left(\frac{\pi x}{d}\right) \quad (5-11)$$

La molécula del vector director se orienta sinusoidalmente con la aplicación del campo magnético.

Por su parte integrando la ecuación 5-10 de $x = 0$ a $x = d/2$, encontramos el valor del campo magnético umbral [60].

$$H_0 = \frac{\pi}{d} \left(\frac{K_1}{\mu_0 \Delta \chi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5-12)$$

El campo umbral depende únicamente de los parámetros del cristal líquido y no del parámetro de la muestra. La deducción detallada sobre el cálculo de la energía libre y el campo umbral se muestra en el **apéndice A**.

5.2. Perturbación con campo eléctrico.

También la presencia de un campo eléctrico puede inducir la transición de Fredericks en un cristal líquido, así como lo hace un campo magnético. En este caso la densidad de energía elástica F_d en presencia de campo eléctrico, se expresaría de la siguiente forma:

$$F_{dE} = f_{splay} + f_{twist} + f_{bend} + f_{elec} \quad (5-13)$$

$$F_{dE} = \frac{1}{2} K_1 (\nabla \cdot \hat{n})^2 + \frac{1}{2} K_2 (\hat{n} \cdot \nabla \times \hat{n})^2 + \frac{1}{2} K_3 |\hat{n} \times \nabla \times \hat{n}|^2 + f_{elec} \quad (5-14)$$

Como ya era mencionado es posible simplificar la expresión para la energía aun cuando más de un tipo de deformación sea inducida al aplicar un campo eléctrico externo. La consideración que se hará es suponer que las constantes son iguales ($K_1 = K_2 = K_3 = K$), en este caso la expresión se reduce a

$$F_{dE} = \frac{1}{2} K [(\nabla \cdot \hat{n})^2 + |\nabla \times \hat{n}|^2] + f_{elec} \quad (5-15)$$

donde la contribución por el campo eléctrico, está dada por:

$$f_{elec} = -\frac{1}{2} \epsilon_0 \chi_a \mathbf{E}^2 \sin^2 \theta \quad (5-16)$$

como ya se mencionaba en la sección anterior, χ_a representa la susceptibilidad eléctrica, la cual indica la facilidad de un dieléctrico para ser polarizado por un campo eléctrico.

Para encontrar la ecuación de equilibrio de cristal líquido minimizamos la energía libre F_{dE} con respecto a las variaciones del campo director. Obteniendo la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{k}{\epsilon_0 \chi_a \mathbf{E}^2} \frac{d^2 \theta}{dy^2} + \sin \theta \cos \theta = 0 \quad (5-17)$$

esta es la ecuación diferencial de movimiento para un péndulo de gran amplitud. La solución en términos de integrales elípticas será

$$\phi = \sin^{-1} \left(\frac{\sin \theta(y)}{\sin \theta_m} \right) \quad (5-18)$$

donde θ_m es el valor de $\theta(y)$ evaluada en $y = d/2$, notando que en este punto $\frac{d\theta}{dy} = 0$.

La deducción de forma más explícita sobre el cálculo de la energía libre se muestra en el **apéndice A**.

Con la aplicación de campos eléctricos es posible cambiar la orientación de las moléculas de un cristal líquido y causar cambios en las propiedades ópticas de un cristal líquido. Esto ha permitido su amplio uso en pantallas que se emplean en calculadoras, relojes, computadoras, componentes electrónicos y varios tipos de señales. El vector director se alineará en la dirección del campo aplicado.

6. Propagación de luz a través de cristales líquidos.

En este capítulo se documenta la teoría sobre la propagación de la luz en cristales líquidos nemáticos y colestéricos. Los casos a tratar se manejarán como subsecciones. Comenzando con la propagación de la luz en un cristal líquido nemático, después sobre un colestérico. Finalmente volvemos a tratar el cristal líquido colésterico, ahora en el caso de propagación de luz polarizada.

6.1. Propagación de la luz en un cristal líquido nemático.

En general, en el problema de propagación de la luz en un cristal líquido nemático se deben de resolver las ecuaciones de Maxwell con apropiadas condiciones de frontera a incidencia normal o a incidencia oblicua, según sea el caso, obteniendo que las soluciones son una combinación de los modos de propagación ordinario y extraordinario. En general se pueden resolver tres casos cuando el eje óptico coincide con alguno de los ejes principales:

Caso 1,

Cuando el eje óptico está en el plano yz y el vector del campo eléctrico es perpendicular a ese plano, en este caso el campo eléctrico no se aclopa con el eje óptico del cristal y la propagación es como si fuera en un medio isotrópico, donde el índice del medio transmitido es el índice de propagación ordinario n_o (ver figura 6-1). La transmitancia y la reflectancia se obtienen de las condiciones de frontera tangenciales a la interface para el campo eléctrico y magnético descritas en la siguiente ecuación.

$$\vec{E}_i \times \hat{n} + \vec{E}_r \times \hat{n} = \vec{E}_t \times \hat{n} \quad (6-1)$$

$$\vec{B}_i \times \hat{n} + \vec{B}_r \times \hat{n} = \vec{B}_t \times \hat{n} \quad (6-2)$$

donde \vec{E} y \vec{B} son los campos incidentes eléctrico y magnético, respectivamente. Los subíndices i, r, t , indican, campo incidente, reflejado y transmitido, respectivamente, y \hat{n} es el vector

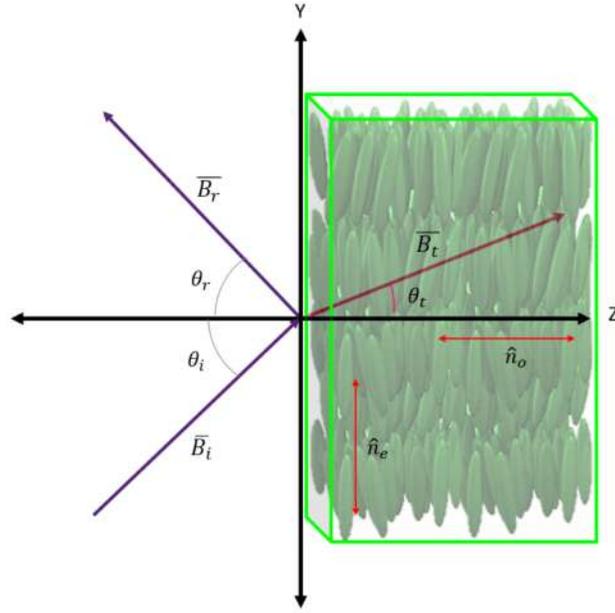


Figura 6-1.: Representación esquemática de eje óptico del cristal líquido a incidencia oblicua, el campo eléctrico es perpendicular al plano de incidencia.

normal a la interface. Las expresiones para los campos incidentes son propagaciones armónicas dadas por,

$$\vec{E}_i = E_{oi} \vec{\exp}(i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - wt)) \hat{i} \quad (6-3)$$

$$\vec{E}_r = E_{or} \vec{\exp}(i(\vec{k}_r \cdot \vec{r} - wt)) \hat{i} \quad (6-4)$$

De las ecuaciones 6-3 y 6-4 y usando la ecuación de Maxwell $\nabla \times \vec{E} = -\frac{d}{dt} \vec{B}$, obtenemos la siguiente expresión:

$$\vec{B}_i = \vec{k}_i \sin(\theta_i) \hat{j} + \vec{k}_i \cos(\theta_i) \hat{k} \quad (6-5)$$

$$\vec{B}_r = \vec{k}_r \sin(\theta_r) \hat{j} - \vec{k}_r \cos(\theta_r) \hat{k} \quad (6-6)$$

Sustituyendo dichos campos armónicos en la ecuación para \vec{E}_i Ec. 6-1, obtenemos las siguientes condiciones de frontera :

$$\vec{E}_{oi} + \vec{E}_{or} = \vec{E}_{ot} \quad (6-7)$$

$$\vec{E}_{oi} \cos(\theta_i)n_i - \vec{E}_{or} \cos(\theta_r)n_r = \vec{E}_{ot} \cos(\theta_t)n_t \quad (6-8)$$

Realizando una serie de manipulaciones algebraicas obtenemos el coeficiente de reflexión y el coeficiente de transmisión en términos de los índices de refracción, dados por E_{or} y E_{oi} , se expresan como:

$$r_{\perp} = \frac{\vec{E}_{or}}{\vec{E}_{oi}} = \frac{n_i \cos \theta_i - n_o \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i + n_o \cos \theta_t}. \quad (6-9)$$

$$t_{\perp} = \frac{\vec{E}_{ot}}{\vec{E}_{oi}} = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_i + n_o \cos \theta_t}. \quad (6-10)$$

Caso 2,

De manera similar, cuando el eje óptico está en el plano yz y el vector del campo eléctrico de la propagación de la luz es paralelo a ese plano (ver figura **6-2**), los campos se expresarán de la siguiente forma:

$$\vec{E}_i = \vec{E}_{oi} \exp(i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - wt)) \times (Cos\theta_i \hat{j} - Sen\theta_i \hat{k}) \quad (6-11)$$

$$\vec{k}_i = \vec{k}_i \times (Sen\theta_i \hat{j} + Cos\theta_i \hat{k}) \quad (6-12)$$

$$\vec{E}_r = \vec{E}_{or} \exp(i(\vec{k}_r \cdot \vec{r} - wt)) \times (-Cos\theta_r \hat{j} - Sen\theta_r \hat{k}) \quad (6-13)$$

$$\vec{k}_r = \vec{k}_r \times (Sen\theta_r \hat{j} - Cos\theta_r \hat{k}) \quad (6-14)$$

$$\vec{E}_t = \vec{E}_{ot} \exp(i(\vec{k}_t \cdot \vec{r} - wt)) \times (Cos\theta_t \hat{j} - Sen\theta_t \hat{k}) \quad (6-15)$$

$$\vec{k}_t = \vec{k}_t \times (Sen\theta_t \hat{j} + Cos\theta_t \hat{k}) \quad (6-16)$$

Las condiciones de frontera para el campo eléctrico son al igual que el caso 1,

$$\vec{E}_{oi} + \vec{E}_{or} = \vec{E}_{ot} \quad (6-17)$$

$$\vec{E}_{oi} \cos(\theta_i) n_i - \vec{E}_{or} \cos(\theta_r) n_r = \vec{E}_{ot} \cos(\theta_t) n_t \quad (6-18)$$

y usando las ecuaciones 6-12 - 6-16 en las condiciones de frontera ec. 6-17 y ec. 6-18

$$\vec{E}_{oi} n_i + \vec{E}_{or} n_r = \vec{E}_{ot} n_t \quad (6-19)$$

$$\vec{E}_{oi} \cos(\theta_i) - \vec{E}_{or} \cos(\theta_r) = \vec{E}_{ot} \cos(\theta_t) \quad (6-20)$$

Usando la definición de coeficiente de Fresnel, para el caso en el que el eje óptico está en la dirección z , elipse vertical, (ver figura **6-2**) obtenemos:

$$r_{\parallel} = \frac{\vec{E}_{or}}{\vec{E}_{oi}} = \frac{n_o \cos \theta_i - n_i \cos \theta_o}{n_i \cos \theta_o + n_o \cos \theta_i} \cdot C(\omega). \quad (6-21)$$

$$t_{\parallel} = \frac{\vec{E}_{ot}}{\vec{E}_{oi}} = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_t + n_o \cos \theta_i} \cdot C(\omega). \quad (6-22)$$

donde $C(\omega)$ es una constante que depende de la solución exacta de la ecuación de eigenvalores para los modos de propagación ordinario y extraordinario, en esas direcciones.

Caso 3,

De manera similar al caso 2, procedemos ahora teniendo el eje óptico en la dirección y (ver figura **6-3**), obtenemos,

$$r_{\parallel} = \frac{\vec{E}_{or}}{\vec{E}_{oi}} = \frac{n_e \cos \theta_i - n_i \cos \theta_e}{n_i \cos \theta_e + n_e \cos \theta_i} \cdot C(\omega). \quad (6-23)$$

$$t_{\parallel} = \frac{\vec{E}_{ot}}{\vec{E}_{oi}} = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_t + n_e \cos \theta_i} \cdot C(\omega). \quad (6-24)$$

Así hemos obtenido la reflectancia y la transmitancia para la luz incidente propagándose en un cristal líquido nemático.

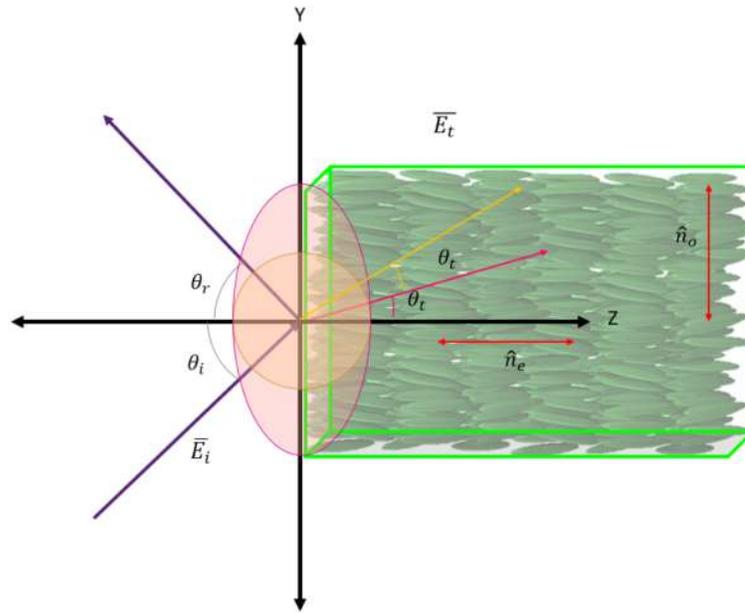


Figura 6-2.: Representación esquemática del eje óptico del cristal líquido nemático en el eje z . A incidencia oblicua, el campo eléctrico es paralelo al plano de incidencia.

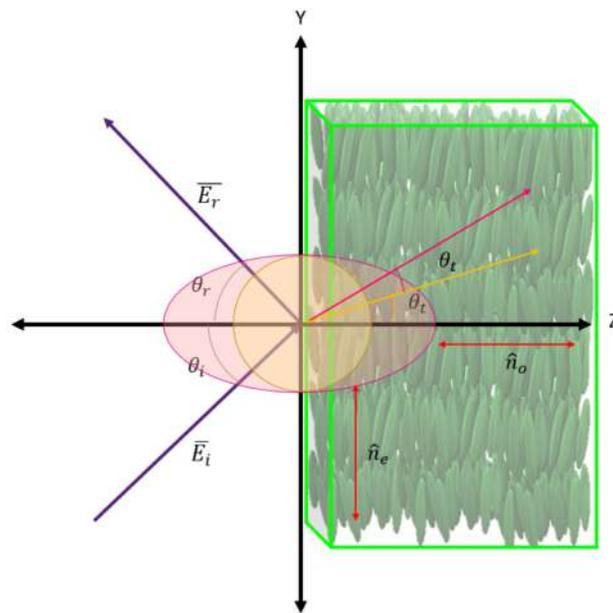


Figura 6-3.: Representación esquemática del eje óptico del cristal líquido nemático en el eje y . A incidencia oblicua el campo eléctrico es paralelo al plano de incidencia.

6.2. Propagación de luz en un cristal líquido colestérico.

En la última década ha habido una gran atención en los materiales quirales. Algunos ejemplos de estos son nemático quiral, cristales líquidos quirales esméticos, películas quirales esculpadas y quirales elastómeros. La distinción entre estos materiales es la exposición del fenómeno circular de Bragg, donde a incidencia normal, una onda plana circularmente polarizada de una lateralidad específica es altamente reflejada en un cierto régimen de longitud de onda, mientras que una onda similar pero de polarización inversa no lo es. Esta espléndida característica de polarización de materiales estructuralmente quirales es muy atractiva en tecnología óptica.

Recientemente ha sido demostrado que la banda prohibida, la transmitancia y la reflectancia se pueden controlar mediante la aplicación de un campo eléctrico paralelo al eje de la hélice en una película STF, llamada así por sus siglas en inglés (*Sculperd Thin Films*). Más aún, el campo eléctrico se utilizó para crear un régimen de Bragg en el espectro electromagnético incluso donde no existía.

Por otro lado, Chen y sus colegas han demostrado que un campo eléctrico induce un corrimiento al rojo de la banda de reflexión a incidencia oblicua en cristal líquido quiral polimérico estabilizado. Este efecto también ha sido observado en cristales líquidos colestéricos (CLCs por sus siglas en inglés) cuando el campo eléctrico se aplica normal al eje de la hélice colestérica, y paralelo al mismo eje. Se ha demostrado también que la aplicación de un campo eléctrico puede causar un corrimiento al azul o un corrimiento al rojo en el caso más general de una película delgada esculpada quiral hecha de material electro-óptico. Investigaciones previas a este trabajo han mostrado que en cristales líquidos colestéricos, el vector director del nemático no gira uniformemente alrededor del eje de la hélice, sin embargo, oscila con respecto a cierta dirección tras una modulación determinada en presencia de campo eléctrico. En este sistema, la característica de polarización discriminadora de un material quiral estándar está casi perdida (ver figura 6-4) y posteriormente ambas polarizaciones de luz circular presentan una banda prohibida muy similar. Este comportamiento tiene potenciales aplicaciones a filtros de polarización universal sintonizables [65].

6.2.1. Configuración de equilibrio para el cristal líquido colestérico.

Es bien sabido que cuando luz circularmente polarizada incide sobre un CLC, con la misma lateralidad que la hélice colestérica, esta luz circularmente polarizada en el mismo sentido de la hélice se reflejará mientras que luz circularmente polarizada de lateralidad opuesta se transmitirá. Las longitudes de onda de la onda reflejada se encuentran en un intervalo formando una banda cuya posición central λ_0 y su anchura $\Delta\lambda$ son determinados por el *pitch*

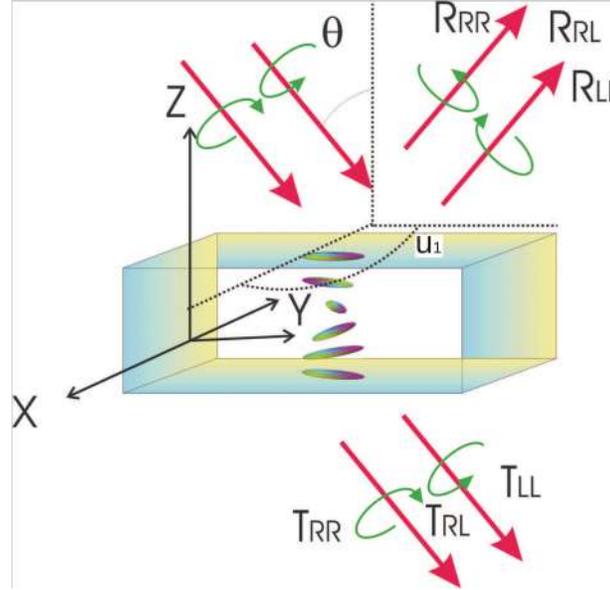


Figura 6-4.: Representación esquemática de un cristal líquido colestérico a incidencia oblicua.

o período de la estructura helicoidal, p . Son dadas como $\lambda_0 = np$ y $\Delta\lambda = (\sqrt{\epsilon_{\parallel}} - \sqrt{\epsilon_{\perp}})p$, donde ϵ_{\parallel} y ϵ_{\perp} son los valores locales de constantes dieléctricas paralela y normal al director $\hat{\mathbf{n}}$ del CLC y $n = (\sqrt{\epsilon_{\parallel}} + \sqrt{\epsilon_{\perp}})/2$ es el índice de refracción promedio. Elegimos un sistema de coordenadas tal que las placas que contienen el CLC están paralelas al plano yz en las posiciones $x = 0$ y $x = L$, respectivamente. El eje de la hélice colestérica está a lo largo del eje x como se muestra en la figura 6-4. Entonces, el vector director está dado como

$$\hat{\mathbf{n}} = [0, \sin \theta(x), \cos \theta(x)] \quad (6-25)$$

con $0 \leq x \leq L$. El CLC se somete a un campo eléctrico externo dado como $\mathbf{E}^{dc} = E^{dc} \mathbf{e}_y$. Suponemos que el intervalo de $x < 0$ como la región I, el intervalo de $0 \leq x \leq L$ ocupado por la CLC es la región II y el intervalo $x > L$ es la región III. Si $\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ es la anisotropía dieléctrica, el tensor dieléctrico de CLC puede escribirse como:

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_{\perp} \delta_{ij} + \epsilon_a n_i n_j \quad (6-26)$$

donde n_i es componente del director.

Si no hay ningún campo externo $\mathbf{E}^{dc} = 0$ actuando en el CLC, el ángulo del director en cada punto x viene dado por la función $\theta(x) = q_0 x$, con q_0 relacionado con el período espacial

para campo eléctrico cero. Sin embargo, cuando se aplica el campo externo, la dependencia de θ con respecto a x se determina mediante una ecuación diferencial de equilibrio que se puede encontrar mediante la minimización de la energía libre total resultante de agregar la energía elástica y la energía electromagnética

$$F_d = \frac{1}{2} \int \{ K_1 (\nabla \cdot \hat{n})^2 + K_2 [\nabla \cdot (\nabla \times \hat{n}) - q]^2 + K_3 [\hat{n} \times (\nabla \times \hat{n})]^2 \} dV - \frac{1}{2} \int D^{dc} \cdot E^{dc} dV \quad (6-27)$$

donde la integral se evalúa en todo el volumen de CLC, q es la quiralidad y K_1 , K_2 y K_3 son las constantes elásticas *splay*, *twist* y *bend*.

Sustituyendo las ecuaciones 6-25 y 6-26 en la ecuación 6-27, encontramos:

$$F_d = \frac{1}{2} \int \left\{ K_2 \left(\frac{d\theta}{dx} - q \right)^2 - \frac{1}{2} \epsilon_a (E^{dc})^2 \sin^2 \theta \right\} dV \quad (6-28)$$

por lo tanto la ecuación de Lagrange es

$$\frac{\delta F_d}{\delta \theta} = \frac{d}{dx} \frac{\partial F}{\partial \left(\frac{d\theta}{dx} \right)} - \frac{\partial F}{\partial \theta} = 0 \quad (6-29)$$

y de aquí podemos obtener la ecuación diferencial

$$\frac{d^2 \theta}{dx^2} + \epsilon_a \frac{(E^{dc})^2}{K_2} \sin \theta \cos \theta = 0 \quad (6-30)$$

ahora multiplicamos esta ecuación por $d\theta/dx$ y definimos

$$\alpha = \epsilon_a \frac{(E^{dc})^2}{K_2} \quad (6-31)$$

obtenemos

$$\frac{d}{dx} \left[\left(\frac{d\theta}{dx} \right)^2 + \alpha \sin^2 \theta \right] = 0 \quad (6-32)$$

por lo que

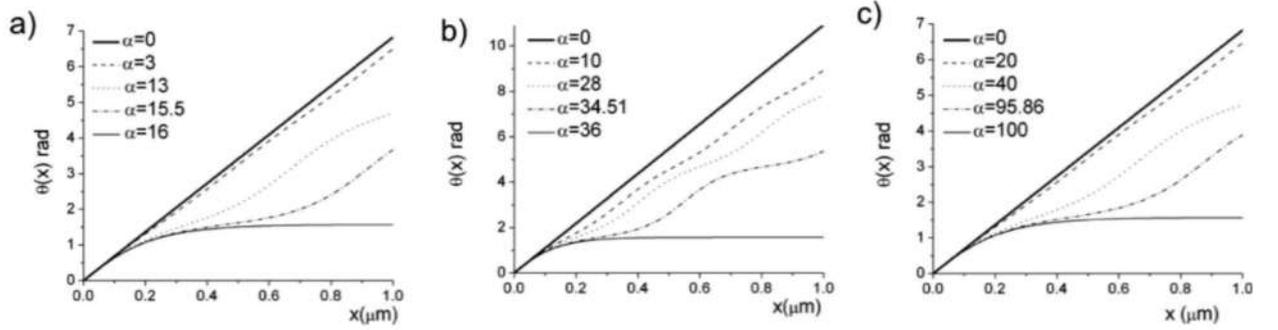


Figura 6-5.: Gráfica de la dirección angular como función de la posición para distintos valores de campo eléctrico α y a) $\kappa = 4$, b) $\kappa = 6$ y c) $\kappa = 10$ [65].

$$\left(\frac{d\theta}{dx}\right)^2 + \alpha \sin^2 \theta = k^2 \quad (6-33)$$

donde k^2 es la energía elástica de torsión adimensional.

Tomamos la condición $\left(\frac{d\theta}{dx}\right) = +\sqrt{k^2 - \alpha \sin^2 \theta} > 0$, así que los valores del campo E^{dc} están limitados por la desigualdad $\alpha < k^2$, que garantiza que el cristal líquido se queda en una fase colestérica. El signo menos delante de la raíz cuadrada corresponde a un colestérico con lateralidad opuesta. Separando variables en la ecuación 6-33 e integrando, obtenemos

$$x - x_0 = \frac{1}{k} \int_{\theta_0}^{\theta} \frac{d\theta'}{\sqrt{1 - \frac{\alpha}{k^2} \sin^2 \theta'}} \quad (6-34)$$

con $\theta_0 = \theta(x_0)$. Tomando $x_0 = 0$, y $\theta_0 = 0$, podemos escribir el último resultado en términos de la integral elíptica incompleta de primera especie: $x = (1/k)F(\theta, \alpha/k^2)$. La inversa de la integral elíptica de primera especie es la amplitud de Jacobi: $am(u, m)$ con $u = kx$ y $m = \alpha/k^2$. Estas configuraciones se muestran en la figura 6-5 para varios valores de campo eléctrico α y de la energía elástica k . Las curvas asintóticas corresponden a valores de campo eléctrico ($\alpha = \alpha_c$) para el cual se produce una transición de fase colestérica-nemática. Hemos considerado solamente la fase colestérica ($\alpha < \alpha_c$).

El periodo espacial del colestérico, *pitch*, también es afectado por el campo eléctrico. Esto puede observarse en la figura 6-6 donde se muestra una gráfica de *pitch* contra campo eléctrico α para varios valores de k .

A continuación, nuestro objetivo será estudiar la respuesta de este sistema a ondas electromagnéticas incidentes, circularmente polarizadas, que llegan de la región I.

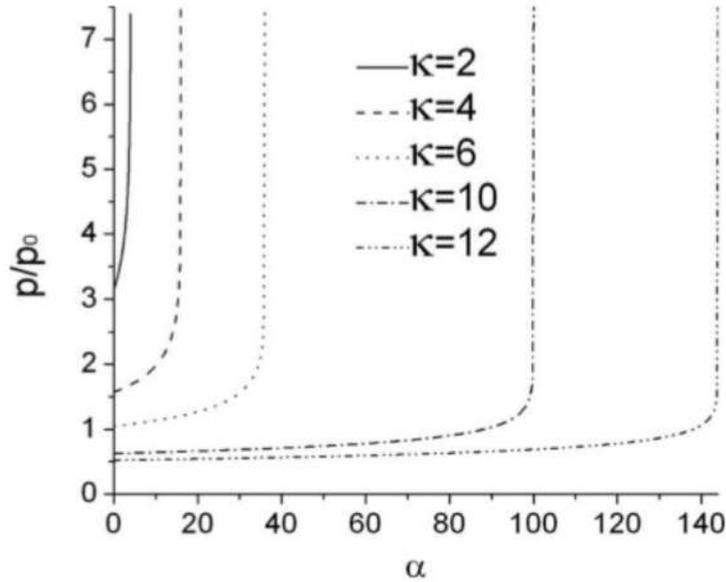


Figura 6-6.: Gráfica de la dependencia del *pitch* p en campos eléctricos α para distintos valores de κ [65].

6.2.2. Propagación de luz polarizada en colestéricos.

Iniciamos el estudio de la luz polarizada que incide sobre un colestérico. Desarrollamos las ecuaciones de Maxwell y planteamos el problema de valores propios. Finalmente encontramos los correspondientes coeficientes de reflectancia y transmitancia.

Las ecuaciones de Maxwell y sus correspondientes ecuaciones constitutivas son las expresiones matemáticas para representar la interacción de los campos electromagnéticos con la materia [66, 67].

Las ecuaciones de Maxwell en ausencia de fuentes se escriben como (sistema de unidades MKS) ,

$$\nabla \cdot \bar{\mathbf{D}} = 0 \quad (6-35)$$

$$\nabla \cdot \bar{\mathbf{B}} = 0 \quad (6-36)$$

$$\nabla \times \bar{\mathbf{E}} = -\frac{\partial \bar{\mathbf{B}}}{\partial t} \quad (6-37)$$

$$\nabla \times \bar{\mathbf{H}} = \frac{\partial \bar{\mathbf{D}}}{\partial t} \quad (6-38)$$

En donde $\bar{\mathbf{D}}$ es el vector de desplazamiento, $\bar{\mathbf{B}}$ es el campo de inducción magnética, $\bar{\mathbf{E}}$ es el campo eléctrico y $\bar{\mathbf{H}}$ es el campo magnético, en donde $\bar{\mathbf{B}} = \mu_0 \bar{\mathbf{H}}$ y $\bar{\mathbf{D}} = \epsilon_0 \epsilon \bar{\mathbf{E}}$ con μ_0 , ϵ_0 y ϵ ; la permeabilidad magnética, permitividad dieléctrica en el vacío y el tensor dieléctrico del medio, respectivamente.

$$\epsilon = \epsilon_{\perp} \delta_{ij} + \epsilon_a \hat{\mathbf{n}} \hat{\mathbf{n}} \quad (6-39)$$

$$= \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (6-40)$$

en donde $\hat{\mathbf{n}}$ es el vector director. El tensor dieléctrico ya había sido dado en la ecuación 6-26, pero no de manera explícita, $\hat{\mathbf{n}} \hat{\mathbf{n}}$ puede escribirse $n_i n_j$. Nótese que a través de este vector se introduce en las ecuaciones de Maxwell la configuración del sistema. Si el vector uniaxial $\hat{\mathbf{n}}$ es perpendicular al eje x , entonces: $\epsilon_{\perp} = \epsilon_{xx}$ y $\epsilon_a = \epsilon_{zz} - \epsilon_{xx}$.

Proponemos el campo electromagnético $\bar{\mathbf{E}}$ y $\bar{\mathbf{H}}$ con dependencias armónicas temporal y espacial.

$$\bar{\mathbf{E}} = \vec{E} e^{-i\omega t}, \quad \bar{\mathbf{H}} = \vec{H} e^{-i\omega t}, \quad (6-41)$$

en donde \vec{E} y \vec{H} , son los vectores de campo eléctrico y magnético. Consecuentemente, cualquier derivada temporal de estos campos implicará un factor multiplicativo $-i\omega$, con ω la frecuencia de la onda electromagnética. Así que sustituyendo los campos de las ecuaciones 6-41 en las ecs. 6-37 y 6-38, obtenemos

$$\nabla \times \bar{\mathbf{E}} + \omega \mu_0 \bar{\mathbf{H}} = 0 \quad (6-42)$$

$$\nabla \times \bar{\mathbf{H}} \epsilon_0 \omega \epsilon \cdot \bar{\mathbf{E}} = 0 \quad (6-43)$$

Aplicamos el rotacional del rotacional en ambos lados de la ecuación 6-42.

$$\nabla \times \nabla \times \bar{\mathbf{E}} + i\omega\mu_o (\nabla \times \bar{\mathbf{H}}) = 0 \quad (6-44)$$

Usando la dependencia armónica espacial, cualquier derivada espacial del campo $\bar{\mathbf{E}}$ y $\bar{\mathbf{H}}$ implicará un factor multiplicativo ik , entonces las ecuaciones 6-44 y 6-43 quedan.

$$ik \times ik \times \bar{\mathbf{E}} + i\omega\mu_o(ik \times \bar{\mathbf{H}}) = 0 \quad (6-45)$$

$$ik \times \bar{\mathbf{H}} = i\epsilon_o\omega\epsilon \cdot \bar{\mathbf{E}} \quad (6-46)$$

eliminando i , y sustituyendo la ecuación 6-46 en la ecuación 6-45, encontramos la expresión de valores propios.

$$k \times k \times \bar{\mathbf{E}} - \omega^2\mu_o\epsilon_o\epsilon \cdot \bar{\mathbf{E}} = 0 \quad (6-47)$$

en donde $\kappa = (\kappa_x, \kappa_y, \kappa_z)$ es el vector de propagación de la onda electromagnética. Resolviendo el doble producto cruz obtenemos, la expresión de valores propios,

$$\begin{pmatrix} \omega^2\mu_o\epsilon_x - k_y^2 - k_z^2 & k_x k_y & k_x k_z \\ k_y k_x & \omega^2\mu_o\epsilon_y - k_x^2 - k_z^2 & k_y k_z \\ k_z k_x & k_z k_y & \omega^2\mu_o\epsilon_z - k_x^2 - k_y^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = 0, \quad (6-48)$$

Realizando el determinante para encontrar los valores propios ω 's

$$\det \begin{vmatrix} \omega^2\mu_o\epsilon_x - k_y^2 - k_z^2 & k_x k_y & k_x k_z \\ k_y k_x & \omega^2\mu_o\epsilon_y - k_x^2 - k_z^2 & k_y k_z \\ k_z k_x & k_z k_y & \omega^2\mu_o\epsilon_z - k_x^2 - k_y^2 \end{vmatrix} = 0, \quad (6-49)$$

Por otro lado, el tensor dieléctrico de un colestérico está representado por la ecuación 6-39, en donde δ_{ij} es el tensor identidad, $\hat{\mathbf{n}} = (0, \cos\phi_0(x), \sin\phi_0(x))$ y $\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ es la anisotropía dieléctrica del medio, ϵ_{\perp} y ϵ_{\parallel} indican la permitividad dieléctrica perpendicular y paralela

al vector $\hat{\mathbf{n}}$. Sustituyendo el vector director $\hat{\mathbf{n}}$ en la ec. 6-39, el tensor dieléctrico se puede escribir como,

$$\epsilon(x) = \begin{pmatrix} \epsilon_{\perp}^{(0)} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp}^{(0)} + \epsilon_a \cos^2 \phi_0(x) & \epsilon_a \sin \phi_0(x) \cos \phi_0(x) \\ 0 & \epsilon_{\perp} \sin \phi_0(x) \cos \phi_0(x) & \epsilon_{\perp}^{(0)} + \epsilon_a \sin^2 \phi_0(x) \end{pmatrix}. \quad (6-50)$$

Esta expresión del tensor dieléctrico será sustituido en la ecuación de valores propios. Por otro lado, tenemos que considerar que la luz se propaga a través de la hélice que tiene periodicidad en el espacio. Para ello se hace incidir una onda electromagnética sobre el colestérico sin distorsión en la dirección de propagación paralela al eje de la hélice en el eje x , de tal forma que los campos $\vec{\mathbf{E}}$ y $\vec{\mathbf{H}}$, de las ecs. 6-41 están restringidos en el plano $y - z$. Suponemos que los campos sólo dependen de la dirección de propagación x y escribimos las componentes del campo eléctrico \mathbf{e} para una onda electromagnética de frecuencia ω ,

$$\mathbf{e}_y(\mathbf{x}, t) = \text{Re} \{ e_y(x) e^{-i\omega t} \} \quad (6-51)$$

$$\mathbf{e}_z(\mathbf{x}, t) = \text{Re} \{ e_z(x) e^{-i\omega t} \} \quad (6-52)$$

en donde, Re significa la parte real del argumento. Desacoplando las ecuaciones de Maxwell 6-37 para encontrar la ecuación de onda y reemplazando la ecuación 6-52 obtenemos,

$$\frac{d^2}{dx^2} \begin{pmatrix} e_y(x) \\ e_z(x) \end{pmatrix} = -\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(x) \cdot \begin{pmatrix} e_y(x) \\ e_z(x) \end{pmatrix}. \quad (6-53)$$

Nótese que los operadores de ambos lados de la ec. 6-53 permanecen invariantes mediante una translación de longitud $p/2 = \pi/q_0$ sobre la coordenada x y por lo tanto puede usarse el teorema de Bloch-Floquet [68], se puede encontrar un conjunto completo de soluciones, tales que, para cada una de ellas se debe satisfacer la siguiente condición:

$$\begin{pmatrix} e_y(x) \\ e_z(x) \end{pmatrix}_x = \exp(-i\kappa_{Bloch}p/2) \begin{pmatrix} e_y(x) \\ e_z(x) \end{pmatrix}_{x+p/2}, \quad (6-54)$$

en donde el número de onda de Bloch κ_{Bloch} puede ser un número real para una onda viajera o un número imaginario para una onda evanescente.

Reescribiendo las soluciones en términos de ondas circularmente polarizadas izquierda y derecha; para esto se escogen nuevas variables

$$e^+ = e_y + ie_z, \quad (6-55)$$

$$e^- = e_y - ie_z. \quad (6-56)$$

que sustituyendo en la ecuación de onda, ecuación 6-53 toma la forma,

$$\frac{d^2}{dx^2} \begin{pmatrix} e^+ \\ e^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \kappa_0^2 & \kappa_1^2 \exp(2iq_0x) \\ \kappa_1^2 \exp(-2iq_0x) & \kappa_0^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^+ \\ e^- \end{pmatrix}, \quad (6-57)$$

$$\kappa_0^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \epsilon_m, \quad \kappa_1^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \frac{\epsilon_a}{2}, \quad \epsilon_m = \frac{\epsilon_{\parallel} + \epsilon_{\perp}}{2}. \quad (6-58)$$

Tomando en cuenta la condición de periodicidad de la ec. 6-54 en la ecuación anterior, se obtiene la siguiente solución,

$$e^+ = a \exp \{i (\kappa_{Bloch} + q_0) x\}, \quad (6-59)$$

$$e^- = b \exp \{i (\kappa_{Bloch} - q_0) x\}. \quad (6-60)$$

Es directo demostrar que cuando se sustituye esta solución en la ecuación 6-58, la componente e^+ , con el número de onda $\kappa_{Bloch} + q_0$, sufre un cambio y se transforma en una onda con número de onda $\kappa_{Bloch} - q_0$. El proceso inverso ocurre con la onda e^- , de tal modo que las dos componentes forman un conjunto completo de soluciones. Las constantes a y b se determinan al resolver las siguientes ecuaciones acopladas:

$$-\kappa_1^2 b + \{(\kappa_{Bloch} + q_0)^2 - \kappa_0^2\} a = 0, \quad (6-61)$$

$$\{(\kappa_{Bloch} - q_0)^2 - \kappa_0^2\} b - \kappa_1^2 a = 0. \quad (6-62)$$

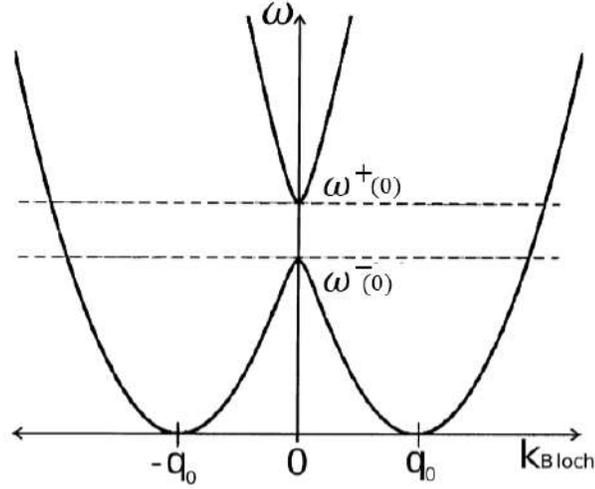


Figura 6-7.: Relación de dispersión para un cristal líquido colestérico.

Calculando el determinante de las ecuaciones anteriores e igualando a cero, se obtiene la

relación de dispersión $\omega = \omega(\kappa_{Bloch})$,

$$(-\kappa_0^2 + \kappa_{Bloch}^2 + q_0^2)^2 - 4q_0^2 l^2 - \kappa_1^4 a = 0. \quad (6-63)$$

Recuérdese que κ_0 y κ_1 están relacionados directamente con la frecuencia ω a través de las relaciones de la ecuación 6-58. Para un valor fijo de ω , κ_0 y κ_1 quedan determinadas y la relación de dispersión proporciona cuatro posibles valores para κ_{Bloch} . La figura 6-7 muestra la relación de dispersión.

Nótese que hay dos distintas ramas y una región de la frecuencia en la cual solo hay dos posibles valores reales para κ_{Bloch} . El mínimo de la gráfica de dispersión se encuentra haciendo $\omega = 0$. Esto conduce a la siguiente relación,

$$\kappa_{Bloch}^2 - q_0^2 = 0, \quad (6-64)$$

con valores $\kappa_{Bloch} = \pm q_0$. Si ahora, se considera $\kappa_{Bloch} = 0$, se encuentra que

$$\kappa_0^2 \pm \kappa_1^2 = q_0^2, \quad (6-65)$$

$$\left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \left(\epsilon_m \pm \frac{\epsilon_a}{2}\right) = q_0^2, \quad (6-66)$$

con valores

$$\omega^+(\kappa_{Bloch} = 0) = \frac{q_0 c}{n_0}, \quad n_0 \equiv \sqrt{\epsilon_{\perp}} \equiv \text{índice ordinario}, \quad (6-67)$$

$$\omega^-(\kappa_{Bloch} = 0) = \frac{q_0 c}{n_e}, \quad n_e \equiv \sqrt{\epsilon_{\parallel}} \equiv \text{índice extraordinario}. \quad (6-68)$$

en donde se han omitido las soluciones negativas y se ha supuesto que $\epsilon_{\perp} < \epsilon_{\parallel}$, es decir, $\epsilon_a > 0$. El sistema acoplado, ec. 6-62, justo en las frecuencias $\omega^+(\kappa_{Bloch} = 0)$ y $\omega^-(\kappa_{Bloch} = 0)$, corresponden a la solución $a = -b$ (eje ordinario) y $a = b$ (eje extraordinario) respectivamente, y describe ambos estados una onda polarizada linealmente.

Cuando la luz se propaga en un cristal líquido colestérico con colorante láser, las amplitudes de los modos de propagación paralelos y perpendiculares al eje de las hélices son atenuados, en iguales o diferentes proporciones. Produciendo polarización circular o elíptica. En este caso también hay que considerar que la polarización depende del periodo espacial de la hélice: si este periodo es muy grande comparado con la longitud de onda de la luz los modos polarizados elípticamente colapsan en polarización lineal.

7. Biosensores de cristal líquido.

El presente capítulo versa sobre el papel de los cristales líquidos en aplicaciones de biodección, documentando algunos de los resultados relevantes que han habido en las últimas décadas, con el fin de sustentar el potencial de detección de nuestro cristal líquido.

El cristal líquido nemático 5CB con alineación homeotrópica ha sido ampliamente usado como sustrato en investigaciones de biosensores, y luz polarizada ha sido usada para confirmar el anclaje homeotrópico [69, 70, 71, 72, 22]. Un ejemplo de estos trabajos se ilustra en la figura **7-1**.

Recientemente se ha propuesto y se han usado sustratos quirales para la identificación de especímenes de interés y aprovechar las propiedades electroópticas del cristal líquido en sistemas de biodetección [73, 17]. Hsiao y colaboradores han usado cristal líquido quiral como sustrato para detectar albúmina de suero bovino (BSA), una proteína estándar para cuantificar proteínas. Ellos han cuantificado la transmitancia y el ancho de banda a diferentes concentraciones de BSA [18]. Abbott por su parte también ha trabajado en el año 2015 con un detector de BSA su representación esquemática del detector se ilustra en la figura **7-2** [21]. En el **apéndice B** se hace más énfasis en el trabajo de Abbott.

Cuantificar las propiedades electro-ópticas del sustrato quiral sobrepasa las limitaciones cualitativas que ha presentado el uso del sustrato nemático 5CB en sistemas de detección [19, 20, 21, 22]. La ventaja de usar sustratos quirales en lugar de sustratos nemáticos radica en que es mayor la birrefringencia en los quirales. Además de que los sustratos quirales presentan reflexión selectiva que puede ser monitoreada en un biosensor con sustrato quiral. Es decir, se espera que la amplitud y el ancho de la banda de reflexión selectiva del sustrato quiral se modifique al aumentar las concentraciones del espécimen de interés [23]. En la figura **7-3** se observa como puede ser llevado un análisis cuantitativo y cualitativo, para un biosensor LC.

Más aún, se puede aumentar la sensibilidad del rango espectral del sustrato quiral aumentando el parámetro de orden nemático [24, 25, 26, 27] del cristal líquido usado en la formación de fases quirales. El parámetro de orden nemático se puede aumentar agregando un porcentaje pequeño de colorante láser a la mezcla [27]. La eficiencia del sustrato quiral es dependiente de la concentración del colorante láser, de la brecha óptica y de la uniformidad

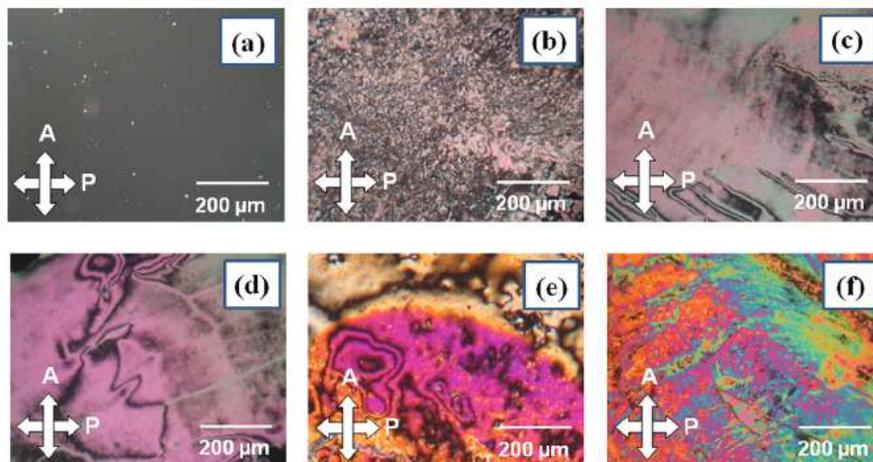


Figura 7-1.: Micrografías ópticas de polarización mostrando texturas ópticas de varios cristales líquidos a) célula de referencia que muestra alineación homeotrópica, b) célula de enzima, c) célula de enzima (para la detección) con colesterol, concentración de 10 mg / dL, (D) 50 mg / dL, e) 150 mg dL, y f) 250 mg dL [21].

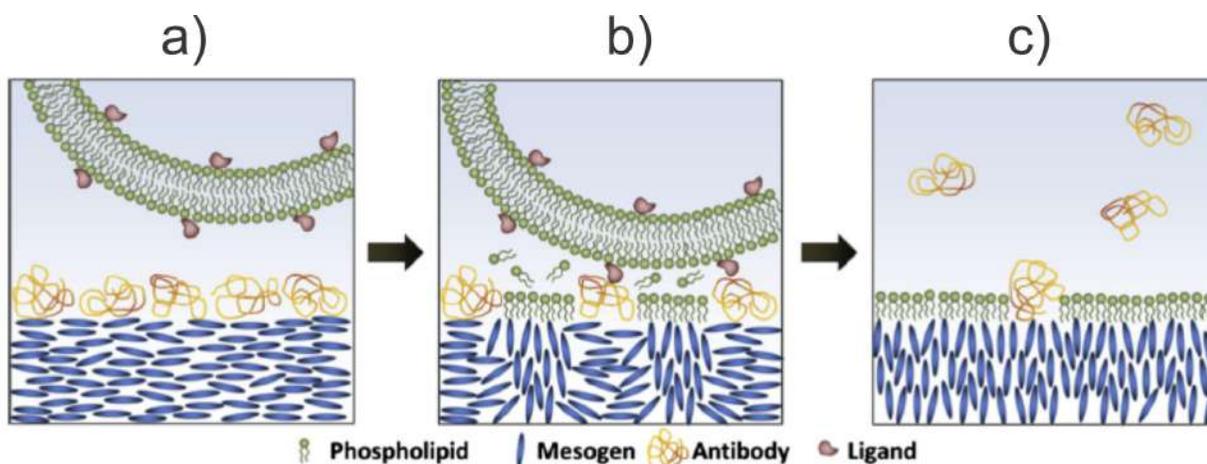


Figura 7-2.: Representación esquemática de la interacción de moléculas de cristal líquido 5CB con proteínas y lípidos. Estos últimos contienen antígenos que desprenden las proteínas de la capa de cristal líquido creando vacíos que son ocupados por los lípidos cambiando así la orientación del cristal líquido. Cuando la concentración de lípidos es máxima el cristal líquido se orienta perpendicularmente a la interfaz.[21].

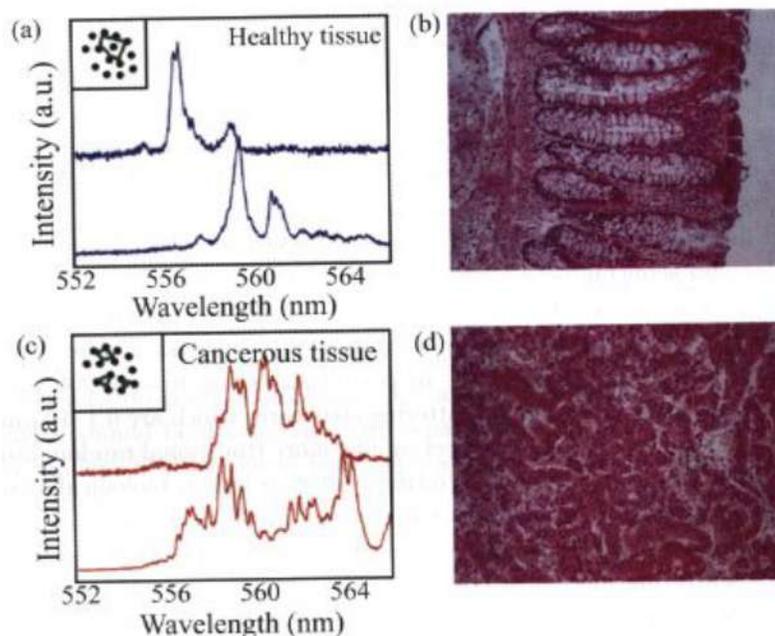


Figura 7-3.: Emisión láser aleatoria en el tejido; a) el espectro de emisión para b) tejido sano; aparece significativamente diferente de c) el espectro de emisión para d) tejido canceroso [23].

de la mezcla. El colorante láser puede ser agregado a un cristal líquido quiral sin cambiar sus propiedades de reflexión selectiva, solo cambiará sus propiedades de absorción para la luz visible y mantendrá su fase colestérica [74].

La biaxialidad o el grado de biaxialidad es otra propiedad que puede ser monitoreada en un sustrato quiral biaxial [75].

Desde el año de 1999 se han usado polímeros conductores, tales como polianilina, poliotiofeno, polietileno y polipirrol para desarrollar técnicas de biosensores para la aplicación de diagnóstico clínico. Biosensores basados en polímeros conductores han sido reportados para la detección de importantes metabolismos clínicos, tales como, la glucosa, la urea, galactosa y colesterol, entre otros [76].

Un paso crucial en el desarrollo de biosensores es la inmovilización de la biomolécula deseada sobre un superficie, porque las biomoléculas rápidamente pierden su actividad biológica en ambientes externos [76].

En el año 2006, el grupo del departamento de ciencias biológicas de la Universidad de Kent realizó el primer método para detectar microorganismos en tiempo real, usando un cristal líqui-

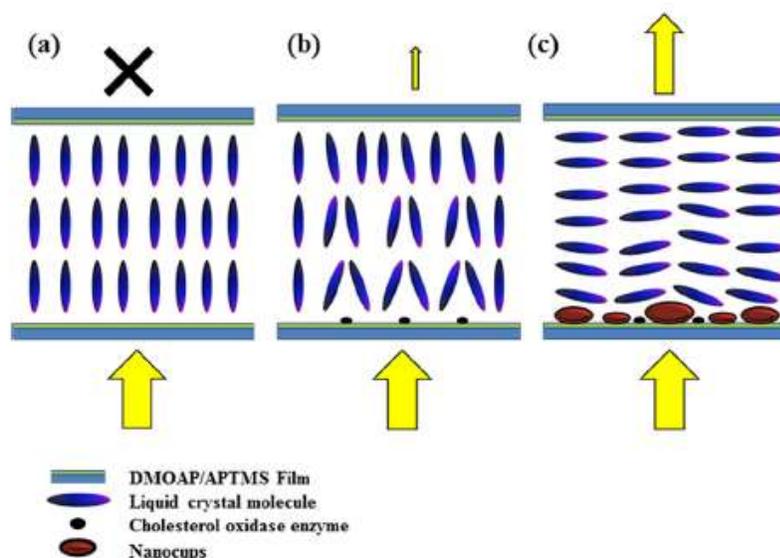


Figura 7-4.: Ilustración esquemática de varias etapas de un biosensor de cristal líquido: a) Sin luz, transmisión en caso de alineación homeotrópica, b) ligera transmisión de luz debido a la presencia de ChOx, c) transmisión de luz máxima en caso de alineación homogénea causada por la presencia de colesterol[21].

do. [77]. En ese mismo año el grupo de Investigación de Electrónica Biomolecular y Polímeros Conductores de Nueva Delhi realizó un biosensor para detectar colesterol total. El biosensor consistía de mono capas auto-ensambladas en un substrato de vidrio con recubrimiento de Oxido de Estaño Indio (ITO) usando grupos terminales de silanes, tales como aminos y carboxilos, que fácilmente se acoplan al ITO [N-(2-aminoetilo)-3-aminopropiltrimetoxisilano (AEAPTS)]. La caracterización de las muestras se realizó por técnicas de ángulo de contacto, microscopía de fuerza atómica, transformada de Fourier en el infrarrojo, impedancia electroquímica entre otras [78]. En la figura 7-4 se muestra un esquema sobre la detección de colesterol con cristales líquidos.

Por otro lado, cambios en la orientación de esferas de cristales líquidos, debidos a las asociaciones de antígenos y anticuerpos, fueron reportados por el Departamento de Química e Ingeniería Biomolecular de la Universidad de Singapur en el año de 2011 [79]. En este mismo departamento, un año después se utilizó cristal líquido para detectar anticuerpos de hepatitis B [80].

En el año 2014, Zapp y colegas han combinado nanopartículas de oro con cristal líquido en un inmunosensor electroquímico para un biomarcador cardiaco, del cual se habla con mayor detenimiento en el **apéndice B** [81]. También ese mismo año se desarrolló el primer biosensor de cristal líquido para detectar colesterol [82]. Los autores usaron un cristal

líquido nemático en alineación homeotrópica al cual le agregaron ciertas concentraciones de colesterol, encontrando que la intensidad de la transmitancia aumentaba cuando aumentaba la concentración de colesterol (ver figura **7-1**). Después de un año se ha incrementado el número de publicaciones sobre biosensores de cristal líquido, tales como la realización de un biomarcador de cáncer CA-125 (*cancerantigen125* por sus siglas en inglés) que puede detectar varios tipos de cáncer incluyendo el cáncer de ovario y el cáncer de mama [73].

Los cristales líquidos han sido ampliamente usados en biosensores porque bajo polarizadores cruzados exhiben varios colores, dependiendo de sus orientaciones. Cuando un cristal líquido es orientado perpendicular a la superficie (orientación homeotrópica), tiene apariencia oscura bajo polarizadores cruzados, ya que no transmiten luz. Sin embargo, cuando las orientaciones del cristal líquido se forman cierto ángulo respecto a la normal de la superficie, la luz polarizada experimenta dos índices de refracción, haciendo que una fracción de la luz polarizada se transmita a través del analizador y pueda ser medida.

8. Desarrollo experimental.

A continuación se expone el desarrollo experimental de este trabajo. Partiendo desde la preparación de las muestras de cristales líquidos, siguiendo con algunas metodologías de caracterización del cristal, y finalmente con los análisis que se hicieron al exponerlo a luz polarizada y perturbaciones de campo eléctrico.

Hemos preparado una mezcla nemática de cristales líquidos 5CB y 5OCB con el agente quiral S-1-Bromo-2-metilbutano. Hemos elegido el S-1-Bromo-2-metilbutano como agente quiral porque es una molécula larga con un solo centro quiral, donde la reacción química con la mezcla de los cristales líquidos nemáticos puede ser bien entendida [31].

El agente quiral S-1-Bromo-2-metilbutano ha sido usado para sintetizar fases colestéricas con polímeros [83]. En 1992, Lewthwaite preparó ésteres del agente quiral S-1-Bromo-2-metilbutano para obtener el monómero quiral que después unió al polímero de siloxano para obtener la fase colestérica.

También el agente quiral S-1-Bromo-2-metilbutano ha sido usado para estudiar la interacción de moléculas quirales con substratos quirales. El S-1-Bromo-2-metilbutano ha sido depositado sobre substratos de cobre con lateralidades distintas, izquierda y derecha, respectivamente, encontrando que el grado de quiralidad será mayor en procesos químicos donde el centro de la reacción ocurra en el centro quiral del S-1-Bromo-2-metil-1-butano. Mostrando que una molécula cuyo centro quiral ha sido separado por una gran cadena de hidrocarburos es menos asimétrica y por lo tanto menos quiral [84].

También hemos elegido Rodamina 6G como colorante láser. La Rodamina 6G ha sido usada como medio activo en láseres sintonizables de bajo umbral. Fuertes interacciones entre la Rodamina 6G y cristal líquido nemático han sido reportadas debido al alto grado de polarizabilidad del cristal líquido. Una característica importante de la Rodamina 6G en cristal líquido radica en su facilidad para formar asociaciones moleculares, tales como monómeros, dímeros, trímeros. La presencia de dímeros o trímeros causa una disminución del orden nemático.

En el experimento hemos usado cristal líquido 5OCB, 5CB, clorobenceno, S-1-Bromo-2-metilbutano y Rodamina G6 los cuales fueron comprados a Sigma Aldrich. Primero hemos

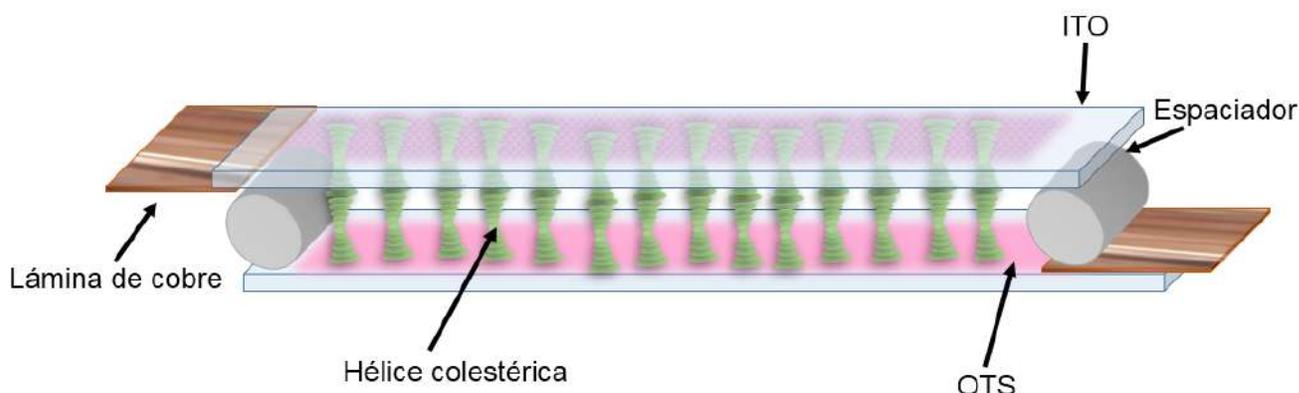


Figura 8-1.: Representación esquemática del cristal líquido elaborado, con alineación planar. Sin colorante láser.

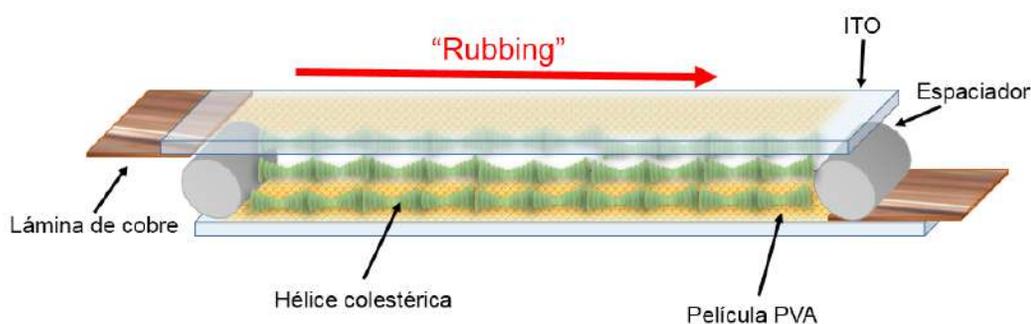


Figura 8-2.: Representación esquemática del cristal líquido elaborado, con alineación homotrópica. Sin colorante láser

preparado la mezcla nemática de cristales líquidos 5CB (67%), 5OCB (27%) y clorobenceno (6%), para reducir la viscosidad y aumentar la respuesta óptica, como es mostrado en la referencia [85]. La mezcla quiral biaxial se obtuvo al dopar la mezcla nemática con el agente quiral S-1-Bromo-2-metilbutano al 30%. Para preparar la muestra quiral biaxial con colorante láser hemos agregado menos de 0.1% de Rodamina 6G a la mezcla quiral biaxial y finalmente agregamos 0.0445 gramos de colesterol, con lo que obtuvimos una concentración de 9.9127 g/dL.

La mezcla quiral biaxial se intercaló entre dos pares de sustratos de vidrio con recubrimiento de óxido de indio y estaño (ITO) con alineamiento planar y con alineación homotrópica, respectivamente. Espaciadores Mylar fueron usados para controlar el espesor de la capa de cristales líquidos ($6 \mu\text{m}$). Los sustratos ITO se recubrieron con acetato de polivinilo (PVA por sus siglas en inglés) y se utilizó el método de tallado, conocido como *rubbing*, para orientar las moléculas del cristal líquido en forma paralela al sustrato (ver figura 8-1). Para obtener el alineamiento homeotrópico los sustratos ITO se sumergieron por 7 días en una

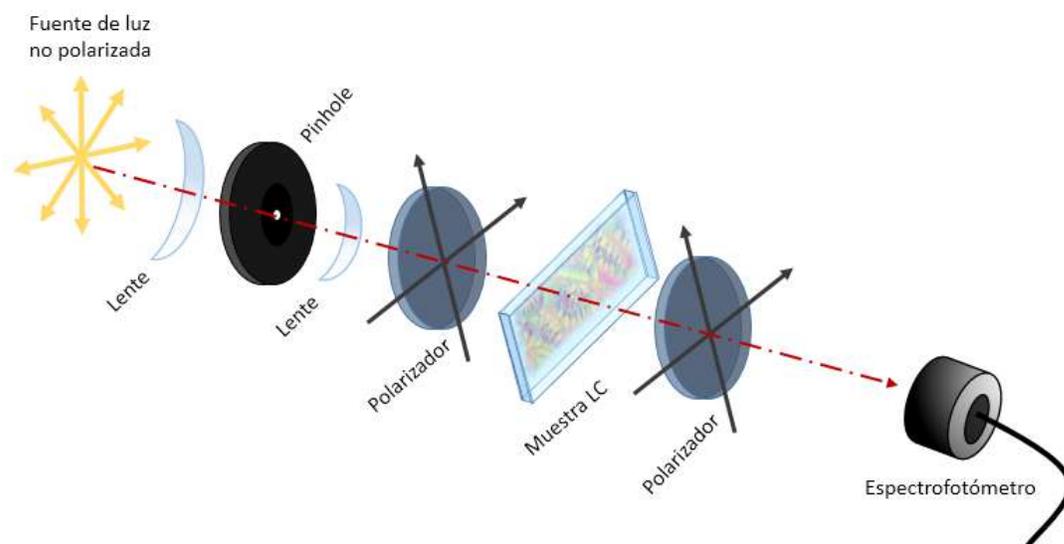


Figura 8-3.: Representación esquemática del arreglo experimental empleado para las mediciones de espectros.

solución 1 Vol% de OTS-Tolueno (OTS es Octadeciltriclorosilano) y fueron enjuagados unos minutos con acetona como se indica en la referencia [86] (ver figura 8-2). Para medidas de absorción y transmitancia se usó el espectrómetro HR4000 Ocean Optics como es mostrado en la figura 8-3.

Imágenes para fases biaxiales fueron obtenidas por el método de conoscopía usando un Microscopio Leica DMEP 40X x 0.65 . Se analizaron los substratos con la mezcla quiral biaxial con alineación homotrópica y alineación planar. En el siguiente capítulo mostraremos los resultados obtenidos.

9. Resultados.

Enseguida se expondrán los resultados obtenidos con la metodología recién expuesta en el capítulo anterior, para finalmente dar una interpretación a todos los datos arrojados.

Hemos encontrado las propiedades opto-electrónicas de una mezcla quirál biaxial a temperatura ambiente con potenciales aplicaciones en substratos de biosensores basados en tecnología de cristales líquidos. También, hemos comparado los espectros de transmitancia en función de la longitud de onda de la muestra quirál biaxial dopada con y sin colorante láser, en presencia de un campo eléctrico, encontrando que el colorante láser mejora el rango espectral de sintonización en la muestra e invierte la brecha óptica a ciertos valores de campo eléctrico aplicado.

Hemos realizado observaciones visuales y pruebas ópticas que confirman la quiralidad de la mezcla nemática biaxial con el agente quirál Bromo bifentil buteno. En las observaciones visuales encontramos la textura Granjean que confirma la fase colestérica para la mezcla con y sin colorante láser en alineación planar, con la hélice perpendicular al substrato. Ver figuras **9-1a** y **9-1b**, respectivamente.

Imágenes para fases biaxiales fueron obtenidas por el método de conoscopía usando un Microscopio Leica DMEP 40X x 0.65 . Se analizaron los substratos con la mezcla quirál biaxial con alineación homeotrópica y alineación planar.

En las figuras **9-2** y **9-3** se muestran imágenes de la mezcla quirál biaxial en alineación homeotrópica: el patrón de interferencia se visualiza como dos líneas oscuras, conocidas como isógiras, las cuales forman una cruz. Al rotar la muestra las isógiras se abren y no se cruzan en el centro de la figura como se muestra en la figura **9-3b**. En este caso el eje de la hélice se encuentra paralelo a los substratos como se muestra en la representación esquemática de la figura **9-4**. La alineación del eje de la hélice es congruente con reportes previos cuando se han usado recubrimientos de los substratos con surfactantes derivados del silano, tal como lo es el tricloro octadecil silano (OTS) [53] [87].

El origen de la biaxialidad se debe a la estructura monocíclica del cristal líquido 5OCB presente en la mezcla de cristales líquidos [88]. La mezcla de cristales líquidos favorece la respuesta óptica a temperatura ambiente.

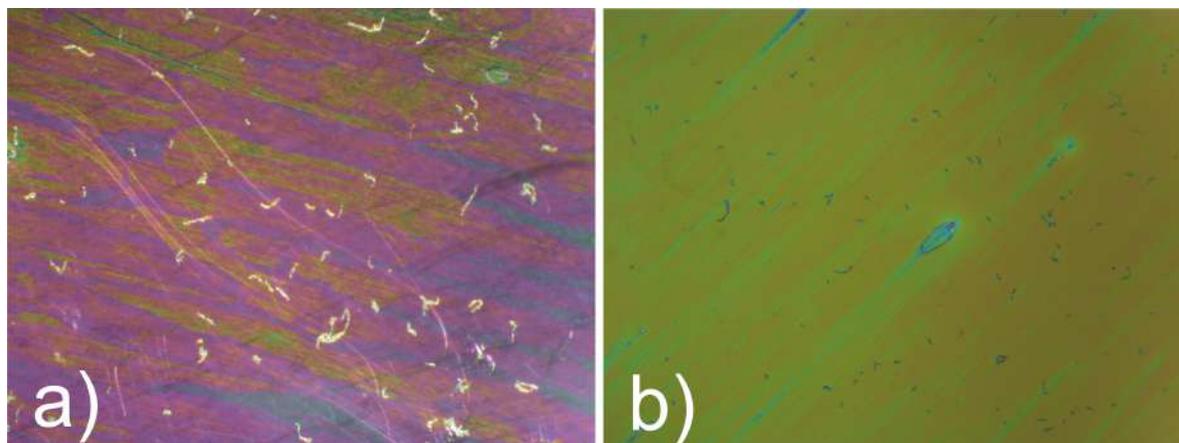


Figura 9-1.: Textura Grandjean para la muestra quiral biaxial en alineación planar a) sin colorante láser y b) con colorante láser.

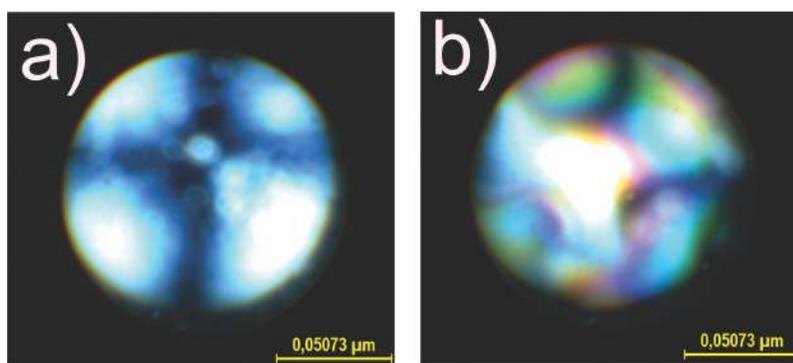


Figura 9-2.: Fotografías de patrones de interferencia generados por el método de conoscopía para la muestra quiral biaxial en alineación homeotrópica.

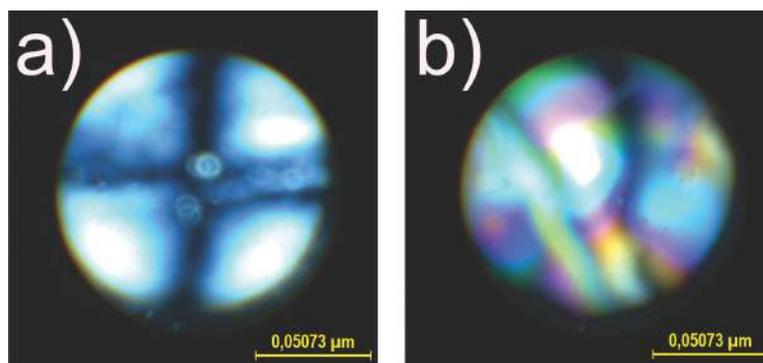


Figura 9-3.: Fotografías de patrones de interferencia generados por el método de conoscopía para la muestra quiral biaxial en alineación homeotrópica, igual que la figura 9-2, pero en otro lado de la muestra.

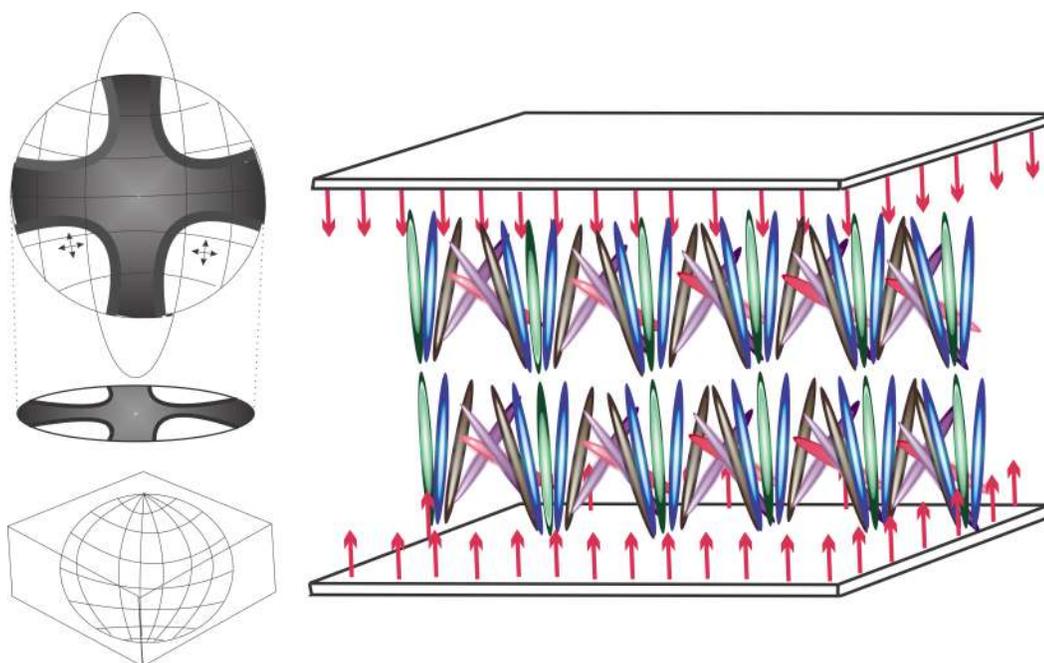


Figura 9-4.: Representación esquemática del patrón de interferencia generado por el método de conoscopya cuando la hélice de la muestra es paralela a los substratos.

Se confirmaron las fases biaxiales de la mezcla quiral biaxial en substratos con alineación planar. En la figura **9-6a** se muestra la imagen de la mezcla quiral biaxial sin colorante láser en alineación planar: la isógira se visualiza como la línea oscura que desaparece al rotar la muestra, ver figura **9-6b**. Por su parte en la figura **9-6c** se muestra imagen de la muestra quiral biaxial con colorante láser. La visualización de una sola isógira en las muestras sin y con colorante láser se debe a que la alineación planar favorece que la hélice del cristal líquido quiral se alinee perpendicular al plano del substrato, pero se encuentra desviada respecto a una línea perpendicular al plano del substrato como se muestra en la representación esquemática de la figura **9-5**.

Adicionalmente en la muestra quiral biaxial con colorante láser se puede considerar que el colorante se ha alineado paralelo al eje de la hélice de la muestra como se observa en la misma figura. Se confirmó la biaxialidad de la muestra con alineación planar a 90 grados (ver figura **9-8**).

Por otro lado, hemos realizado pruebas ópticas de transmitancia selectiva en la muestra quiral biaxial sin colorante láser. Hemos encontrado que la hélice de la muestra quiral biaxial es de lateralidad izquierda, puesto que gira en contra de las manecillas del reloj. Al hacer incidir luz polarizada linealmente sobre la muestra, hemos hecho incidir ambas lateralidades,

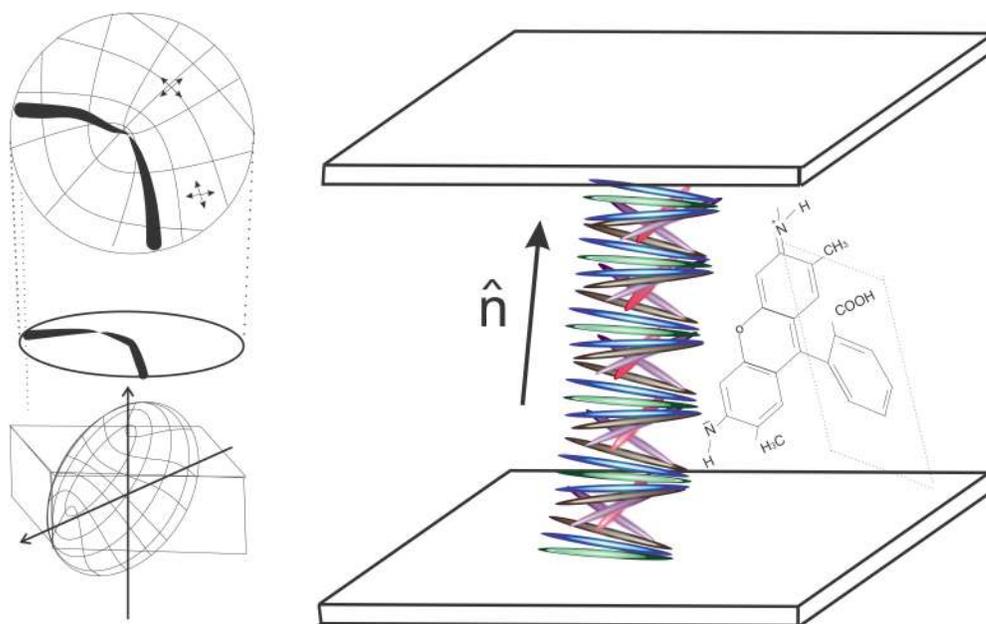


Figura 9-5.: Representación esquemática de patrones de interferencia generados por el método de conoscopia cuando la hélice de la muestra se encuentra perpendicular al sustrato.

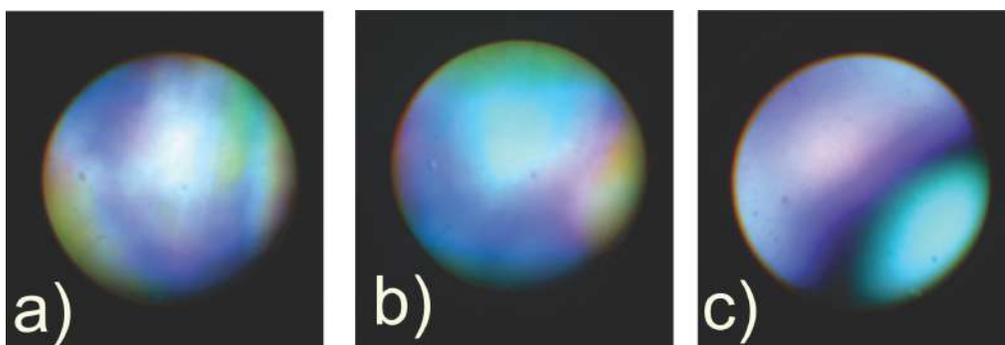


Figura 9-6.: Fotografías de los patrones de interferencia generados por el método de conoscopia para la mezcla quiral biaxial en alineación planar; a) isógira sin colorante láser, b) isógira desaparece al rotar la muestra sin colorante láser y c) isógira con colorante láser.

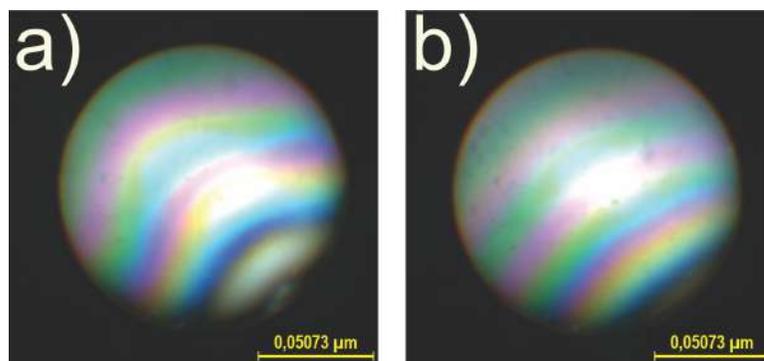


Figura 9-7.: Fotografía de los patrones de interferencia generados por el método de conoscopia para la mezcla quiral biaxial en alineación planar a 90° , a) isogira y b) isogira desaparece al rotar la muestra.

luz circularmente polarizada izquierda y derecha, respectivamente. Consecuentemente la luz circularmente polarizada izquierda ha sido reflejada y la luz circularmente polarizada derecha ha sido transmitida. Generalmente las muestras transparentes absorben en el espectro de onda correspondiente al infrarrojo y ultravioleta. La muestra quiral biaxial es transparente en apariencia. En la fig 9-8. se puede observar que el ancho de la brecha óptica es aproximadamente de 100 nm localizada en 525 nm a 625 nm. Consecuentemente el período de la hélice es aproximadamente de 336 nm.

En ausencia de campo eléctrico hemos realizado dos medidas independientes de transmitancia respecto a la longitud de onda, intercalando la muestra entre polarizadores cruzados y polarizadores paralelos, respectivamente. Hemos encontrado que la mezcla quiral biaxial transmite para una polarización lineal preferente (entre polarizadores paralelos) y refleja para su polarización ortogonal en un rango parcial de longitudes de onda (entre polarizadores cruzados). Esta mezcla quiral biaxial puede ser usada como un substrato para biosensores de cristal líquido donde ambas polarizaciones ortogonales se modificarán en presencia del espécimen de interés. También la aplicación de campo eléctrico puede ser usada para modificar las propiedades del biosensor y aumentar el rango de la respuesta (ver figura 9-9

En la figura 9-9a y 9-9b, hemos graficado la transmitancia contra la longitud de onda en presencia y ausencia de campo eléctrico, intercalando la muestra entre polarizadores cruzados y paralelos, respectivamente. En una sola medición para polarizadores paralelos hemos conseguido que la mezcla quiral biaxial refleje para la luz polarizada linealmente cuando el campo eléctrico es aplicado desde 0 hasta 1.2 Volts y transmita para la polarización ortogonal en valores de campo eléctrico de 1.4 Volts. Cuando el voltaje se aumentó a valores de 1.8 V la intensidad de la transmisión decrece y la polarización original se restaura como es mostrado en la figura 9-9a. En el caso de polarizadores cruzados hemos conseguido el comportamiento

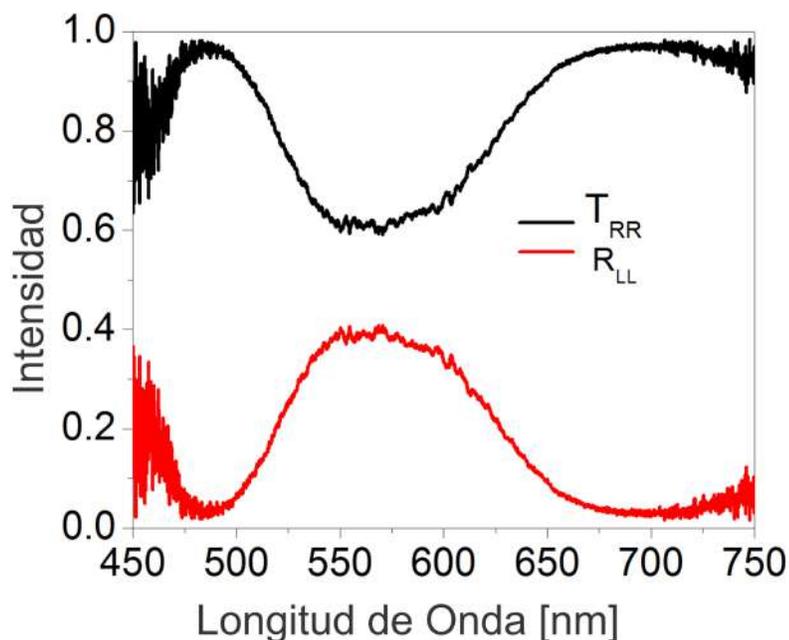


Figura 9-8.: Transmitancia selectiva de la muestra quiral biaxial en ausencia de campo eléctrico.

opuesto cuando un campo eléctrico fue aplicado. La muestra quiral biaxial transmite para luz polar linealmente cuando el campo eléctrico es aplicado de 0 hasta 1.2 Volts y refleja para la polarización ortogonal en valores de campo eléctrico de 1.4 V, cuando el voltaje fue incrementado a valores mayores e iguales a 2 Volts la intensidad de la transmisión decrece y la polarización original es restaurada como es mostrado en la figura **9-9b**

Por otro lado, el substrato quiral biaxial puede incrementar su rango de sensibilidad en un sistema de senseo al introducir un colorante láser. Esto incrementaría el parámetro de orden en la mezcla. Con el propósito de aumentar el orden nemático en la muestra quiral biaxial y de estudiar sus efectos, hemos introducido un colorante láser a la muestra nemática biaxial sin componente quiral.

Al realizar las medidas de espectroscopía de polarización en la muestra nemática biaxial con colorante láser sin componente quiral, hemos encontrado que el máximo de absorción para la componente paralela al vector director, se encuentran entre 0 y 4 Volts y su mínimo de absorción entre 4 a 10.6 Volts, como se muestra en la figura **9-10**. Los máximos de absorción para la propagación electromagnética paralela al vector director implican una fuerte interacción molecular entre el cristal líquido y el colorante láser.

Consecuentemente el dicroísmo lineal es positivo dado por la relación $A_{\parallel} - A_{\perp} > 0$. Dicroísmo

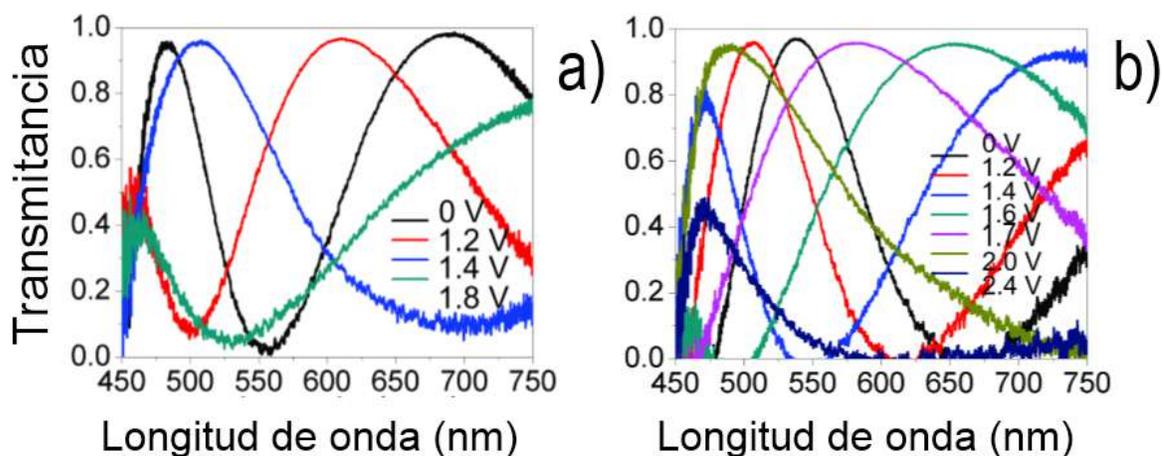


Figura 9-9.: Transmitemcia en funci3n de la longitud de onda para la muestra quiral biaxial en ausencia y presencia de campos el3ctrico: a) polarizadores paralelos y b) polarizadores cruzados.

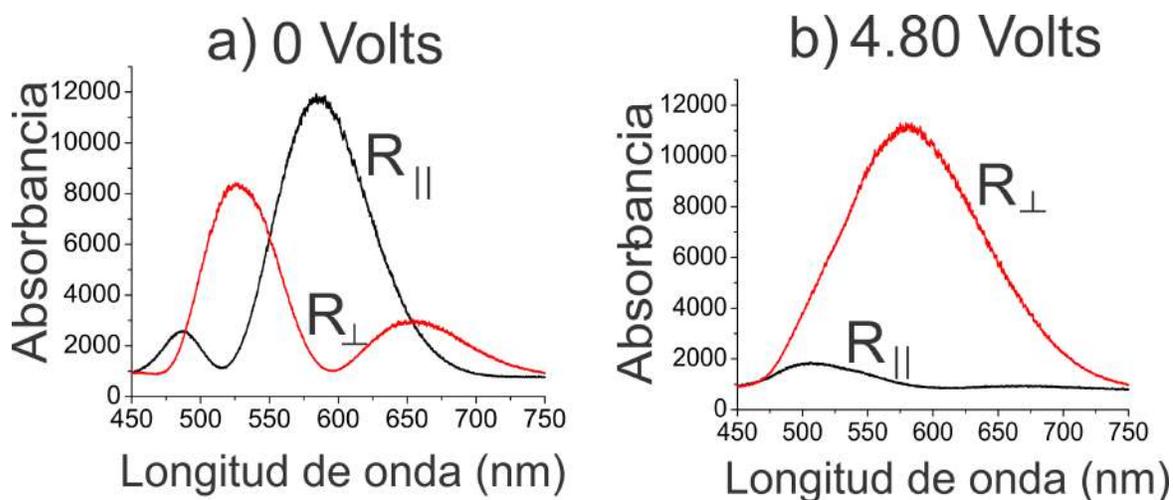


Figura 9-10.: Absorci3n en funci3n de la longitud de onda para la componente paralela y perpendicular al vector director, $A_{||}$ y A_{\perp} , respectivamente. a) En ausencia de campo el3ctrico y b) En 4.8 Volts.

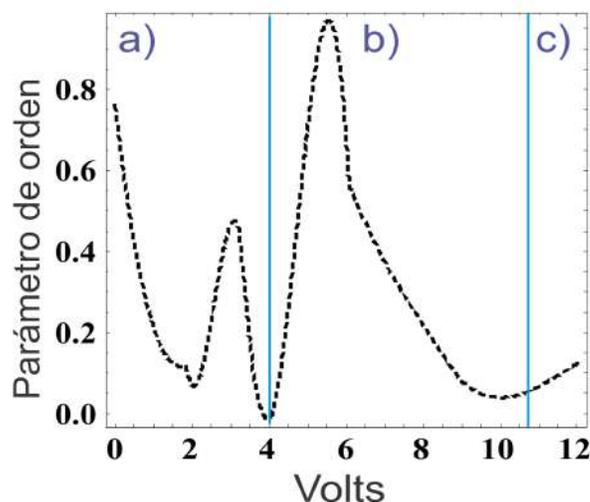


Figura 9-11.: Parámetro de orden en función del voltaje aplicado para la muestra nemática biaxial.

lineal positivo indica que el colorante láser se orientó paralelo al eje óptico del cristal líquido, es decir, paralelo a la dirección del tallado o *rubbing* por su traducción en inglés. Contrariamente a lo que sucede con la absorción perpendicular al vector director A_{\perp} , en el cual sus mínimos de absorción se encuentran de 0 a 4 Volts y sus máximos de absorción de 4 a 10 Volts y consecuentemente el dicroísmo lineal es negativo dado por la relación $A_{\parallel} - A_{\perp} < 0$. Dicroísmo lineal negativo indica que el colorante láser se ha orientado perpendicular al eje óptico del cristal líquido, es decir perpendicular a la dirección del tallado. En la figura 9-10 hemos graficado la absorbancia respecto a lo longitud de onda para 0 y 4.8 Volts, en la figura 9-10a y 9-10b, respectivamente, encontrando que el voltaje aplicado induce inversión reversible de la banda de absorción, es decir, la banda de absorción para una polarización lineal preferente en un rango parcial de longitudes de onda se invierte en su polarización ortogonal cuando el voltaje aplicado excede los 4 Volts. De esta manera, reiteramos que hemos inducido un cambio reversible en la banda de absorción en el cristal líquido nemático biaxial al aplicar campo eléctrico.

Consecuentemente el parámetro de orden es afectado, decrece a valores de voltaje aplicado de 0 a 4 Volts, encontrando que en 4 Volts se anula completamente, como se observa en la figura 9-11a. Hemos medido el parámetro de orden respecto al máximo de absorción correspondiente a la absorción perpendicular a la dirección del *rubbing*, para voltajes mayores a 4 Volts, y hemos encontrado que el parámetro de orden aumenta hasta valores de voltaje de 6 volts, después comienza a decrecer, como se muestra en la figura 9-11b.

Al introducir el agente quiral en la muestra nemática biaxial hemos supuesto que el parámetro de orden no cambia [24] [25] y hemos encontrado reflexión selectiva en dicha muestra

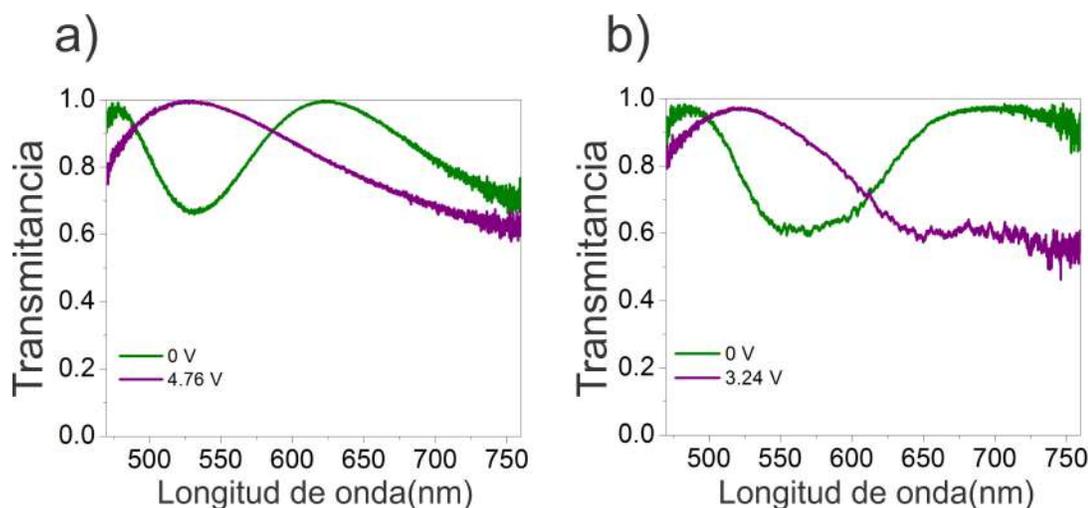


Figura 9-12.: Transmitancia en función de la longitud de onda para la muestra quiral biaxial en presencia y en ausencia de campo eléctrico: a) Polarizadores paralelos y b) Polarizadores cruzados.

como es mostrado en la figura **9-12a**.

Hemos encontrado que la mezcla quiral biaxial con colorante láser y sin colorante láser invierte la brecha óptica en el espectro de trasmisión cuando el campo eléctrico es aplicado. Inversión de la lateralidad de la muestra o inversión de la brecha óptica ha sido reportada en cristales líquidos colestéricos poliméricos con colorante láser al inducir un cambio en la geometría del colorante respecto a la hélice del cristal líquido colestérico. Se ha reportado dicroísmo circular positivo y negativo cuando las moléculas del colorante son alineadas paralelas o perpendicularmente a la hélice del cristal líquido colestérico, mediante un proceso de fotoisomerización con luz ultravioleta [45]. También inversión de la brecha óptica ha sido reportada en cristales líquidos biaxiales con aplicaciones en filtros ópticos que son transparentes a una preferente polarización lineal y son parcialmente o completamente reflectivos a la polarización lineal ortogonal [89].

La brecha óptica disminuye a longitudes de onda más pequeñas cuando el campo es aplicado de 0 a 3 Volts (ver figura **9-13**). En 3.62 Volts se recorre ligeramente a longitudes de onda más grandes (la brecha óptica) y en valores mayores de 4 V se invierte. Es decir, al agregar la componente quiral encontramos que este comportamiento es debido a la disminución del parámetro de orden y su repentino aumento en valores mayores de 4 V. Este repentino aumento se puede interpretar considerando que la hélice del cristal líquido se ha alineado perpendicularmente al colorante láser, debido al campo eléctrico. En ausencia de colorante láser la inversión solo se interpreta como el movimiento de la hélice colestérica con el voltaje aplicado.

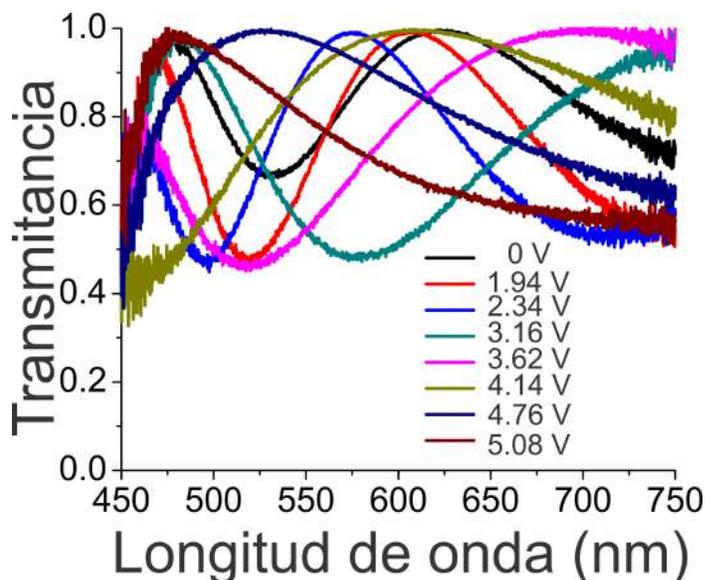


Figura 9-13.: Transmitancia en función de la longitud de onda para la muestra quiral biaxial con colorante láser en alineación planar a diferentes voltajes. Polarizadores cruzados. .

En la figura **9-13** se puede observar que la transmitancia se ve disminuida por el aumento de la absorción. También se encontró la presencia de dímeros que fueron favorecidos con la aplicación de campo eléctrico. Incorporar el colorante láser mejorará la sensibilidad del substrato quiral biaxial, puesto que el substrato se hará más sensible a pequeños cambios en la concentración de la muestra afectando el rango espectral de sintonización del substrato quiral biaxial.

Cuando 0.0445 gramos de colesterol y colorante láser fueron agregados a la muestra quiral biaxial se obtuvieron las siguientes gráficas de transmitancia contra longitud de onda para polarizadores paralelos [ver figura **9-14B**]; al compararlas con las correspondientes a una muestra quiral biaxial sin colorante ni colesterol [ver figura **9-14A**], en ausencia de campo eléctrico (línea negra) hay una inversión de la brecha óptica, en un rango parcial de longitud de onda, aproximadamente en 550 nm. También vemos en la figura **9-14B** que al aplicar distintos valores de voltaje las curvas se iban atenuando en intensidad y volviéndose sus máximo y mínimos menos distantes entre ellos.

En la figura **9-15** tenemos gráficas de transmitancia contra longitud de onda, donde los trazos en color negro corresponden a una muestra quiral biaxial sin dopar y los trazos de color rojo son para una muestra quiral biaxial dopada con colorante láser y colesterol. Para un arreglo de polarizadores paralelos en ausencia de campo eléctrico hemos conseguido que la

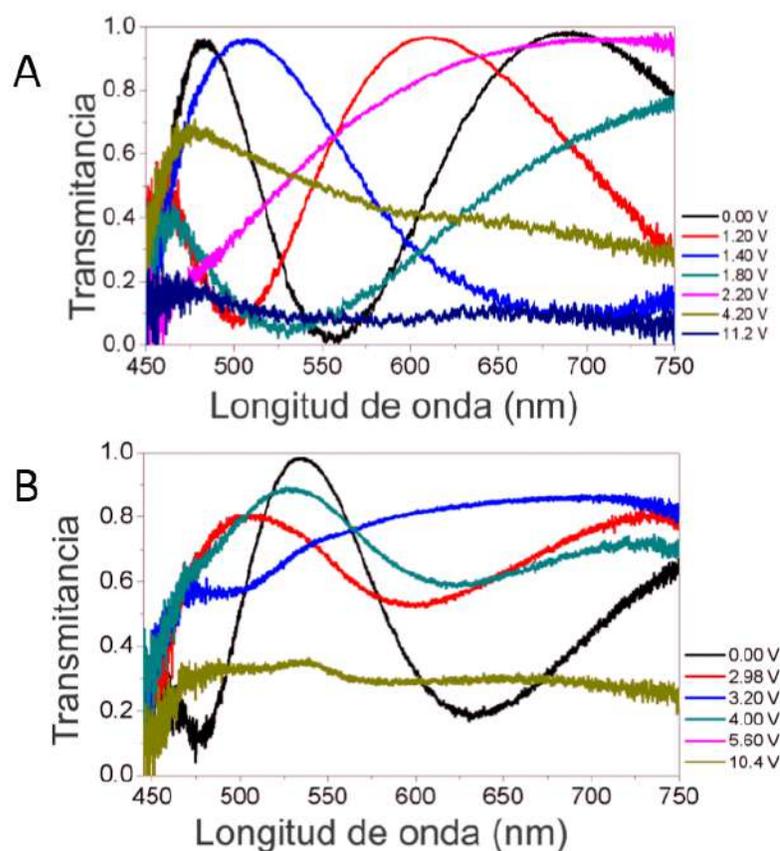


Figura 9-14.: Transmitancia en función de la longitud de onda para la muestra quiral biaxial en alienación planar a diferentes voltajes: A) sin colorante láser, B) con colorante láser y dopada con colesterol. Polarizadores paralelos.

muestra quiral biaxial refleje para luz polarizada linealmente y transmita para polarización ortogonal, cuando el colesterol fue agregado a la muestra, como es mostrado en la figura **9-15a**. Hemos conseguido un comportamiento similar cuando el voltaje se ha incrementado a valores de 0.2 V, sin embargo la intensidad disminuyó y el mínimo de transmisión se recorrió a longitudes de onda más cortas como es mostrado en la figura **9-15b**. Para el caso de polarizadores cruzados, en ausencia de campo eléctrico hemos conseguido que la muestra quiral biaxial sin colorante láser y sin colesterol transmita para polarización lineal y refleje para ortogonal cuando cierta cantidad de colesterol fue añadido como es mostrado en la figura **9-15c**. Hemos encontrado un comportamiento diferente cuando el voltaje fue aplicado, el ancho de banda ha aumentado en presencia del colesterol como es mostrado en la figura **9-15d**.

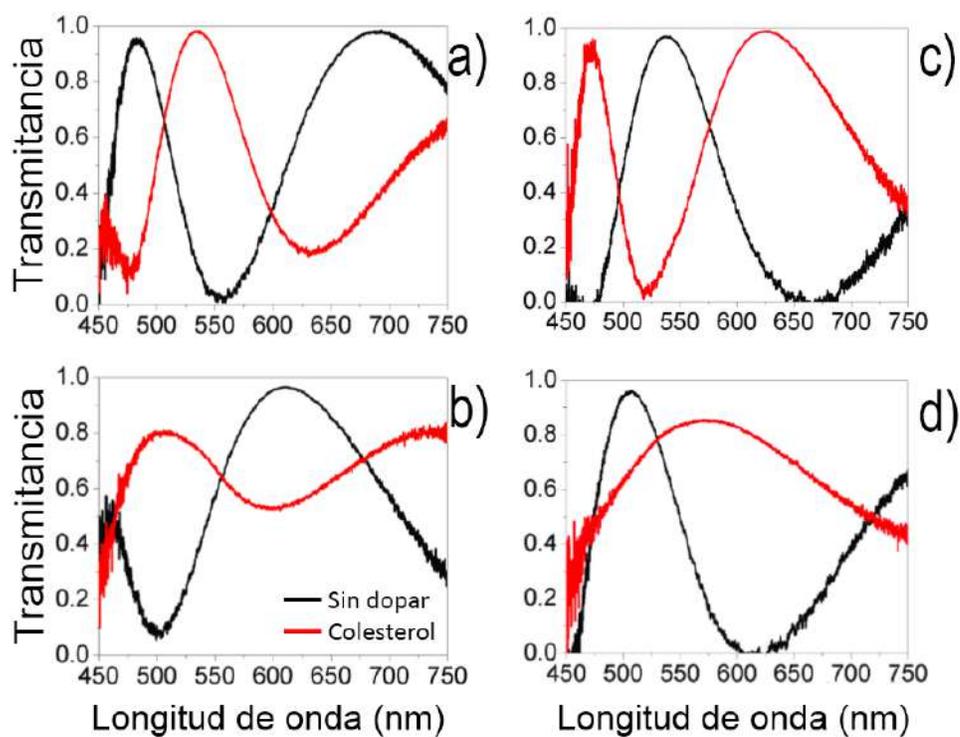


Figura 9-15.: Transmittancia en función de la longitud de onda para la muestra quiral biaxial. Polarizadores paralelos: a) Sin campo eléctrico, b) Con campo eléctrico, 2.98 V. Polarizadores cruzados: c) Sin campo eléctrico, d) Con campo eléctrico, 3 V.

10. Conclusiones.

Motivados por la importancia que tienen los biosensores de cristal líquido en la detección temprana de enfermedades, para un mejor diagnóstico, hemos caracterizado ópticamente un sustrato quiral biaxial, a temperatura ambiente; con potenciales aplicaciones en biosensores basados en tecnología de cristales líquidos.

Más aún los sustratos quirales presentan reflexión selectiva que puede ser monitoreada en un biosensor con sustrato quiral. Es decir, se espera que la amplitud y el ancho de la banda de reflexión selectiva del sustrato quiral se modifique al aumentar las concentraciones del espécimen de interés [23].

Se confirmaron las fases biaxiales de la mezcla quiral biaxial en sustratos con alineación planar de la mezcla quiral biaxial sin colorante láser. El origen de la biaxialidad se debe a la estructura monoclinica del cristal líquido 50CB presente en la mezcla de cristales líquidos. Hemos encontrado que la hélice de la muestra quiral biaxial se alineó paralelamente al sustrato en alineación homeotrópica y perpendicularmente al sustrato en alineación planar [53].

Por otro lado, la muestra quiral biaxial es transparente en apariencia y al hacer incidir luz linealmente polarizada hemos encontrado reflexión selectiva en la muestra quiral biaxial sin colorante láser. El agente quiral ha proporcionado lateralidad izquierda a la hélice de la muestra quiral biaxial. Consecuentemente luz circularmente polarizada izquierda ha sido reflejada y luz circularmente polarizada derecha ha sido transmitida.

Hemos incrementado la sensibilidad del rango espectral del sustrato quiral biaxial introduciendo un colorante láser y con ello hemos aumentado el parámetro de orden [24, 25, 26, 27] del cristal líquido usado en la formación de la fase quiral. El colorante láser puede ser agregado a un cristal líquido quiral sin cambiar sus propiedades de reflexión selectiva solo cambiarán sus propiedades de absorción para la luz visible y mantendrá su fase colestérica [74].

También hemos elegido Rodamina 6G como colorante láser. Una característica importante de la Rodamina 6G en cristal líquido radica en su facilidad para formar asociaciones moleculares, tales como, monómeros, dímeros, trímeros. La presencia de dímeros o trímeros causa una disminución del orden nemático.

Adicionalmente en la muestra quiral biaxial con colorante láser se puede considerar que las moléculas del colorante láser se han alineado paralelamente al eje de la hélice de la muestra [45].

En ausencia de campo eléctrico hemos encontrado que para los espectros de la mezcla quiral biaxial, un rango parcial de longitudes de onda transmite para una polarización lineal preferente y refleja para su polarización ortogonal.

Esta mezcla quiral biaxial puede ser usada como sustrato para biosensores de cristal líquido donde ambas polarizaciones ortogonales se modificarán en presencia del espécimen de interés. Investigaciones previas a este trabajo han usado un campo eléctrico para modificar las propiedades del cristal líquido y han monitoreado la transmitancia en función de la concentración del espécimen de interés [17]. También la aplicación de campo eléctrico puede aumentar el rango espectral de respuesta del biosensor.

Por otro lado, hemos encontrado que la mezcla quiral biaxial con colorante láser y sin colorante láser invierte la brecha óptica en el espectro de transmisión cuando el campo eléctrico es aplicado. Inversión de la lateralidad de la muestra o inversión de la brecha óptica ha sido reportada en cristales líquidos colestéricos poliméricos con colorante láser al inducir un cambio en la geometría del colorante, respecto a la hélice del cristal líquido colestérico [45]. También inversión de la brecha óptica ha sido reportada en cristales biaxiales [89].

La brecha óptica disminuye a longitudes de onda más pequeñas cuando el campo eléctrico es aplicado, este repentino aumento se puede interpretar como respuesta a la alineación de la hélice del cristal líquido perpendicular a la moléculas del colorante láser a la aplicación de cierto valor del campo eléctrico. En ausencia del colorante láser solo se puede interpretar como el movimiento de la hélice colestérica al voltaje aplicado. Finalmente, se ha comprobado que el sustrato quiral biaxial es sensible para detectar cierta cantidad de colesterol, al hacer inversión de la brecha óptica.

A. Apéndice: Configuración de equilibrio de un cristal líquido nemático: Energía libre.

A.1. Al aplicar campo magnético

Sabemos que su expresión para la densidad de energía elástica es

$$F_{dH} = \frac{1}{2}K_1 (\nabla \cdot \hat{n})^2 + \frac{1}{2}K_2 (\hat{n} \cdot \nabla \times \hat{n})^2 + \frac{1}{2}K_3 |\hat{n} \times \nabla \times \hat{n}|^2 + f_{mag} \quad (\text{A-1})$$

explicitando la contribución del campo magnético:

$$F_{dH} = \frac{1}{2}K_1 (\nabla \cdot \hat{n})^2 + \frac{1}{2}K_2 (\hat{n} \cdot \nabla \times \hat{n})^2 + \frac{1}{2}K_3 |\hat{n} \times \nabla \times \hat{n}|^2 - \frac{1}{2}\mu_0 \Delta \chi (\hat{n} \cdot \mathbf{H})^2 + f_o \quad (\text{A-2})$$

donde f_o representa la energía libre por unidad de volumen asociada a la no deformación del cristal líquido a campo magnético cero, también puede expresarse de la siguiente forma $f_o = -\frac{1}{2}\mu_0\chi_{\perp}H^2$.

donde χ_{\perp} es la susceptibilidad eléctrica paralela al director y $\Delta\chi$ representa la susceptibilidad eléctrica, la cual indica la facilidad de un dieléctrico para ser polarizado por un campo eléctrico. La susceptibilidad paralela al director se define como la diferencia entre la susceptibilidad eléctrica paralela y perpendicular al director, $\Delta\chi \equiv \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ y puede ser representada también por χ_a .

Considerando que el cristal líquido está confinado entre dos superficies limitantes entre $x = 0$ y $x = d$. El vector director \hat{n} se moverá en el plano xy , produciendo un ángulo con el eje y , esto se puede ver en la figura **A-1**. Por la simetría en las direcciones x y y , θ dependerá únicamente de x . Expresaremos a \hat{n} en términos del ángulo θ , de la siguiente manera:

$$\hat{n} = \sin \theta(x)\hat{i} + \cos \theta(x)\hat{j} \quad (\text{A-3})$$

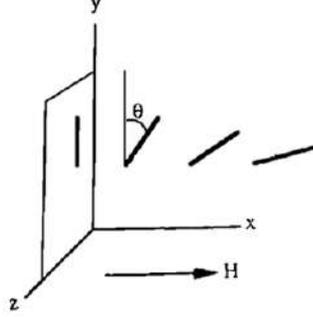


Figura A-1.: Ilustración esquemática del movimiento del vector director \hat{n} al aplicar un campo magnético $\vec{\mathbf{H}}$. [60].

Recordando que el operador ∇ es de la siguiente forma:

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x} \hat{i} + \frac{\partial}{\partial y} \hat{j} + \frac{\partial}{\partial z} \hat{k} \quad (\text{A-4})$$

La constante f_o no aportará ninguna contribución en nuestros cálculos, por lo tanto se removerá en adelante. Usando ec.A-3 y desarrollando el operador ∇ , tenemos

$$F_{dH} = \frac{1}{2} \left[K_1 \left(\cos \theta(x) \frac{d\theta}{dx} \right)^2 + K_3 \left(\sin \theta(x) \frac{d\theta}{dx} \right)^2 - \mu_0 \Delta \chi (\mathbf{H} \cdot \sin \theta(x))^2 \right] \quad (\text{A-5})$$

La energía libre f_{dH} por unidad de área se obtendrá al integrar de $x = 0$ a $x = d$

$$f_{dH} = \frac{1}{2} \int_0^d \left\{ [K_1 \cos^2 \theta(x) + K_3 \sin^2 \theta(x)] \frac{d\theta^2}{dx} - \mu_0 \Delta \chi (\mathbf{H} \cdot \sin \theta(x))^2 \right\} dx \quad (\text{A-6})$$

Es necesario encontrar una función para $\theta(x)$, para encontrar la configuración del director como una función del campo magnético aplicado. De la mecánica estadística sabemos que la mínima energía libre se obtendrá cuando el cristal líquido esté en estado de equilibrio. Por lo tanto, la función $\theta(x)$ se determinará al minimizar la ec. A-6. Dado que el integrando en esta ecuación A-6 no tiene dependencia explícita de x , $\theta(x)$ satisface la ecuación de Euler-Lagrange en la forma

$$\frac{d}{dx} \left\{ [K_1 \cos^2 \theta(x) + K_3 \sin^2 \theta(x)] \frac{d\theta^2}{dx} - \mu_0 \Delta \chi (\mathbf{H} \cdot \sin \theta(x))^2 \right\} = 0 \quad (\text{A-7})$$

Para que esta ecuación se satisfaga el término entre llaves debe ser una constante. Por simetría se puede observar que el ángulo $\theta(x)$ alcanza su valor máximo en $x = \frac{d}{2}$, al fijar las

superficies delimitadoras para que $\theta(0) = 0$ y $\theta(d) = 0$. Por lo tanto en este punto, $\frac{d\theta}{dx} = 0$. Con esto encontramos que el valor para la constante será,

$$C = -\mu_0 \Delta \chi (\mathbf{H} \cdot \sin \theta_m)^2 \quad (\text{A-8})$$

Sustituyendo el valor de la constante C en el término entre llaves de la ecuación A-7 y agrupando el términos, obtenemos la siguiente ecuación diferencial

$$\left[K_1 \cos^2 \theta(x) + K_3 \sin^2 \theta(x) \right] \frac{d\theta^2}{dx} - \mu_0 \Delta \chi \mathbf{H}^2 [\sin^2 \theta(x) - \sin^2 \theta_m] = 0 \quad (\text{A-9})$$

La solución para la ecuación A-9 es numérica sin embargo, para encontrar el campo de umbral H_0 en el que se dará la reorientación del vector director, consideramos la situación en la que H es ligeramente mayor que H_o , entonces $\theta_m \gg 1$. Por lo tanto usamos la aproximación praxial y tenemos que la ec. A-9 se reduce a una ecuación diferencial A-10 la cual es separable y se puede integrar directamente,

$$K_1 \frac{d\theta^2}{dx} - \mu_0 \Delta \chi \mathbf{H}^2 [\theta^2(x) - \theta_m^2] = 0 \quad (\text{A-10})$$

Integrando la ec. A-10 de $x = 0$ hasta un punto arbitrario en la muestra tenemos una expresión aproximada para el valor $\theta(x)$, válida para campos aplicados justo por encima del campo umbral o bien $H \approx H_o$, quedando como sigue

$$\theta(x) = \theta_m \sin \frac{\pi x}{d} \quad (\text{A-11})$$

El valor del campo umbral H_o se obtiene al integrar A-10 de $x = 0$ a $x = \frac{d}{2}$, que resulta

$$H_0 = \frac{\pi}{d} \left(\frac{K_1}{\mu_0 \Delta \chi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A-12})$$

Todo el proceso puede hallarse con mayor detalle en la referencia [60].

A.2. Al aplicar campo eléctrico

De manera similar al caso anterior sabemos que su expresión para la densidad de energía elástica es

$$F_{dE} = \frac{1}{2} K_1 (\nabla \cdot \hat{n})^2 + \frac{1}{2} K_2 (\hat{n} \cdot \nabla \times \hat{n})^2 + \frac{1}{2} K_3 |\hat{n} \times \nabla \times \hat{n}|^2 + f_{elec} \quad (\text{A-13})$$

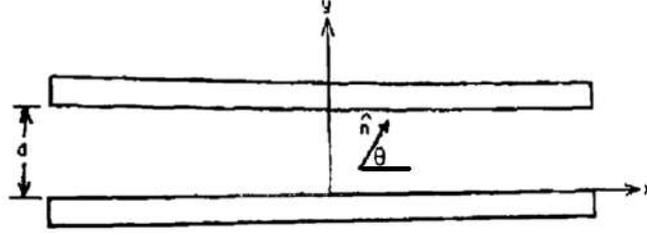


Figura A-2.: Ilustración esquemática del movimiento del vector director \hat{n} al aplicar un campo eléctrico $\vec{\mathbf{E}}$. [61].

explicitando la contribución del campo magnético:

$$F_{dE} = \frac{1}{2}K_1 (\nabla \cdot \hat{n})^2 + \frac{1}{2}K_2 (\hat{n} \cdot \nabla \times \hat{n})^2 + \frac{1}{2}K_3 |\hat{n} \times \nabla \times \hat{n}|^2 - \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi_a \mathbf{E}^2 \sin^2 \theta \quad (\text{A-14})$$

donde, como ya se mencionaba, χ_a representa la susceptibilidad eléctrica, la cual indica la facilidad de un dieléctrico para ser polarizado por un campo eléctrico.

En general más de una deformación deberá ser inducida cuando aplicamos un campo eléctrico externo, es decir se extenderá, curvará y torcerá el cristal líquido. Las tres formas de deformación son apreciables en la ecuación para la energía libre A-13 [40]. En muchos casos la forma completa ec.A-13 es todavía demasiado compleja para ser práctica; ya sea porque los valores relativos de las tres constantes elásticas K_i son desconocidos, o porque las ecuaciones de equilibrio derivadas son prohibitivamente difíciles de resolver. En tales casos, a menudo es útil una aproximación adicional, a la que recurriremos. Asumamos que las tres constantes elásticas son iguales ($K_1 = K_2 = K_3 = K$) [41][40] en este caso la expresión se reduce a

$$F_{dE} = \frac{1}{2}K [(\nabla \cdot \hat{n})^2 + |\nabla \times \hat{n}|^2] - \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi_a \mathbf{E}^2 \sin^2 \theta \quad (\text{A-15})$$

Considerando que el cristal líquido está confinado entre dos superficies limitantes entre $y = 0$ y $y = d$. El vector director \hat{n} se moverá en el plano xy , produciendo un ángulo con el eje x , esto se puede ver en la figura A-2. Por la simetría en las direcciones x y y , θ dependerá únicamente de y . Expresaremos a \hat{n} en términos del ángulo θ , de la siguiente manera:

$$\hat{n} = \cos \theta(y) \hat{i} + \sin \theta(y) \hat{j} \quad (\text{A-16})$$

Usando ec.A-16 y desarrollando el operador ∇ en A-15, tenemos

$$F_{dE} = \frac{1}{2}K \left[\left(\cos \theta(y) \frac{d\theta}{dy} \right)^2 + \left(\sin \theta(y) \frac{d\theta}{dy} \right)^2 \right] - \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi_a \mathbf{E}^2 \sin^2 \theta \quad (\text{A-17})$$

Simplificando el primer término tenemos

$$F_{dE} = \frac{1}{2}K \left(\frac{d\theta}{dy} \right)^2 - \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi_a \mathbf{E}^2 \sin^2 \theta \quad (\text{A-18})$$

La energía libre f_{de} por unidad de área se obtendrá al integrar de $y = 0$ a $y = d$

$$f_{dE} = \frac{1}{2} \int_0^d \left\{ K \left(\frac{d\theta}{dy} \right)^2 - \epsilon_0 \chi_a \mathbf{E}^2 \sin^2 \theta \right\} dy \quad (\text{A-19})$$

El siguiente problema es encontrar la configuración del vector director que minimice la energía total, físicamente el director se distribuirá para minimizar la energía total, que es proporcional a la integral A-19. En otra palabra queremos saber qué función $\theta(y)$ dará el valor mínimo para esta integral que depende sólo de y . Euler mostró que la función F_{de} que minimiza una integral $\int_0^d F_{dE}(\theta, d\theta/dy, y) dy$ debe ser una solución a la ecuación diferencial

$$f_{dE} = \frac{\partial F_{dE}}{\partial \theta} - \frac{d}{dy} \frac{\partial F_{dE}}{\partial (d\theta/dy)} \quad (\text{A-20})$$

Sustituyendo la ec. A-18 en la ecuación de Euler A-20 da

$$K \left(\frac{d\theta}{dy} \right)^2 + \epsilon_0 \chi_a \mathbf{E}^2 \sin \theta \cos \theta = 0 \quad (\text{A-21})$$

Para expresar A-21 en términos de una cantidad adimensional, se hace un cambio de variable de y a y/d y se sustituye y/d por el símbolo y que entonces será la longitud medida en unidades de d . También consideramos $\xi^2 = \frac{K}{\epsilon_0 \chi_a \mathbf{E}^2}$ Esto producirá

$$\left(\frac{\xi}{d} \right)^2 \frac{d^2 \theta}{dy^2} + \sin \theta \cos \theta = 0 \quad (\text{A-22})$$

esta es la ecuación diferencial de movimiento para un péndulo de gran amplitud. A pesar de lo simple que aparezca esta ecuación, no hay solución $\theta(y)$ que pueda expresarse en términos de funciones familiares. Se pueden obtener soluciones en términos de integrales elípticas o por integración numérica de A-22. La solución en términos de integrales elípticas será

$$\phi = \sin^{-1} \left(\frac{\sin \theta(y)}{\sin \theta_m} \right) \quad (\text{A-23})$$

donde θ_m es el valor de $\theta(y)$ evaluada en $y = d/2$, notando que en este punto $\frac{d\theta}{dy} = 0$. Para mayor detalle del procedimiento para la solución vease la referencia [61].

B. Apéndice: Biosensores de cristal líquido.

B.1. Usando nanopartículas de Oro para detectar la proteína mioglobina.

En este trabajo de Zapp y sus colegas realizaron un inmunosensor electroquímico de cristal líquido basado en bromuro de (E)-1-decilo-4-[(4-deciloxifenil) diazenil] piridinio (Br-Py), recubierto sobre un electrodo de carbono vítreo (GCE). Se detectó por primera vez cuantitativamente mioglobina (Mb), que es una hemoproteína muscular, estructuralmente y funcionalmente muy parecida a la hemoglobina. El anticuerpo monoclonal de antimoglobina (ab-Mb) se inmovilizó covalentemente utilizando una película de glioxalona de nanopartículas de oro revestidas con polietilenoimina (AuNP-PEI). Todos estos componentes pueden apreciarse en la figura B-1, la cual representa un esquema de la configuración del inmunosensor.

El método propuesto para la detección de Mb se basa en la supresión voltamétrica de la señal Br-Py cuando el inmunosensor se incubó con el antígeno Mb. El comportamiento electroquímico del inmuno-sensor Mb fue estudiado por espectroscopía de impedancia electroquímica y voltamperometría cíclica y de onda cuadrada.

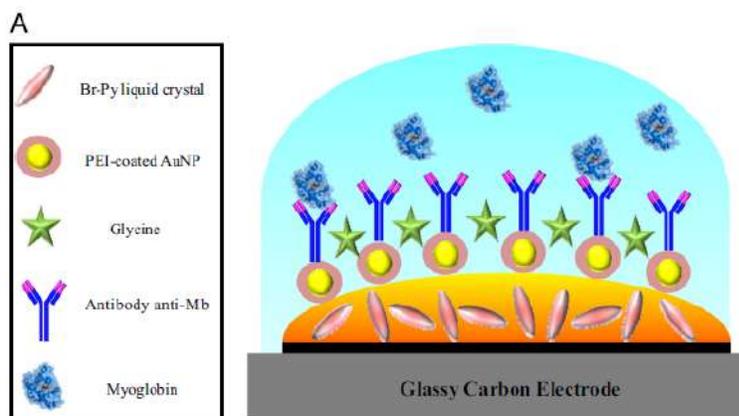


Figura B-1.: Representación esquemática del inmunosensor con mioglobina. [81].

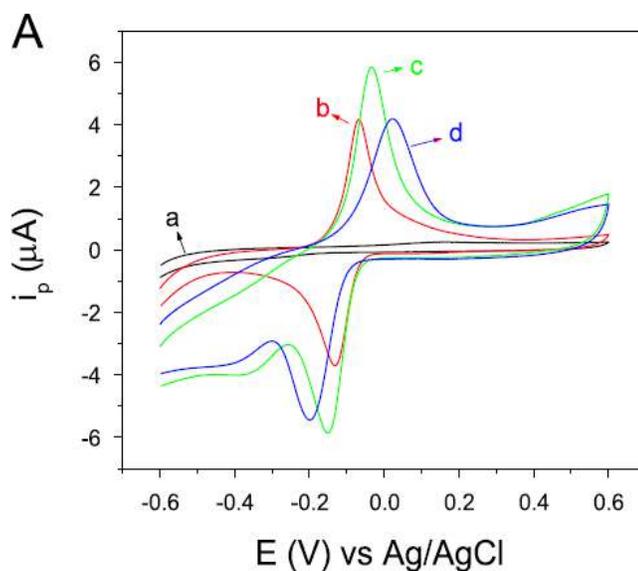


Figura B-2.: Gráfica de corriente contra voltaje.[81].

Se ha reportado la respuesta de corriente eléctrica en las muestras en función del voltaje aplicado de $-0,6$ a $0,6$ Volts, como se muestra en la figura **B-2**:

- Los vidrios con electrodos de carbono no responden ante el voltaje aplicado como se muestra en la gráfica **B-2 a**).
- Al agregar la película iónica con moléculas de cristal líquido aparece un pico de corriente eléctrica de intensidad moderada como es mostrado en la gráfica **B-2 b**).
- Al introducir las nanopartículas de oro de los vidrios con electrodos de carbono, que contiene a la muestra anterior. La intensidad de la corriente eléctrica aumenta mostrando un pico más amplio que en el caso anterior, como se muestra en la gráfica **B-2 c**).
- Finalmente, al agregar la proteína ab-Mb a la muestra anterior se obtiene una disminución de la intensidad en la corriente eléctrica como se muestra en la gráfica **B-2 d**).

Bajo las condiciones óptimas, el inmunosensor propuesto muestra una buena relación lineal entre la respuesta de inhibición electroquímica y la concentración de Mb en el intervalo de $9,96 - 72,8 \text{ ng mL}^{-1}$ con un límite de detección de $6,29 \text{ ng mL}^{-1}$.

Los resultados obtenidos indican que el inmunosensor propuesto proporciona una buena sensibilidad y una operación sencilla para detectar un infarto de miocardio lindo con Mb como biomarcador. El estudio contribuye a la investigación de nuevos materiales para el desarrollo

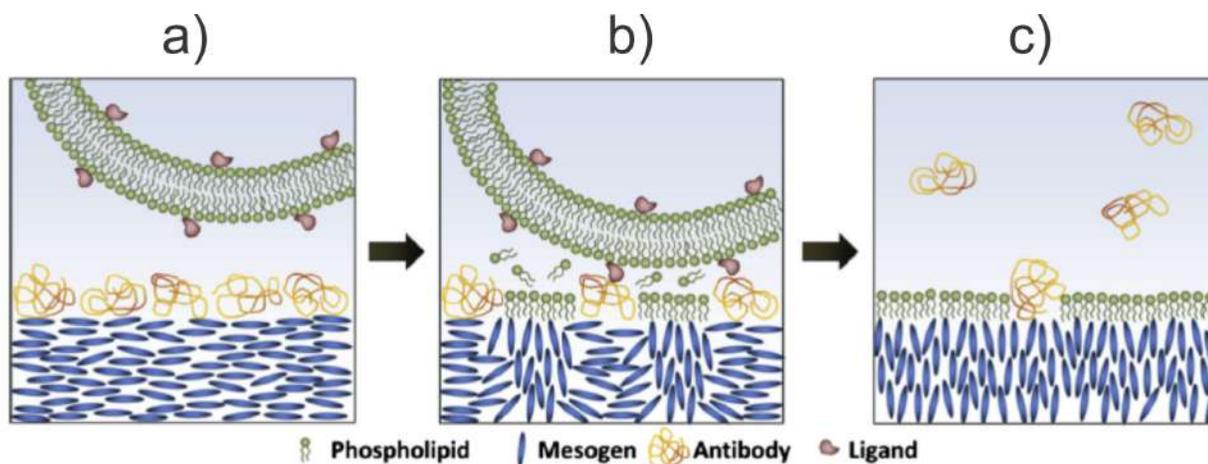


Figura B-3.: Representación esquemática de la interacción de moléculas de cristal líquido 5CB con proteínas y lípidos. Estos últimos contienen antígenos que desprenden las proteínas de la capa de cristal líquido creando vacíos que son ocupados por los lípidos cambiando así la orientación del cristal líquido. Cuando la concentración de lípidos es máxima el cristal líquido se orienta perpendicularmente a la interfaz.[21].

de biosensores electroquímicos, sin embargo más estudios detallados tienen que ser realizados.

B.2. Estudio de procesos moleculares entre proteínas, lípidos y fases acuosas.

Tan y Abbott trabajaron con la dinámica de las transiciones de anclaje continuo en las interfases formadas entre el cristal líquido nemático 5CB y las fases acuosas inmiscibles que son inducidas por interacciones no específicas o específicas entre vesículas de fosfolípidos y proteínas adsorbidas en las interfaces LC. Con la hipótesis de que la transición de cristal líquido implica reorganización lateral de proteínas y lípidos en la interfaz.

La figura B-3 muestra la representación esquemática de las moléculas en un biosensor de cristal líquido. En este sensor, se usó 5CB para entender procesos a nivel molecular entre proteínas, lípidos y superficies acuosas. Los lípidos cuando se encuentran en una interfase de cristal líquido promueven una orientación perpendicular al cristal líquido. Esta orientación se cree que es una consecuencia de las interacciones electrostáticas de la parte no polar o hidrofóbica del cristal líquido. En contraste las proteínas cuando entran en contacto con interfases acuosas causan que el cristal líquido se oriente paralelo a la interfase, por lo tanto, su apariencia óptica es distinta a la inducida por los lípidos. Aunque todavía no es bien entendido porque el cristal líquido asume una orientación paralela en la presencia de proteínas,

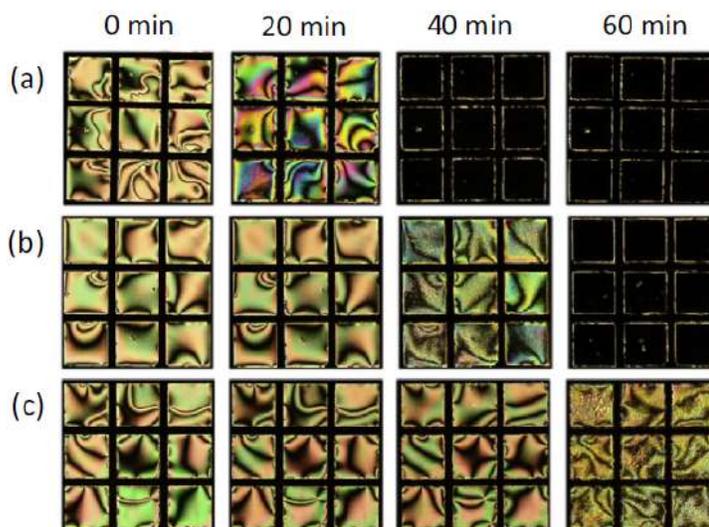


Figura B-4.: Serie de intervalos de micrografías ópticas (polarizadores cruzados) De películas de 5CB después de la exposición de las interfases decoradas con BSA a dispersiones de vesículas, donde las concentraciones totales de fosfolípidos son a) 0.2, b) 0.1 y c) 0.050 mM [21].

recientes estudios han reportado una fuerte influencia por los enlaces de hidrógeno formado entre cristales líquidos y enlaces de aminoácidos en la superficie. Se han usado vidrios con recubrimiento de OTS para asegurar la orientación homeotrópica del cristal 5CB, es decir, perpendicular al substrato. Se introdujo el cristal líquido y se formó una capa de proteína sobre la superficie del cristal al ser sumergido en PBS, esto fue incubado durante 40 minutos. Después fosfolitos fueron adicionados a la solución. Se obtuvieron imágenes micrográficas ópticas de las muestras en función de la cantidad de lípido agregado. En las figuras de micrografías ópticas se observó que las moléculas del cristal líquido se doblan en función de la concentración del lípido agregado, como es mostrado en la figura **B-4**.

En general, los resultados presentados proporcionan información cuantitativa sobre el origen de las transiciones de anclaje continuo desencadenado por vesículas en proteínas LC decoradas interfaces y, más ampliamente, la orientación para el diseño sistemas de cristales líquidos sensibles a estos estímulos.

Bibliografía

- [1] P.G. de Gennes and J. Prost. *The Physics of Liquid Crystals*. Clarendon Press, Oxford, UK, 1993.
- [2] A. Lakhtakia and R. Messier. *Sculptured Thin Films: Nanoengineered Morphology and Optics*. SPIE Press, Bellingham, E.U., 2005.
- [3] A. Lakhtakia and W.S. Weiglhofer. *Proc. R. Soc. Lond. A.*, 454:3275, 1998.
- [4] M. Warner and E.M. Terentjev. *Liquid Crystal Elastomers*. Oxford, E.U., 2007.
- [5] H. de Vries. *Acta Crystallography*, 4:219, 1951.
- [6] E.I. Kats. *Soviet Physics JETP*, 32:1004, 1971.
- [7] H.A. Macleod. *Thin -Film Optical Filters*. Institute of Physics, Bristol, 2001.
- [8] J.J. Hodgkinson and et al. *Opt. Commun.*, 184:57, 2000.
- [9] V.I. Kopp and A.Z. Genack. *Phys. Rev. Lett.*, 91:259402, 2003.
- [10] A. Lakhtakia. *Sensors and Actuators, A.*, 80:216, 2000.
- [11] M.H. Song and et al. *Science and technology of Advanced Materials*, 5:437, 2004.
- [12] S.F. Nagle and et al. *J. Acoust. Soc. Am.*, 97:42, 1995.
- [13] C. Oldano and et al. *Phys. Rev. E*, 67:056624, 2003.
- [14] C.G. Avendaño and J.A. Reyes. *Phys. Rev. E*, 70:061701, 2004.
- [15] L. Lam and J. Prost. *Solitons in Liquid Crystals*. Springer-Verlag, New York, 1992.
- [16] A. Jakli and A. Saupe. *One and two dimensional fluids: Properties of smectics, lamellar and columnar liquid crystals (Condensed Matter Physics)*. Taylor and Francis, E.U., 2006.
- [17] et al. Lee M., Lin C. *Proc. of SPIE*, 9565:956510, 2015.
- [18] Y.C. Hsiao and et al. *Biomedical Optics Express*, 6:5033, 2015.

-
- [19] S.H. Sun and et al. *Biomedical Optics Express*, 6:245, 2014.
- [20] C.H. and et al. Chen. *Analytical Biochemistry*, 421:321, 2012.
- [21] L.N. Tan and N.L. Abbott. *J. of colloid and Interface Science*, 449:425, 2015.
- [22] M. Tyagi and et al. *Appl. Phys. Lett.*, 104:154104, 2014.
- [23] S.J. Woltman and et al. *LIQUID CRYSTALS Frontiers in Biomedical Applications*. World Scientific, 2007.
- [24] M.H. Majles Ara and Z. Seidali. *Optik*, 126:297, 2015.
- [25] F. Araoka and et al. *J. of Appl. Phys.*, 94:279, 2003.
- [26] T.H. Lin and et al. *Appl. Phys. Lett.*, 86:161120, 2005.
- [27] Y. Zhou and et al. *Appl. Phys. Lett.*, 87:231107, 2005.
- [28] J. Lee and T. Lim. *J. of Appl. Phys.*, 101:034105, 2007.
- [29] R. Stannarius. *J. of Appl. Phys.*, 104:036104, 2009.
- [30] A.B. Harris and et al. *Phys. Rev. Lett.*, 78:1476, 1997.
- [31] A. Wulf. *J. Chem. Phys.*, 59:6596, 1973.
- [32] Y. Jang and et al. *Appl. Phys. Lett.*, 95:183304, 2009.
- [33] M. Nagaraj and Y.P. Panarin. *Appl. Phys. Lett.*, 96:011106, 2010.
- [34] M. Nagaraj and et al. *BUSCAR EPL*, 91:66002, 2010.
- [35] Y. Galerne and et al. *J. Chem. Phys.*, 84:1732, 1986.
- [36] Y. Galerne and et al. *J. Chem. Phys.*, 87:1851, 1987.
- [37] P. Boonbrahm and A. Saupe. *J. Chem. Phys.*, 81:2076, 1986.
- [38] D.A. Dunmur and et al. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 149:385, 1987.
- [39] Chandrasekhar. *Liquid Crystals*. Cambridge University Press, E.U., 1997.
- [40] Khoo Iamm-Choon. *Liquid Crystal*. WILEY, E.U., 2007.
- [41] P.G. de Gennes and J. Prost. *The Physic of Liquid Crystals*. Oxford Science Publications, 1993.

-
- [42] Mitsuo Maeda. *LASER DYES Properties of Organic Compounds for Dye Lasers*. Academic Press, Inc., Japan, 1984.
- [43] M.S. Zakerhamidi and et al. *J. Mol. Liq.*, 181:77, 2013.
- [44] Chingrinov and G. Vladimir. Springer Science, 2015.
- [45] M.S. Zakerhamidi and et al. *Macromol. Chem. Phys.*, 196:1419, 1995.
- [46] A. Urrecha and et al. *J. of Chem. Ed.*, 66:866, 1989.
- [47] Gilani Ghanadzadeh and et al. *ELSEVIER*, 57:155, 2000.
- [48] Lopez Arbeola and et al. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 78:989, 1981.
- [49] A. Monahan and et al. *J. of Phys. Chem.*, 75:1227, 1971.
- [50] A. Ghanadzadeh and M.A Zanjanchi. *Spectrochimica Acta PArt A*, 57:1865, 2001.
- [51] Ara Majles and Z. Seidali. *Optik*, 126:297, 2015.
- [52] F. Araoka and et al. *J. of Appl. Phys.*, 94:297, 2003.
- [53] L. Donal and et al. *J. of Appl. Phys.*, 45:4718, 1974.
- [54] Oswald Patrick and et al. *Phys. Rev. E*, 77:061703, 2008.
- [55] Y.-m. Dong and et al. *Carbohydrate Polymers*, 65:42, 2006.
- [56] *Langmuir*, 7:1314, 1991.
- [57] E. Wolf and M. Born. *Principles of optics*. Cambridge, Inglaterra, 2003.
- [58] K.and et al. Panagiota. *J. Chem. Phys.*, 131:124516, 2009.
- [59] N. Mamatha and Y.P. Panarin. *Appl. Phys. Lett.*, 96:011106, 2010.
- [60] T. Moses and B. Jensen. *Am. J. Phys.*, 66:49, 1998.
- [61] Peter J. Collings. *Am. J. Phys.*, 63:1044, 1995.
- [62] L. Gak and et al. *J. of Appl. Phys.*, 105:094509, 2009.
- [63] H. Mattoussi and et al. *Macromolecules*, 25:2860, 1992.
- [64] S. Chandrasekhar and et al. *Liq. Crystal.*, 24:67, 1998.
- [65] Castellanos-Morenos and et al. *J. of Appl. Phys.*, 106:023102, 2009.

-
- [66] Carlos G. Avendaño. *Fenómenos Ópticos no Lineales en Cristales Líquidos Quirales*. Tesis de doctorado, UNAM, México, 2006.
- [67] N. Marcuvitz and J. Schwinger. *J. of Appl. Phys.*, 22:806, 1951.
- [68] A. Mackelvey. *Introducción to Solid State Physics*. WILEY, E.U., 1986.
- [69] Aaron M. Lowe and Abbott. *Chem. Mater.*, 24:746, 2012.
- [70] N. Tan and et al. *Langmuir*, 28:6364, 2012.
- [71] Z. Yang and et al. *Adv. Funct. Mater.*, 20:2098, 2010.
- [72] J. Brake and et al. *Science*, 302:2094, 2003.
- [73] M.J. Lee and et al. *Proc. of SPIE*, 9940:99400K, 2016.
- [74] J. Fergason. *App. Optics*, 7:1729, 1968.
- [75] P. Castro-Garay and et al. Chiral biaxial substrate for developing sensing systems. 2017.
- [76] P.R. Solanki and et al. *Sens Actuators B*, 123:829, 2007.
- [77] S.L. Helfinstine and et al. *Leet. App. Microbiol.*, 43:27, 2006.
- [78] *Anal. Bioanal. Chem.*, 389:2235, 2007.
- [79] V.J. Aliño and et al. *Langmuir*, 27:11784, 2011.
- [80] C. Chih-Hsin and Y. Kun-Lin. *ELSEVIER*, 421:321, 2012.
- [81] E. Zapp and et al. *ELSEVIER*, 59:127, 2014.
- [82] Tyagi and et al. *Appl. Phys. Lett.*, 104:154104, 2014.
- [83] R.A. Lewthwaite and et al. *J. Mater. Chem.*, 2(1):119, 1992.
- [84] D.M. Rampulla and A.J. Gellman. *Surface Science*, 600:2823, 2006.
- [85] Y.K. Yarovoy and et al. *J. Mater. Chem.*, 4(5):761, 1976.
- [86] Z. Gaoyang and et al. *J. Mater. Chem.*, 583:614, 2014.
- [87] F.J. Kahn. *Appl. Phys. Lett.*, 22:386, 1973.
- [88] P. Mandal and S. Paul. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 131:223, 1985.
- [89] Qi Hong and et al. *J. of Appl. Phys.*, 95:402, 2004.