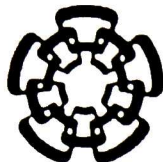


**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**



UNIDAD QUERÉTARO

Estudio del color estructural y las propiedades de polarización de
sistemas quirales naturales y biomiméticos

Tesis que presenta

Eloy Guadalupe Muñoz Pineda

para obtener el Grado de

Doctor en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
LIBROS**

Director de la Tesis: Dr. Arturo Mendoza Galván

Santiago de Querétaro, Qro.

Septiembre, 2015

CLASIF.. CQ 00265
ADQUIS.. CQ - 281 - 351
FECHA: 24 - Mayo - 2016
PROCED.. Don - 2016
\$

ID: 226818 - 2001

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo otorgado a través de la beca, sin el cual habría sido difícil la realización de este trabajo de tesis.

*A mi esposa y mis padres,
quienes han sido mi más fuerte apoyo.*

Agradecimientos

Muchas gracias Dr. Arturo Mendoza por todos los comentarios, observaciones y discusiones relacionadas con el trabajo, pero también por su apoyo moral cuando lo necesité demostrándome su amistad, la cual valoro especialmente. Me siento muy afortunado de haber trabajado bajo su dirección.

Gracias Araceli Mauricio por tu apoyo en el desarrollo de este trabajo, y más aun por tu amistad incondicional.

A todos mis compañeros de generación y demás amigos que hice durante estos últimos años, les agradezco por hacer más agradable mi estadía en Cinvestav.

Resumen

En esta Tesis se investigó el origen del color estructural y las propiedades de polarización de la cutícula del escarabajo *Cotinis mutabilis* así como su biomimetismo óptico con películas quirales basadas en nanocristales de celulosa (NCC). Adicionalmente, se investigó la anisotropía óptica de películas de nanocristales de quitina (NCCh), componente fundamental en la cutícula de escarabajos.

Se encontró que la cutícula del *C. mutabilis* y las películas de NCC reflejan luz con polarización elíptica-izquierda cuando incide luz no polarizada para ángulos de incidencia bajos. La matriz de Mueller (**M**) de ambos sistemas obedece relaciones de simetría resultantes de la relación $r_{ps} = -r_{sp}$ para los coeficientes de polarización cruzada entre las polarizaciones p y s de sistemas quirales. El análisis de las características observadas en los espectros de **M** de la cutícula proporciona evidencia de relaciones de dispersión (dependencia en frecuencia del vector de onda) de modos ópticos análogos con cristales líquidos nemáticos quirales (CLNQs). Tal analogía permite la elaboración de un modelo de dos capas helicoidales que describe adecuadamente la respuesta óptica (en términos de **M**) de la cutícula revelando un ordenamiento tipo monodominio.

Las películas de ambos biopolímeros, celulosa y quitina, se procesaron a partir de suspensiones de NCC y NCCh preparadas por hidrólisis ácida de papel filtro y quitina extraída de cangrejo, respectivamente. En condiciones de pH ácido y concentraciones de ~5 (NCC) y ~7% (NCCh) las suspensiones muestran fases de cristal líquido nemático quiral (CLNQ) y nemático (CLN), respectivamente. Las películas quirales de NCC se obtuvieron por evaporación de solvente a condiciones de humedad y temperatura ambientales y variando los tiempos de dispersión de NCC en las suspensiones. Las películas de NCCh se depositaron sobre vidrio y cuarzo fundido mediante la técnica de remoción.

Se determinaron las propiedades de polarización de las películas quirales de NCC mediante elipsometría de matriz de Mueller en los modos de reflexión y transmisión. Las películas reflejan selectivamente luz con polarización elíptica-izquierda en una banda ancha, la cual se asoció con una estructura multidominio. Además, se calculó la actividad óptica (dicroísmo circular y la rotación óptica) a partir de los espectros de **M** medidos en modo de transmisión. Las películas de NCCh se caracterizaron en el modo de transmisión. Se encontró que las películas muestran anisotropía óptica en el intervalo espectral UV-vis-IR. El análisis de los espectros de **M** de las películas de NCCh muestran un efecto de retardador lineal con una anisotropía óptica positiva $n \approx 0.004$ para una energía de fotón de 2 eV, la cual se determinó de los espectros experimentales y calculados de la **M**. A nuestro saber, no hay reportes en la literatura de las propiedades de polarización de películas quirales de celulosa así como la determinación de la anisotropía óptica de cristalitas de quitina.

Abstract

In this thesis, the origin of the structural color and polarization properties of the cuticle beetle *Cotinis mutabilis* and their optical biomimeticism with cellulose-based nanocrystals (NCC) chiral films was investigated. Additionally, the optical anisotropy of chitin nanocrystal films (NCCh) was investigated, which is a key component in the cuticle of beetles.

Reflection of left-handed polarized light by the *C. mutabilis* cuticle and NCC films under low angles of incident unpolarized light was found. The measured Mueller matrix (**M**) of both systems obey symmetry relationships resulting from the relation of the cross-polarized reflection coefficient between *p* and *s* polarization of chiral systems, $r_{ps} = -r_{sp}$. Analysis of the spectral position of the characteristics observed in **M** provides evidence for a dispersion relation (frequency dependence of the wave vector) of optical modes similar to that in chiral nematic liquid crystals (CLNQs). Such an analogy allows the development of a two helical layers model that adequately describes the optical response of the cuticle revealing a monodomain type system.

The films of both biopolymers, cellulose and chitin, were processed from NCC and NCCh suspensions prepared by acid hydrolysis of filter paper and chitin extracted from crab, respectively. Chiral nematic and nematic liquid crystal phases at acid conditions and concentration of ~5 (NCC) and ~ 7% (NCCH) were obtained, respectively. NCC-based chiral films by slow solvent evaporation (at humidity and temperature environment conditions) varying mechanical agitation were obtained. NCCh films were deposited onto glass and fused quartz by dip-coating.

The polarization properties of NCC-based chiral films were determined by Mueller matrix ellipsometry in reflection and transmission modes. NCC-based films selectively reflect light with left-handed polarization in a wide band, associated with a multidomain structure.

Furthermore, optical activity (circular dichroism and optical rotation) from Mueller matrix spectra measured in transmission mode was evaluated. Mueller matrix ellipsometry in transmission mode was used to the NCCh films optical characterization. It was found that the films show optical anisotropy in the spectral range UV-vis-IR. The **M** spectra of NCCh films show a linear retarder effect with a positive optical anisotropy $n \approx 0.004$ for photon energy of 2 eV, such anisotropy was determined from the calculated and experimental **M** spectra. To our knowledge, no reports of the polarization properties of cellulose-based chiral film and the optical anisotropy of chitin crystallites exist.

TABLA DE CONTENIDO

Resumen	
Abstract	
TABLA DE CONTENIDO	i
Lista de Tablas	iv
Lista de Figuras	iv
Capítulo 1. Introducción	1
Capítulo 2. Antecedentes y fundamentos	5
2.1 Color estructural	5
2.2 Composición y microestructura de la cutícula de escarabajos	6
2.2.1 Estudios previos de las propiedades de polarización de escarabajos	9
2.3 Ordenamiento nemático quiral de NCC y NCCh	12
2.3.1 Fase CLNQ en suspensiones de NCC y NCCh	12
2.3.2 Estructura helicoidal de películas secas de NCC y NCCh	14
2.4 Celulosa y quitina	16
2.5 Polarización de la luz	19
2.5.1 Definición de luz polarizada	19
2.5.2 Vectores y matriz de Jones	20
2.5.3 Vectores de Stokes y matriz de Mueller	21
2.5.3.1 Definición de los parámetros y vectores de Stokes	21
2.5.3.2 Matriz de Mueller	24
2.6 Elipsometría	24
2.6.1 Elipsometría estándar	25
2.6.2 Elipsometría generalizada	26
2.6.3 Elipsometría de Matriz de Mueller	27
2.7 Teoría de la propagación de modos ópticos en la estructura CLNQ	28
2.8 Actividad óptica: birrefringencia y dicroísmo circular	32
Capítulo 3. Objetivos	33
3.1 Objetivos generales	33
3.2 Objetivos específicos	33
Capítulo 4. Procedimiento experimental	35
4.1 Materiales	35
4.2 Muestras del escarabajo <i>C. mutabilis</i>	35

4.2.1	Caracterización estructural	36
4.2.2	Caracterización óptica	37
4.2.3	Arreglo experimental del elipsómetro	38
4.3	Muestras biomiméticas.....	39
4.3.1	Películas quirales basadas en celulosa	39
4.3.1.1	Preparación de suspensiones de NCC	39
4.3.1.2	Preparación de películas de NCC por evaporación	41
4.3.2	Películas nanoestructuradas basadas en quitina.....	41
4.3.2.1	Preparación de suspensiones de NCCh	41
4.3.2.2	Preparación de películas por inmersión-remoción	43
4.3.3	Caracterización estructural	43
4.3.3.1	Microscopía electrónica de barrido y de fuerza atómica	43
4.3.3.2	Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier	44
4.3.3.3	Difracción de rayos x.....	44
4.3.4	Caracterización óptica	45
Capítulo 5. Resultados y discusión I: Sistemas quirales naturales (<i>C. mutabilis</i>)		47
5.1	Caracterización estructural.....	48
5.1.1	Microestructura de la sección transversal de la cutícula... ..	48
5.1.2	Color y topografía de la superficie de las muestras	52
5.1.2.1	Composición química de la cutícula del <i>C. mutabilis</i>	54
5.1.2.2	Estructura cristalina de la cutícula del <i>C. mutabilis</i>	56
5.2	Caracterización óptica.....	58
5.2.1	Matriz de Mueller y sus relaciones de simetría	58
5.2.1.1	Efectos de simetría en M bajo rotación de la muestra.....	63
5.2.1.2	Estado de polarización del haz reflejado por la cutícula del <i>C. mutabilis</i>	65
5.2.1.3	Origen de las oscilaciones de interferencia en los elementos de M	68
5.2.1.4	Relaciones de dispersión de los modos ópticos.....	71
5.2.2	Modelado de los datos ópticos	73
5.2.2.1	Modelo estructural para la exocutícula del <i>C.</i> <i>mutabilis</i>	73
5.2.2.2	Espectros calculados de la matriz de Mueller	75
Capítulo 6. Resultados y Discusión II: Películas quirales de celulosa.....		79
6.1	Caracterización óptica.....	82
6.1.1	Matriz de Mueller de la muestra Am-3	82
6.1.2	Propiedades de polarización de la muestra Am-3	85
6.1.3	M y sus relaciones de simetría: modo de transmisión	86
6.1.4	Propiedades de polarización de las películas Am-1 y NCC- 700J	89
6.1.5	Actividad óptica.....	91
6.2	Películas quirales de NCC con valor de giro variable.....	93

6.2.1	Caracterización estructural.....	94
6.2.1.1	Microscopia óptica.....	94
6.2.1.2	Microscopia electrónica de la sección transversal..	95
6.2.2	Transmitancia UV-visible de películas con diferente Λ	98
Capítulo 7.	Resultados y discusión III: Películas nanoestructuradas de quitina.....	101
7.1	Caracterización estructural.....	103
7.1.1	Sección transversal de las películas de NCCh.....	103
7.1.2	Topografía de la superficie de las películas de NCCh.....	105
7.1.3	Dicroísmo lineal en los modos de vibración en el espectro infrarrojo.....	106
7.2	Caracterización óptica.....	111
7.2.1	Transmitancia en el UV-visible de películas de NCCh....	111
7.2.2	Matriz de Mueller de películas de NCCh.....	112
7.2.2.1	Anisotropía óptica: birrefringencia.....	116
Capítulo 8.	Conclusiones y perspectivas.....	119
8.1	Color estructural en <i>Cotinis mutabilis</i>	119
8.2	Películas quirales de NCC.....	120
8.3	Películas nanoestructuradas de NCCh.....	121
8.4	Perspectivas.....	122
Referencias	125
Apéndice I:	Información suplementaria del Capítulo 5.....	127
Apéndice II:	Información suplementaria del Capítulo 6.....	129
Anexo I:	Lista de publicaciones.....	131

Lista de Tablas

Tabla 2.1. Representación de los estados de polarización mediante vectores de Jones y Stokes.	23
Tabla 4.1. Lista de materiales empleados durante el desarrollo de los experimentos. Nombre del material, formula química, proveedor y grado de pureza.	35
Tabla 7.1. Asignación de las bandas de absorción de FTIR para películas de NCCCh orientados.	108

Lista de Figuras

Figura 2.1. Representación esquemática de nanoestructuras 1D, 2D y 3D.	6
Figura 2.2. Esquema de la estructura helicoidal o de Bouligand de lamelas de fibras de quitina-proteína orientadas.	8
Figura 2.3. Geometría helicoidal de los nanocristales propuesta por Revol, et al. [20]. (a) Estructura helicoidal del cristal y la doble capa eléctrica. (b) Interacción quiral de los cristalitas.	13
Figura 2.4. Unidades estructurales de quitina y celulosa.	17
Figura 2.5. (A) Enlaces intra e intermoleculares de la estructura cristalina de la α -quitina: (B) Enlaces de hidrógeno intermoleculares $C=O \cdots H-N$ responsables de la estructura en tres dimensiones de la quitina.	19
Figura 2.6. Estados de polarización utilizados en los parámetros de Stokes	22
Figura 2.7. Principio de medición de elipsometría estándar.	26
Figura 2.8. (a) Capas anisotrópicas que componen la estructura CLNQ con componentes del tensor dieléctrico local ϵ_1 , ϵ_2 y ϵ_3 . (b) Esquema de los vectores de onda para incidencia oblicua en la estructura CLNQ.	30
Figura 4.1. Configuración de la muestra y plano de incidencia en el elipsómetro.	38
Figura 4.2. Diagrama de la preparación de suspensiones de NCC.	40
Figura 4.3. Diagrama de la preparación de suspensiones de NCCh.	42
Figura 5.1. Fotografías de la superficie ventral del <i>C. mutabilis</i> tomadas colocando filtros de polarización circular (a)-izquierda y (b)-derecha entre la cámara y el escarabajo. (c-e) Fotografías tomadas bajo luz no polarizada de la región abdominal de los especímenes verde, amarillo y rojo analizados en esta tesis, respectivamente	47
Figura 5.2. Micrografía de SEM de la sección transversal de la cutícula del <i>C. mutabilis</i>	48
Figura 5.3. Micrografías de la endocutícula. (a) Sección transversal y (b) superficie.	49
Figura 5.4. Sección transversal de la cutícula del espécimen verde. (a) y (b) Micrografías de SEM y óptica de las exocutículas interna Exo-i y externa Exo-e, respectivamente.	50

Figura 5.5. Micrografías de SEM de la sección transversal de la cutícula. (a) Epicutícula y multicapas observadas en la Exo—e. (b) Arcos observados en un corte oblicuo a 45° de la Exo—e.	51
Figura 5.6. Micrografías ópticas de la cutícula tomadas a 5X y 50X a tres especímenes: (a ₁) y (a ₂) Amarillo, (b ₁) y (b ₂) verde y (c ₁) y (c ₂) rojo.	52
Figura 5.7. Micrografías de AFM de la superficie de la epicutícula.	53
Figura 5.8. Espectros de microscopia de FTIR en modo de reflexión obtenidos a incidencia cercana a la normal. (a) y (b) Mediciones de la endocutícula y epi/exocutícula. Micrografías ópticas identificando con flechas la zona de medición de la (c)-endocutícula, (d)-película de NCCh y la (e)-epicutícula/exocutícula. En (a) se incluye el espectro de nanocristales de quitina.	55
Figura 5.9. Modelo de las cadenas de quitina organizadas en cristales envueltos por proteínas.	56
Figura 5.10. Patrones de difracción de rayos x de la cutícula del <i>C. mutabilis</i> y de α -quitina. Líneas de difracción de los picos de difracción principales de la α -quitina. Esquematación de un cristalito de α -quitina.	57
Figura 5.11. Espectros de matriz de Mueller normalizada ($m_{11}=1$) de la cutícula del <i>C. mutabilis</i> color rojo medida a un ángulo de incidencia de 20°.....	59
Figura 5.12. Mapa de contorno de los espectros experimentales de la matriz de Mueller del <i>C. mutabilis</i> a ángulos de incidencia entre 20° y 75° y longitudes de onda de 245-1000 nm.....	61
Figura 5.13. Relaciones de simetría entre los elementos de la matriz de Mueller para diferentes valores de θ . (a) Simetrías observadas entre los elementos m_{31} , m_{43} y m_{23} . (b) Simetrías entre los espectros cálculos de la reflectancia normalizada para polarización cruzada y el elemento m_{41}	63
Figura 5.14. Espectros experimentales de los elementos m_{21} , m_{31} y m_{41} de la matriz de Mueller de la cutícula para las orientaciones $\phi=0^\circ$ y 90° . Micrografías ópticas de la zona de medición para ambas orientaciones de azimut.....	64
Figura 5.15. Espectros experimentales de los elementos m_{21} , m_{31} y m_{41} de la matriz de Mueller de la cutícula para las orientaciones $\phi=0^\circ$ y 180° . Micrografías ópticas de la zona de medición para ambas orientaciones de azimut.....	64
Figura 5.16. Gráficas polares de contorno de (a) m_{41} , (b) polarización P, (c) elipticidad e y (d) azimuth $ \phi $. P, e y ϕ son propiedades del haz reflejado para luz incidente no polarizada.....	66
Figura 5.17. Gráfica polar de contorno del grado de despolarización D de la cutícula del espécimen rojo calculada mediante la Ec. (5.9).....	67
Figura 5.18. Elementos m_{21} , m_{31} y m_{41} de la matriz de Mueller medidos a un ángulo de incidencia de 25° de los especímenes: rojo, verde y amarillo.....	68
Figura 5.19. (a) Enumeración de los máximos y mínimos presentes en los elementos de la matriz de Mueller; (b) Posición espectral de los máximos y mínimos en m_{21} para ángulos de incidencia entre 25° y 75°;(c) Relación de dispersión en la Ec. (5.9) para $\theta=25^\circ$ y 75° del escarabajo verde.	70
Figura 5.20. (a) Relación de dispersión calculada de los modos ópticos para una estructura ChNLC con $\Lambda=390$ y $n_1=1.58$ y $n_2=n_3=1.5$ para $\theta=25$ y 75° . (b) Amplificación de la región de reflexión de Bragg para la parte real del vector de onda k_1 y k_2 . (c) Longitudes de atenuación correspondientes.	72
Figura 5.21. (a) Esquema de la propagación de ondas en una estructura CLNQ con don bloques quirales con valores de giro Λ_1 y Λ_2 y espesores d_1 y d_2 . (b) y (c) Dispersión de k'_2 para $\theta=25$ y 75° , respectivamente. (d) y (e) Longitudes de atenuación correspondientes.....	74
Figura 5.22. Espectros experimentales y calculados de los elementos de la primera columna de M del espécimen verde para $\theta=25^\circ$ y 50°	77

Figura 5.23. Espectros experimentales y calculados de los elementos de la primera columna de \mathbf{M} del espécimen rojo bajo $\theta=20^\circ$ para las orientaciones $\phi=0$ y 90° 78

Figura 6.1. Fotografías de suspensiones de NCC entre polarizadores lineales cruzados; (a) Suspensión con concentración menor al 3% en peso y (b) suspensión con concentración mayor al 6% en peso..... 79

Figura 6.2. Columna izquierda: Fotografías de las muestras Am-1, Am-2 y Am-3 tomadas a incidencia cercana a la normal. Columna derecha: Micrografías ópticas tomadas a incidencia normal con luz no polarizada. La barra en las micrografías corresponde a $100 \mu\text{m}$ 80

Figura 6.3. Esquema de un sistema helicoidal multidominio con una distribución de tamaño de giro y orientación del eje helicoidal..... 83

Figura 6.4. Mapa de contorno de los espectros experimentales de la matriz de Mueller de la película **Am-3** medidos a ángulos de incidencia entre 20 y 75° 84

Figura 6.5. Gráficas polares de contorno de (a) grado de polarización P , (b) acimut $|\varphi|$, (c) elipticidad ε y (d) grado de despolarización D . P , $|\varphi|$ y ε son propiedades del haz reflejado para luz incidente no polarizada y D es el grado de despolarización producido por todos los estas de polarización incidentes. 86

Figura 6.6. Mapa de contorno de los espectros experimentales de matriz de Mueller de la película **Am-1** medidos por el modo de transmisión rotando el ángulo acimutal. 87

Figura 6.7. Espectros de los elementos m_{21} y m_{31} de \mathbf{M} medidos a $\phi=50$ y $\phi=100^\circ$, respectivamente. 88

Figura 6.8. Espectros de: (a) Intensidades detectadas de los estados de polarización circular derecha I_{CD} , circular izquierda I_{CI} y no polarizada I_{NP} ; (b) Grado de polarización; (c) Elipticidad; y (d) grado de despolarización. 90

Figura 6.9. (a) Intensidades detectadas de las polarizaciones circular derecha e izquierda. (b) Diferencia entre la absorción de las polarizaciones circulares izquierda y derecha. (c) Elipticidad $\tan(\theta)$ y (d) dicroísmo circular (θ) 92

Figura 6.10. (a) Intensidades detectadas de las polarizaciones lineales. (b)-grado de polarización, (c)-elipticidad y (d) azimut calculados para polarización lineal a partir de los espectros experimentales de \mathbf{M} de la película **NCC-700J**. 93

Figura 6.11. Panel superior: Fotografías de las muestra Agit-10, Agit-60 y Agit-120 tomadas utilizando un polarizador circular izquierdo CI. Panel inferior: Fotografías tomadas utilizando polarizador circular derecho CD. 94

Figura 6.12. Micrografía óptica de la película Agit-120 tomada con luz no polarizada..... 95

Figura 6.13. Micrografía electrónica de la sección transversal de la muestra Agit-10. 96

Figura 6.14. Micrografías de SEM de la muestra Agit-10..... 97

Figura 6.15. Espectros de transmitancia UV-visible medidos a incidencia cercana a la normal de las películas **Agit-0, 10, 20, 30, 60 y 120**. 98

Figura 6.16. Posición central λ_0 de la banda vs tiempo de agitación. 100

Figura 7.1. (a) Sistema de polarización lineal cruzada, fuente de luz polarizada linealmente (pantalla LCD) y polarizador lineal. (b) Fotografía de la película **NCCh-6-18hrs** entre la pantalla y el polarizador..... 102

Figura 7.2. Esquema de la alineación de los NCCh durante el retiro del sustrato. 103

Figura 7.3. Micrografía de SEM de la sección transversal de la película **NCCh-6-18hrs**. 104

<i>Figura 7.4. Micrografías de la sección transversal de las películas NCCh-4-5 hrs y NCCh-6-18 hrs.....</i>	<i>104</i>
<i>Figura 7.5. Micrografías de AMF de la película NCCh-5-4 hrs. Imágenes de altura (columna izquierda) y fase (columna derecha). Las áreas de medición fueron 1x1 μm (imágenes superiores), 500x500 nm (imágenes centrales) y 200x200 nm (imágenes inferiores).....</i>	<i>106</i>
<i>Figura 7.6. Espectros de absorción de FTIR de la película NCCh-4-5 hrs medidos en la dirección de retiro (\parallel) y a 90° (\perp).</i>	<i>107</i>
<i>Figura 7.7. Espectros de absorción en el intervalo espectral de 2700-3600 cm^{-1} y esquema de la estructura cristalina de la sección transversal de los NCCh.....</i>	<i>109</i>
<i>Figura 7.8. Espectros de absorción del intervalo espectral de 1100-1800 cm^{-1} y esquema de la estructura cristalina de los NCCh a los largo del eje de las cadenas.....</i>	<i>110</i>
<i>Figura 7.9. Espectro de transmitancia UV-visible de la película NCCh-6-18 hrs libre.</i>	<i>112</i>
<i>Figura 7.10. M de los datos experimentales y generados de la película NCCh-6-18 hrs graficados como función de la energía de fotón y el ángulo de rotación ϕ.</i>	<i>113</i>
<i>Figura 7.11. Simetrías entre los elementos de MM graficados en función del ángulo de rotación ϕ para $\lambda=300$ nm (4.1 eV).....</i>	<i>115</i>
<i>Figura 7.12. Espectros de MM medidos a $\phi=10$ y 100°.....</i>	<i>116</i>
<i>Figura 7.13. Índices de refracción (n_e y n_o) y coeficientes de extinción (k_e y k_o) calculados para la película NCCh-6-18 hrs.....</i>	<i>117</i>
<i>Figura 7.14. Birrefringencia calculada de los espectros experimentales y simulados para energías de fotón de 0.73 a 3.5 eV.....</i>	<i>118</i>

Capítulo 1. Introducción

En la naturaleza encontramos muchas especies de animales, y algunas plantas, que muestran sorprendentes colores brillantes. Algunos ejemplos de colores brillantes con aparente reflexión metálica los encontramos en la cutícula de escarabajos [1], alas de mariposas [2] y plumas de aves [3], además de frutas [4] y hojas [5]. El color observado en estas especies se origina por la interacción de la luz con micro y nanoestructuras constituidas por materiales transparentes (p. ej. quitina y celulosa) en la mayoría de los casos, por tal razón se le conoce como *color estructural* [6].

Los escarabajos han llamado la atención de los hombres desde los antiguos egipcios, quienes los consideraban como objetos sagrados [7]. Es de gran interés el hecho de que en algunos casos la luz reflejada por la cutícula muestra propiedades de polarización circular. El primer reporte respecto a la quiralidad de la luz reflejada por la cutícula de algunos escarabajos se remonta a 1911 con *Michelson* [8]. Algunas décadas después se relacionó este efecto en la polarización de la luz reflejada (llamada reflexión tipo Bragg) con una estructura helicoidal o de Bouligand que consiste en un grupo de lamelas conformadas por fibrillas de quitina-proteínas [9]. Las fibrillas dentro de cada lamela se encuentran alineadas en una dirección preferencial, y lamelas adyacentes muestran una rotación continua en un mismo sentido de tal forma que la dirección de las fibrillas describe una hélice. A finales de los 60's, *Neville y Caveney* [10] establecieron la analogía de la cutícula con los cristales líquidos colestéricos, debido a que comparten propiedades ópticas y estructurales como son la reflexión de luz circularmente polarizada y una estructura quiral en donde las fibrillas de quitina-proteínas juegan el mismo papel que las moléculas de los cristales líquidos quirales.

Debido al desarrollo de nuevas y más sofisticadas herramientas para la caracterización y análisis de materiales, además del creciente interés en las áreas de seguridad (notas de bancos, tarjetas de crédito, etc), industria textil (productos visual y funcionalmente más atractivos) y óptica (películas antirreflejantes, lasers), el estudio del color estructural y las propiedades de polarización ha recobrado importancia en los últimos años. La idea de desarrollar sistemas biomiméticos como los que a la naturaleza le ha tomado millones de años de evolución es ahora un tema de interés para muchos grupos de investigación. En este sentido, se han estudiado las propiedades de polarización de la cutícula de escarabajos mediante reflectancia de luz circularmente polarizada a incidencia cercana a la normal [11-12] y elipsometría de matriz de Mueller [13-15]. Sin embargo, la cantidad de especies de escarabajos estudiadas representan un pequeñísimo porcentaje de las existentes, además se necesita un análisis más amplio de las matrices de Mueller medidas en escarabajos para poder realizar un modelado fiable de la respuesta óptica. Por otro lado, el desarrollo de sistemas quirales biomiméticos basados en nanocristales de celulosa [16-19] ó quitina [20-22] ha experimentado un avance importante en los últimos años. La formación de la estructura quiral a partir de la fase de cristal líquido nemático quiral es un proceso complicado que involucra muchas variables, la relación entre ambas necesita ser estudiada en mayor profundidad. El estudio de las propiedades de polarización en películas quirales basadas en nanocristales de celulosa o quitina es prácticamente nulo, limitándose en el mejor de los casos a la determinación cualitativa del tipo de polarización. P. ej. no se conoce la anisotropía óptica en quitina.

En esta tesis se presentan resultados sobre el origen del color estructural y las propiedades de polarización de la cutícula del escarabajo *Cotinis mutabilis* (Gory y Percheron 1833), así como el procesamiento de sistemas estructurados a partir de nanocristales de celulosa ó quitina, y su caracterización óptica y estructural. En el Capítulo 2 se describe el estado del arte sobre la determinación de las propiedades de polarización de la

cutícula y el procesamiento de sistemas quirales biomiméticos, también se presentan los fundamentos para el análisis de las mediciones ópticas. Los objetivos que se plantearon en esta investigación aparecen en el Capítulo 3. En el Capítulo 4 se describe los detalles técnicos de la preparación y caracterización de las muestras, mientras que el análisis y discusión de los resultados se presentan en los Capítulos 5, 6 y 7, que corresponden a la caracterización de la cutícula, el procesamiento y caracterización de películas quirales de celulosa, y el procesamiento de películas nanoestructuradas de quitina, respectivamente. Por último, en el Capítulo 8 se asientan las conclusiones obtenidas en la presente investigación así como las perspectivas que se derivan.

Capítulo 2. Antecedentes y fundamentos

2.1 Color estructural

La mayoría de los colores que percibimos en la naturaleza (plantas, animales y demás elementos que la componen) se originan principalmente por fenómenos asociados con la absorción y/o emisión de luz. Sin embargo, en algunas ocasiones se debe a fenómenos puramente físicos donde no hay intercambio de energía, ocurriendo procesos ópticos fundamentales como reflexión, refracción, interferencia, difracción y dispersión. En tal caso, el origen del color resulta de la interacción de la luz con micro y nanoestructuras, de ahí el nombre de *color estructural*. No existe una definición establecida para color estructural, aunque generalmente se asocia a los colores brillantes que reflejan algunas especies. También existen algunos ejemplos de micro y nanoestructuras que disminuyen la reflexión en vez de aumentarla, a este fenómeno se le conoce como antirreflexión y entra dentro de la categoría de color estructural.

Se considera que la mayoría de los colores estructurales observados en la naturaleza se explican mediante: Interferencia de películas delgadas, interferencias de multicapas, cristales fotónicos, rejillas de difracción, estructuras que dispersan luz, y combinaciones entre estos [23-24]. Las micro y nanoestructuras que dan origen al color estructural se encuentran en una amplia variedad de diseños en 1D, 2D y 3D. Los colores brillantes que observamos en la cutícula de muchas especies de escarabajos están asociados a estructuras de multicapas 1D. Ejemplos de estructuras 2D y 3D son las rejillas antirreflejantes y los ópalos [6], respectivamente. En la Fig. 2.1 se muestran algunos esquemas que ejemplifican los diseños de estructuras en 1D, 2D y 3D encontrados en la naturaleza.

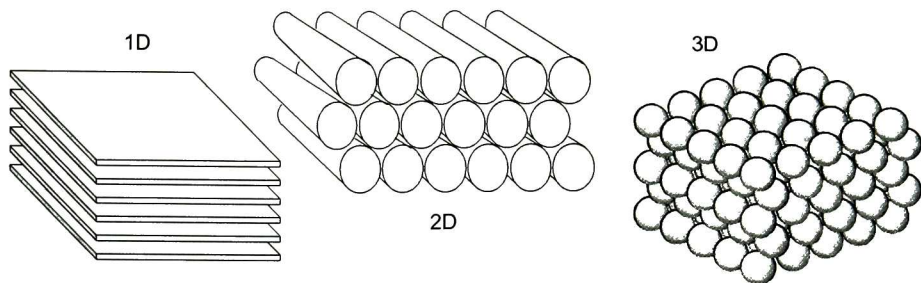


Figura 2.1. Representación esquemática de nanoestructuras 1D, 2D y 3D.

2.2 Composición y microestructura de la cutícula de escarabajos

La cutícula de los escarabajos funciona como una armadura que da soporte a los órganos internos. Esta cubre completamente el cuerpo de los escarabajos y sirve como un andamio para los músculos, además, los protege contra impactos, la radiación y microorganismos dañinos. La estructura de la cutícula consiste en grupo de capas compuestas por diferentes materiales que son segregados por células epidérmicas. Los estructura y composición de la cutícula sufre algunos cambios durante el crecimiento de los escarabajos hasta alcanzar le etapa adulta. Al llegar a la edad adulta, la cutícula se encuentra conformada por un grupo de capas ubicadas entre las células epidérmicas y la capa mas externa, la epicutícula [1]. A continuación brevemente se describen las capas que conforman la cutícula y los materiales constituyentes:

Epicutícula. Es la capa más externa y está en contacto con el exterior. Está conformada por varias capas: epicutícula interna y externa, cemento y cera. Las capas más son el cemento y cera, estas son las últimas en secretarse. La epicutícula se caracteriza por la ausencia de quitina. Los materiales que la constituyen incluyen proteínas, lípidos y dihidroxifenoles.

Exocutícula. La exocutícula se ubica por debajo de la epicutícula y consiste en un grupo de capas constituidas por un arreglo de fibras de

quitina-proteínas ordenadas de manera helicoidal. En algunas cutículas se alternan capas constituidas por quitina-proteínas con capas de otros materiales.

Endocutícula. La endocutícula es la capa mas interna y similarmente a la exocutícula, se encuentra constituida principalmente por quitina. No obstante, la endocutícula es menos densa y las fibras de quitina se encuentran en un arreglo pseudo-ortogonal de capas con espesores un orden de magnitud mayor que en la exocutícula.

Los colores brillantes con apariencia de reflexión metálica que muestran muchas especies de escarabajos se deben a la interacción de la luz con un sistema de multicapas 1D. Existen dos modelos estructurales que explican la mayoría de los fenómenos ópticos que muestran la cutícula de los escarabajos:

- 1) Un sistema de multicapas con índices de refracción altos y bajos que se alternan. Este modelo explica la alta reflectancia en un intervalo angosto de longitudes de onda.
- 2) Una estructura multicapas formando un sistema helicoidal. En este caso, la luz reflejada selectivamente en un intervalo angosto adicionalmente posee un alto grado de polarización circular.

El modelo de multicapas con índices de refracción bajo y alto alternados no aplica para esta tesis por lo que no se discutirá en lo sucesivo.

La estructura helicoidal o de Bouligand [9] asociada a la cutícula de algunas especies de escarabajos consiste en un sistema de lamelas conformadas por nanocristales de α -quitina enrollados por proteínas. Los nanocristales se encuentran alineados en una dirección preferencial en las lamelas y cada una de estas lamelas esta rotada un pequeño ángulo con respecto a la lamela contigua como se muestra en la Fig. 2.2. El vector asociado a la dirección del eje largo de los nanocristales dentro de

cada lamela se le conoce como *director* (representado por las flechas). En el esquema se observa que el *director* describe una hélice al avanzar en las lamelas. La separación entre lamelas relacionadas por una rotación de 360° del *director* se conoce como valor de giro Λ . En el esquema de la Fig. 2.2 los fibrillas quitina-proteína están representadas por los elipsoides alargados. En un sistema natural se espera que las dimensiones de los cristalitos en todas las lamelas sean similares.

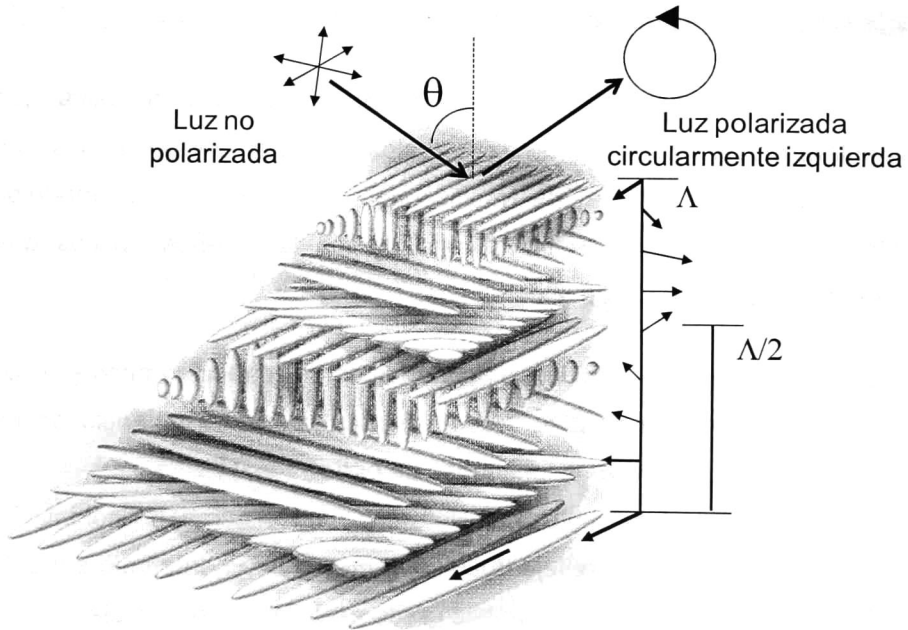


Figura 2.2. Esquema de la estructura helicoidal o de Bouligand de lamelas de fibras de quitina-proteína orientadas.

Existen algunas hipótesis sobre la formación de la estructura helicoidal en la cutícula de escarabajos. La más aceptada es que las fibras de quitina-proteína muestran una fase de cristal líquido durante la ecdisis, donde las fibras se autoensamblan formando la estructura helicoidal. La ecdisis es un fenómeno que consiste en la eliminación de la cutícula (reabsorción o eliminación) y la formación de una nueva cutícula de tamaño diferente. Durante la formación de la nueva cutícula, el material que la formará se secreta por las células epidermales. En esta etapa la cutícula se presenta como un material suave capaz de

autoensamblarse en una estructura quiral que posteriormente se vuelve rígida [1]. Ante la invención de la microscopía electrónica durante las décadas de los 40's a 70's del siglo pasado, se estudió intensivamente la microestructura de la cutícula de escarabajos [25-26]

2.2.1 Estudios previos de las propiedades de polarización de escarabajos

En 1911, *Michelson* [8] reportó la reflexión anómala de la cutícula de escarabajos. Encontró que el escarabajo *Plusiotis resplendens* refleja luz polarizada circularmente a incidencia normal. Concluyó que este efecto podría deberse a una estructura en forma de hélice por debajo la escala microscópica. A *Michelson* se le acredita el primer reporte respecto a la quiralidad de la luz reflejada por la cutícula de escarabajos. A finales de los 60's *Neville y Caveney* [10] establecieron la analogía entre la cutícula de algunas especies de escarabajos y los cristales líquidos quirales (o colestéricos) CLNQ, a partir de espectros de rotación óptica.

Ha pasado un siglo del primer reporte sobre las propiedades de polarización de la cutícula y debido al desarrollo de nuevas y más sofisticadas herramientas para la caracterización y análisis de materiales se han logrado avances en el estudio de las propiedades de polarización de la cutícula de los escarabajos. A continuación se discutirán algunos trabajos que muestran un mapa general del estado del arte.

Algunos estudios se basan en mediciones de reflectancia como es el reportado por *Brink, et al.*, [11]. Estos autores investigaron la reflexión de luz circularmente polarizada de la exocutícula del *Gymnopleurus virens* a ángulos de incidencia cercanos a la normal. Los espectros de reflectancia muestran fuertes modulaciones que asociaron a perturbaciones en la estructura helicoidal de la cutícula. Para el modelado de los espectros de reflectancia consideraron que un modelo óptico que incluye dos capas helicoidales. La capa del fondo tiene un valor de giro mayor. El modelo incluye una rotación abrupta de 90° entre las capas

helicoidales. Incluyendo estas perturbaciones en el modelo óptico, los espectros generados describen cualitativamente algunas de las características observadas en los espectros experimentales. Debido al arreglo experimental el estudio de las propiedades de polarización es muy limitado. Estos mismos autores reportaron, en un estudio posterior, el efecto del ángulo de giro de las capas de microfibras sobre la modulación de los espectros de reflectancia del escarabajo *Gymnopleurus virens*. En el modelo incluyeron un número finito de capas y compararon los espectros experimentales y calculados. Los espectros generados muestran oscilaciones fuertes mientras que los experimentales son muy suaves, lo que atribuyen a la irregularidad de la muestra [12].

La elipsometría es una técnica poderosa para la determinación de propiedades de polarización y estructurales. Existen pocos trabajos que empleen la elipsometría para el estudio de las propiedades de polarización de escarabajos. Un trabajo pionero es el de *I. Hodgkinson, et al.* [14], en donde se muestran los espectros de matriz de Mueller medidos con un elipsómetro de bajo costo de las especies de escarabajos (*Stephanorrhina guttata*, *Calloodes grayanus*, *Anaplognathus parvulus* y *Chrysina resplendens*). La matriz de Mueller de estas especies se describe con diferentes modelos. Así, *S. guttata* corresponde a un reflector preservador de la polarización mientras que los escarabajos *C. grayanus* y *A. parvulus* se comportan como polarizadores circulares izquierdos de banda angosta y ancha, respectivamente. El *Chrysina resplendens*, previamente estudiado por otros autores [8,10,13], refleja luz polarizada elíptica-izquierda y derecha. Los autores calcularon el grado de polarización, el azimuth y la elipticidad del haz reflejado cuando se incide luz no polarizada.

En el trabajo de *D. H. Golstein* [13] se muestran los espectros de reflectancia y de matriz de Mueller de las especies *Plusiotis (clypealis, gloriosa y resplendens)*. *Golstein* utilizó un reflectómetro espectropolarimétrico a incidencia normal para determinar la matriz de

Mueller. En los espectros se observa que las especies *P. clypealis* y *P. gloriosa* reflejan luz con polarización circular izquierda y el *P. resplendens* muestra tanto polarización circular izquierda como derecha para ciertas longitudes de onda.

El grupo de investigación del *Prof. Hans Arwin* en Linköping, Suecia, estudia las propiedades de polarización de la cutícula de escarabajos mediante elipsometría de matriz de Mueller. Ellos utilizan un elipsómetro de matriz de Mueller con resolución angular y pruebas focalizadoras para la disminución del área de medición (<100 μm), esto mejora la calidad de los datos [15]. En ese trabajo se midió la matriz de Mueller a ángulos de incidencia entre 20 y 75° de los especímenes *Coptomia laevis*, *Cetonia aurata*, *Anaplognthus aureus* y *Chrysina argenteola*. Los autores cuantificaron el estado de polarización y determinaron el grado de polarización para luz reflejada por la cutícula cuando incide luz no polarizada.

Las propiedades de polarización entre las especies estudiadas por *Hodgkinson et al.* [14] y *Hans Arwin et al.* [15] muestran variaciones significativas entre sí. Además, solo suman ocho diferentes especies. La superfamilia *Scarabaeoidea* contiene aproximadamente 35,000 especies agrupadas en 12 familias. *J. D. Pye* [27] investigó más de 19000 especies, encontrando muchos especímenes que presentan propiedades de polarización circular en 3 subfamilias de *Scarabaeidae* adicionales a las 5 existentes previamente y una subfamilia dentro de la familia *Hybosoridae*.

Es claro que existe un amplio campo de estudio en lo que concierne al estudio de las propiedades de polarización de escarabajos así como el análisis y modelado de la respuesta óptica. Previamente y durante el desarrollo de esta tesis, no se encontraron reportes sobre el estudio de la microestructura y propiedades de polarización de la cutícula del escarabajo *Cotinis mutabilis*.

2.3 Ordenamiento nemático quiral de NCC y NCCh

La celulosa y la quitina no se encuentran como moléculas aisladas en la naturaleza, sino como cadenas empacadas formando nanocristales con forma alargada. Los nanocristales de celulosa (NCC) y de quitina (NCCh) pueden ser extraídos de diferentes fuentes mediante hidrólisis ácida. Las dimensiones de los cristalitas dependen de la fuente de extracción, reportándose NCCs con dimensiones de pocos nanómetros de diámetro (5-50 nm) y longitudes de 70 a >1000 nm [28], y NCChs con diámetros de 10-50 nm y longitudes de 150 a >1000 nm [29]. Debido al tratamiento de hidrólisis ácida, la superficie de los nanocristales de ambos materiales queda cargada electrostáticamente lo que provoca una estabilidad coloidal en solución acuosa.

Debido a la razón de aspecto (cociente entre el diámetro y largo) de los nanocristales de ambos materiales, las suspensiones muestran una separación de fases isotrópica y anisotrópica cuando la concentración de nanocristales en la suspensión alcanza un valor crítico. La fase anisotrópica se ha relacionado a la fase CLNQ. Cuando se incrementa aun más la concentración la suspensión entra en un estado de gel en el cual permanece la estructura nemática quiral hasta secar por completo formando una película.

2.3.1 Fase CLNQ en suspensiones de NCC y NCCh

En los trabajos pioneros de *Revol, et al.* [20,30] reportaron que las suspensiones de NCC y NCCh muestran una fase de cristal líquido a concentraciones de 3 y 5 %, respectivamente. Los autores reportan que al agitar las suspensiones se observan pequeñas regiones con textura granular con bandas birrefringentes (observadas por microscopía óptica bajo polarizadores lineales cruzados) indicativas de un arreglo nemático quiral. Conforme se estabilizan las suspensiones, éstas se separan en dos fases: una isotrópica (superior) y otra anisotrópica (fondo). En la fase

anisotrópica, los gránulos se asientan y crean una estructura en forma de huella dactilar. Las líneas periódicas característica de la fase CLNQ muestran separaciones de 15 y 30 μm para las suspensiones de NCC y NCCh, respectivamente. Estos espesores corresponden a medio giro de la estructura quiral.

El origen de la fase nemática quiral en las suspensiones de NCC y NCCh es aun un tema en debate. *Revol et al.* [20], proponen que la estructura helicoidal podría originarse por una geometría helicoidal de los nanocrystalitos como se muestra en la Fig. 2.3. La doble capa eléctrica, formada por los contra-iones atraídos por la superficie cargada de los nanocrystalitos, mantiene la forma de éstos. La separación entre los crystalitos (20 nm) pudiera explicarse como esta doble capa eléctrica.

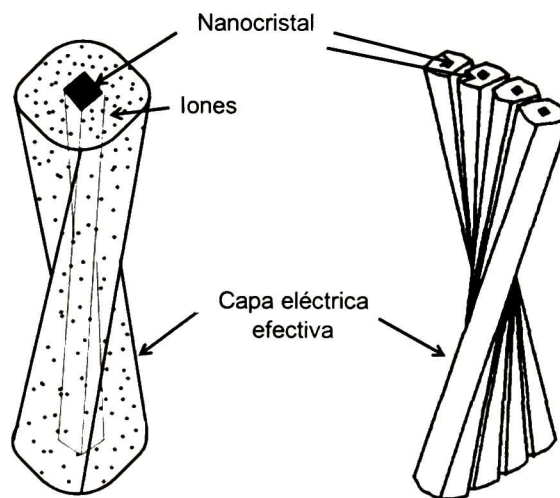


Figura 2.3. Geometría helicoidal de los nanocrystalitos propuesta por *Revol, et al.* [20]. (a) Estructura helicoidal del cristal y la doble capa eléctrica. (b) Interacción quiral de los crystalitos.

Hanley, et al. [31] estudiaron la microestructura de NCC extraídos de la alga verde *Microsterias denticulata* mediante microscopía electrónica de transmisión y fuerza atómica. En las micrografías se observa que los NCC individuales muestran regiones con una estructura helicoidal similar a la propuesta por *Revol et al.* [20]. Esto fortalece la hipótesis de que el origen de la fase de CLNQ en las suspensiones de NCC se debe a una

estructura quiral de los nanocristales. No hay reportes de que los cristales de quitina presenten una microestructura similar. Otro mecanismo por el cual podría formar la fase CLNQ es por la transferencia de quiralidad de las moléculas de celulosa o quitina al ordenamiento macroscópico de la fase CLNQ.

2.3.2 Estructura helicoidal de películas secas de NCC y NCCh

Existen algunos reportes en la literatura en los que se ha mostrado que la fase CLNQ observada en las suspensiones de NCC y NCCh se conserva al dejar evaporar el agua presente en las suspensiones. En tal caso, las películas comparten propiedades estructurales y ópticas con la cutícula de escarabajos. En nuestra experiencia, los NCCh extraídos a partir de caparazones de cangrejo y camarón no muestran ordenamiento nemático quiral o es muy pobre, en la literatura se encuentran escasos reportes sobre películas quirales basadas en NCCh.

Uno de los trabajos sobre películas quirales de NCCh es el de Revol y col. [20]. Ellos prepararon películas a partir de la fase CLNQ de los NCCh dejando evaporar el agua de las suspensiones. Mediante microscopía electrónica observaron que la sección transversal de las películas muestra la estructura de Bouligand. Encontraron que el valor de giro es de 10 μm en la película seca, mientras que en la solución fue de 60 μm . Algunos trabajos más recientes sobre NCChs son los reportados por el grupo del *Dr. M. MacLachlan* [21-22]. En estos trabajos van un paso adelante, utilizando la estructura ordenada de los NCCh en la película como una plantilla para el procesamiento de materiales nuevos con estructuras análogas a los cristales líquidos.

Los reportes sobre películas quirales basadas en NCC son más abundantes, sobre todo en los últimos 5 años. En orden cronológico, uno de los trabajos pioneros fue el de *Revol, et al.* [30]. En este trabajo se prepararon películas helicoidales a partir de suspensiones de NCC

dejando evaporar el agua de las suspensiones con fase CLNQ. Las películas muestran una estructura helicoidal con valor de giro de $4 \mu\text{m}$. Las películas de NCC y NCCh preparadas por los autores *Revol et al.* muestran la estructura helicoidal de los CLNQ, aunque el valor de giro es grande como para mostrar color estructural. El espesor de las capas helicoidales en la cutícula de escarabajos es del orden de la longitud de onda.

El espesor de las capas helicoidales puede ser controlado a través de las variables de procesamiento de las películas. Beck et al. [18] reportaron que el valor de giro de las películas se puede controlar aplicándole tratamiento de sonicación a las suspensiones de NCC. La reflexión de Bragg de las películas muestra un corrimiento a longitudes de onda larga (hacia el rojo) al aumentar la energía de sonicación, que corresponde a un aumento en el valor de giro. En ese mismo trabajo reportan que la adición de un electrolito a las suspensiones sonicadas revierte el efecto observado en el valor de giro, o equivalentemente, al agregar un electrolito a las suspensiones las películas secas muestran un corrimiento de la reflexión de Bragg a longitudes de onda corta (hacia el azul). Los mismos autores reportaron que el valor de giro se puede controlar con la velocidad de evaporación, a través de la temperatura de secado [19]. En este experimento colocaron una placa metálica debajo de una caja de Petri con la suspensión de NCC, la placa solo cubre parte de la muestra, al evaporar el agua de la suspensión en un horno la temperatura en la zona donde está la placa se evapora más rápido. El valor de giro en esta zona de la película seca presenta un valor de giro mayor.

El incremento del valor de giro se entiende cómo incremento de la doble capa eléctrica de la Fig. 2.3. De acuerdo con *Beck et al.* [18], los NCC se encuentra envueltos por una capa viscosa formada por la interacción del agua con las paredes cargadas de los NCC. En esta capa se encuentran algunos iones residuales de originados durante la hidrólisis

que comprimen la doble capa eléctrica. Cuando la suspensión se somete a sonicación, algunos de estos iones son expulsados ocasionando un incremento en el tamaño de la doble capa eléctrica y consecuentemente una menor interacción entre los NCC que resulta en el incremento del valor de giro. La disminución en el valor de giro cuando se agrega un electrolito se debe a que los iones apantallan electrostáticamente a los NCC disminuyendo el tamaño de la doble capa eléctrica y por lo tanto los NCC se aproximan entre sí, lo que significa una disminución del valor de giro.

Las películas quirales de NCC pueden ser utilizadas como plantillas para la síntesis de películas quirales de organosílice y sílice, como lo han mostrado el grupo del *Dr. MacLachlan* [16]. En ese trabajo, las películas basadas en sílice muestran propiedades ópticas de películas quirales, el valor de giro aumenta con la concentración del precursor de sílice. Estos materiales abren la posibilidad para la elaboración de materiales nuevos multifuncionales.

2.4 Celulosa y quitina

La celulosa y la quitina son el primero y segundo biopolímero más abundante en la naturaleza, respectivamente. La estructura química de ambos polímeros es muy similar, solo difieren en el grupo funcional enlazado al carbono C(2), la celulosa contiene un grupo hidroxilo –OH y la quitina un grupo acetamida –NHCOCH₃ como se muestra en la Fig. 2.4. Las unidades estructurales que componen la celulosa y la quitina son anillos de β -glucopiranososa y N-acetilglucosamida, respectivamente, unidos por enlaces $\beta(1-4)$ glucosídico.

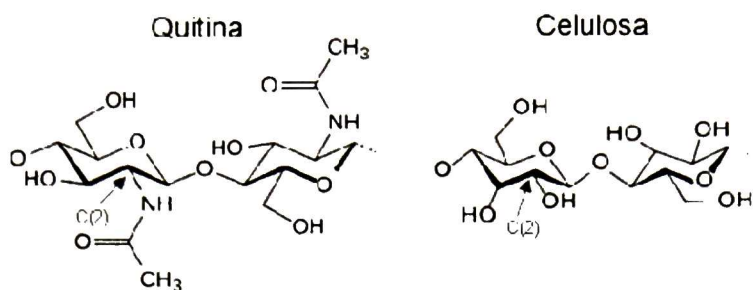


Figura 2.4. Unidades estructurales de quitina y celulosa.

Ambos biopolímeros, se encuentran en la naturaleza en forma de nanocristales constituidos por un grupo de cadenas poliméricas ensambladas. De acuerdo a la fuente, el empaquetamiento de las cadenas será dictado por condiciones de biosíntesis diferentes. Estas diferencias en el empaquetamiento de las cadenas poliméricas dan origen a los polimorfos de la celulosa y quitina.

La celulosa se extrae de diferentes fuentes siendo la madera la principal. Existen más fuentes de extracción como son el cáñamo, lino, algodón, etc. La celulosa puede ser sintetizada por algunas especies de bacterias, algas y animales marinos. Se presenta en seis polimorfos identificados como I_α, I_β, II, III_I, III_{II}, IV_I y IV_{II} [32], la estructura de éstos posee una compleja red de enlaces de hidrógeno. Los polimorfos I_α y I_β se encuentran en la celulosa nativa mientras que los demás polimorfos resultan de reacciones químicas derivadas de I_α y I_β. Dependiendo de la fuente de extracción, los polimorfos I_α y I_β existen en diferentes proporciones, siendo dominante el tipo I_α en celulosa proveniente de algas y hongos, y el tipo I_β en plantas mayores [33]. En esta tesis se utilizó papel filtro como fuente de celulosa, por lo que se espera que los materiales preparados contengan al polimorfo I_β.

La estructura cristalina de la celulosa I_β corresponde a una celda unitaria monoclinica con parámetros de red $a=0.7789$ nm, $b=0.8201$ nm, $c=1.0380$ nm y $\gamma=96.5^\circ$. Consiste en cadenas paralelas que forman capas

debido a enlaces de hidrógeno, estas capas se apilan a través de interacciones hidrofóbicas [34].

La quitina, por otro lado, se encuentra como un componente importante de los caparazones de crustáceos, la pared celular de hongos, la cutícula de insectos, calamares, etc. Las cadenas de quitina presentan una configuración molecular helicoidal, donde el grupo acetamida se halla en posiciones opuestas entre dos anillos de piranosa contiguos. Las cadenas están estabilizadas por enlaces de hidrógeno intramoleculares. La quitina puede encontrarse principalmente en dos diferentes polimorfos cristalinos: α -quitina y β -quitina [35]. La α -quitina es el polimorfo más estable termodinámicamente y abundante en la naturaleza. Se encuentra presente en los caparazones de crustáceos, generándose anualmente millones de toneladas de residuos en la industria alimentaria marina. En α -quitina, las cadenas poliméricas se hallan dispuestas en un arreglo antiparalelo, mientras que en el polimorfo menos abundante, β -quitina, las cadenas se encuentran dispuestas en forma paralela. La β -quitina se puede encontrar en calamares. En esta tesis se trabajó con α -quitina, por lo que a continuación se describe su estructura cristalina.

La estructura cristalina propuesta para α -quitina corresponde a una celda unitaria ortorrómbica con parámetros de red $a= 0.474$ nm $b= 1.886$ nm y $c= 1.032$ nm [36]. Las cadenas presentan enlaces de hidrogeno inter e intramoleculares que son los responsables de la estructura cristalina. Cada cadena es estabilizada por un enlace de hidrogeno intramolecular entre los grupos O_3' -- O_5 como se muestra en la Fig. 2.5(A), este enlace es responsable de la rigidez de las cadenas. Los enlaces de hidrógeno intermoleculares entre las grupos $O_6'(1)$ -- $O_6'(2)$ de las cadenas antiparalelas, Fig. 2.5(A), y los enlaces de hidrógeno entre los grupos $C=O\cdots H-N$ (aprox. paralelos al eje a como se ve en la Fig. 2.5(B)) son responsables de la estructura tridimensional de las cadenas de quitina. Los gran cantidad de enlaces de hidrógeno inter e intramoleculares a lo

largo las cadenas hacen que la α -quitina sea insoluble en la mayoría de los solventes orgánicos.

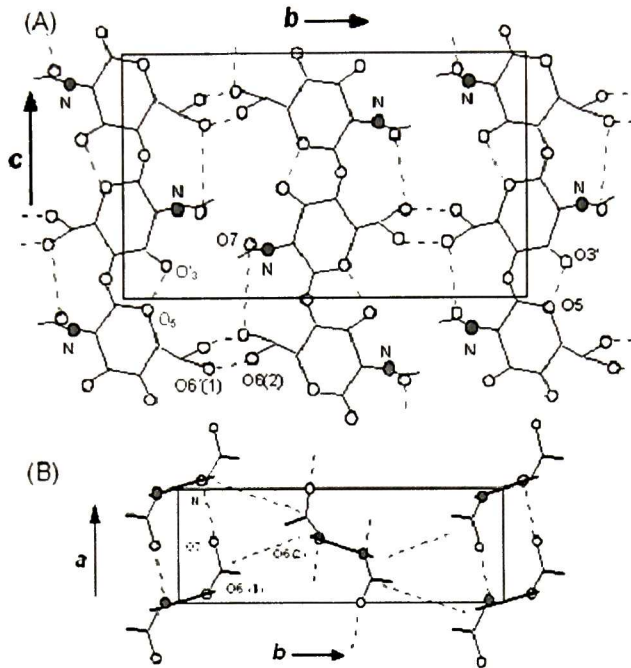


Figura 2.5. (A) Enlaces intra e intermoleculares de la estructura cristalina de la α -quitina: (B) Enlaces de hidrógeno intermoleculares C=O...H-N responsables de la estructura en tres dimensiones de la quitina.

2.5 Polarización de la luz

2.5.1 Definición de luz polarizada

La cantidad más importante para la descripción de la luz es el vector del campo eléctrico $\mathbf{E}(\mathbf{r},t)$. Cuando la luz interactúa con un medio, existe una dirección preferencial en la que el campo eléctrico actúa sobre las cargas eléctricas en el material. Para tratar con esta dependencia en la dirección del campo eléctrico, se asigna una polarización a la onda. Si se elige un sistema de coordenadas donde la onda viaja en la dirección z , el estado de polarización de la onda se obtiene de la diferencia de fase y amplitudes relativas de las dos componentes ortogonales del campo eléctrico

$$\begin{aligned}
E(z, t) &= E_x \hat{x} + E_y \hat{y} \\
&= \{E_{x0} e^{i(qz - \omega t + \delta_x)}\} \hat{x} + \{E_{y0} e^{i(qz - \omega t + \delta_y)}\} \hat{y}
\end{aligned} \tag{Ec. (2.1)}$$

donde las amplitudes del campo complejas $E_x = |E_x| e^{i\delta_x}$ y $E_y = |E_y| e^{i\delta_y}$ representan las proyecciones del campo a lo largo de los ejes x y y del sistema de coordenadas; q es la magnitud del vector de onda y ω la frecuencia. La Ec. (2.1) escrita en la forma de vector columna 2×1 tenemos

$$E(z, t) = \begin{bmatrix} E_{x0} e^{i(qz - \omega t + \delta_x)} \\ E_{y0} e^{i(qz - \omega t + \delta_y)} \end{bmatrix} \tag{Ec. (2.2)}$$

2.5.2 Vectores y matriz de Jones

Una forma de representar la polarización o estado de polarización de la luz es mediante los vectores de Jones. La Ec. (2.2) corresponde al vector de Jones de la Ec (2.1), que puede reescribirse como

$$E(z, t) = e^{i(\omega t - Kz)} \begin{bmatrix} E_{x0} e^{i\delta_x} \\ E_{y0} e^{i\delta_y} \end{bmatrix} \tag{Ec. (2.3)}$$

El termino $e^{i(\omega t - Kz)}$ generalmente se omite y la ecuación se simplifica a

$$E(z, t) = \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \end{bmatrix} \tag{Ec. (2.4).}$$

La intensidad de la luz está dada por

$$I = I_x + I_y = |E_x|^2 + |E_y|^2 \tag{Ec. (2.5).}$$

En elipsometría solo se toman en cuenta los cambios relativos de amplitud y fase por lo que los vectores de Jones se expresan como intensidad normalizada ($I=1$). Por lo tanto, los estados de polarización lineal ortogonales a lo largo de las direcciones x y y son, respectivamente,

$$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \tag{Ec. (2.6).}$$

En la Tabla 2.1 se muestran los estados de polarización lineal y circular descritos mediante vectores de Jones.

Cuando la luz interactúa con un medio o sistema óptico el efecto puede ser determinado a través de una matriz de 2x2 que relaciona las componentes x y y del vector eléctrico incidente y reflejado, conocida como matriz de Jones J ,

$$\begin{bmatrix} E_{rx} \\ E_{ry} \end{bmatrix} = J \begin{bmatrix} E_{ix} \\ E_{iy} \end{bmatrix} \quad \text{Ec. (2.7)}$$

donde $E_{rx,ry}$ y $E_{ix,iy}$ son las componentes del vector eléctrico incidente y reflejado. Los vectores de Jones son representaciones de ondas planas totalmente polarizadas. Para ondas parcialmente polarizadas o no polarizadas se requiere el uso de otro formalismo.

2.5.3 Vectores de Stokes y matriz de Mueller

Otra forma de representar el estado de polarización de la luz es mediante los vectores de Stokes. Todos los estados de polarización, incluidos luz parcialmente polarizada, pueden representarse por un grupo de cuatro cantidades reales con dimensiones de irradiancia llamados parámetros de Stokes. En el formalismo de vectores de Stokes, los elementos ópticos se describen por matrices de Mueller.

2.5.3.1 Definición de los parámetros y vectores de Stokes

Los cuatro parámetros de Stokes se definen como

$$I = I_x + I_y \quad \text{Ec. (2.8)}$$

$$Q = I_x - I_y \quad \text{Ec. (2.9)}$$

$$U = I_{+45^\circ} - I_{-45^\circ} \quad \text{Ec. (2.10)}$$

$$V = I_D - I_L \quad \text{Ec. (2.11)}$$

donde I_x , I_y , I_{+45° y I_{-45° son las irradiancias de las componentes paralela (x), perpendicular (y), a $+45^\circ$ y a -45° con respecto al plano de incidencia, de acuerdo con la Fig. 2.6. El primer parámetro I , es la irradiancia total y los otros tres describen el estado de polarización de la luz. Los parámetro Q y U representan la diferencia de polarización lineal en la dirección de

los ejes coordenados y rotada 45°, respectivamente. Valores positivos de Q y U indican polarización lineal en la dirección del eje x y a 45°, y valores negativos indican polarización lineal en la dirección del eje y y a -45°, respectivamente. El parámetro V representa el grado de polarización circular derecha e izquierda, valores positivos de V indican luz con polarización circular derecha.

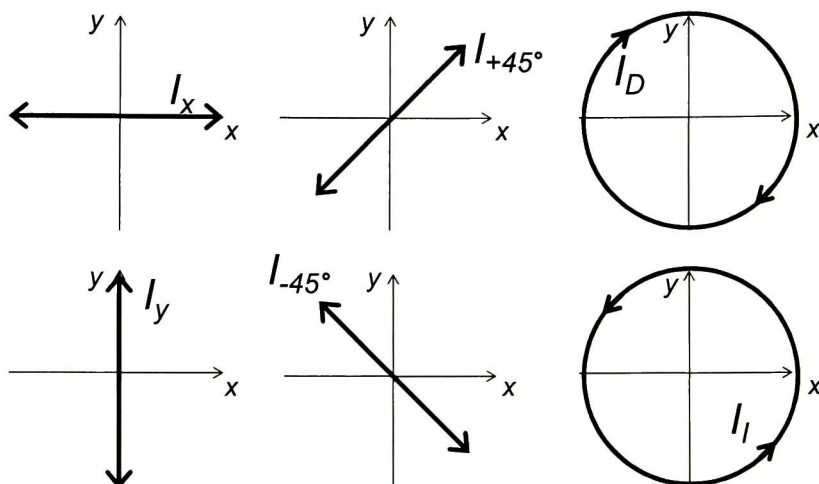


Figura 2.6. Estados de polarización utilizados en los parámetros de Stokes

La representación vectorial de los parámetros de Stokes corresponde a los vectores de Stokes

$$S = \begin{bmatrix} I \\ Q \\ U \\ V \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} I_x + I_y \\ I_x - I_y \\ I_{+45^\circ} + I_{-45^\circ} \\ I_D - I_I \end{bmatrix} \quad \text{Ec. (2.12).}$$

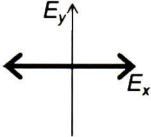
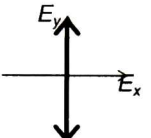
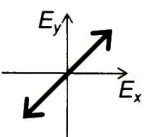
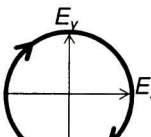
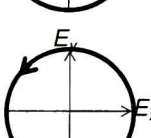
Luz no polarizada con irradiancia $I_0 = I_x + I_y$ tiene vector de Stokes

$$S = I_0 \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad \text{Ec. (2.13).}$$

En la mayoría de los casos el valor absoluto de la irradiancia no es importante por lo que suele normalizarse con respecto a este valor $I_0=1$. El vector de Stokes normalizado para luz no polarizada se muestra en la

Tabla 2.1, también se muestran las representaciones de los estados de polarización mediante vectores de Jones. De acuerdo con lo anterior, para luz no polarizada se tiene $I_x=I_y$, $I_0=I_x+I_y=I_{+45^\circ}+I_{-45^\circ}=I_D+I_L$.

Tabla 2.1. Representación de los estados de polarización mediante vectores de Jones y Stokes.

Polarización	Estado de polarización	Vector de Jones	Vector de Stokes
Polarización lineal paralela al eje x		$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$
Polarización lineal paralela al eje y		$\begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$
Polarización lineal a 45°		$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}$
Polarización circular derecha		$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$
Polarización circular izquierda		$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -i \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \end{bmatrix}$
Luz no polarizada			$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$

Cuando se tiene luz totalmente polarizada, la luz se representa por un estado de polarización específico, que puede ser alguno de los de la Tabla 2.1. Para el caso de luz parcialmente polarizada se tiene una mezcla de luz polarizada y no polarizada. El grado de polarización P puede calcularse a partir de los parámetros de Stokes de acuerdo con [37]

$$P = \frac{\sqrt{Q^2 + U^2 + V^2}}{I} \quad \text{Ec. (2.14)}$$

Así, para luz completamente polarizada $P=1$ y para luz no polarizada $P=0$. El estado de polarización más general corresponde a luz elípticamente polarizada donde Q , U y V pueden ser todos diferentes de cero pero con $P=1$. Luz parcialmente polarizada muestra un grado de polarización tal que $0 < P < 1$.

2.5.3.2 Matriz de Mueller

Cuando la luz interactúa con un medio, el vector de Stokes del haz incidente (S_i) estará relacionado con el vector de Stokes que emerge (S_o), por medio de la matriz de Mueller (M) de acuerdo con

$$S_o = MS_i \quad \text{Ec. (2.1)}$$

donde M es una matriz de 4×4 . La matriz de Mueller usualmente se normaliza con respecto al elemento m_{11} para facilitar la comparación entre matrices e identificar algunas propiedades básicas por simple inspección. De acuerdo con esta normalización la Ec. (2.2) queda como

$$\begin{bmatrix} I_o \\ Q_o \\ U_o \\ V_o \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & m_{12} & m_{13} & m_{14} \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} & m_{24} \\ m_{31} & m_{32} & m_{33} & m_{34} \\ m_{41} & m_{42} & m_{43} & m_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ Q_i \\ U_i \\ V_i \end{bmatrix} \quad \text{Ec. (2.15)}$$

2.6 Elipsometría

La elipsometría es una técnica de caracterización óptica que se basa en la medición del cambio de polarización de luz que interactúa con una muestra. La elipsometría es empleada para la determinación de propiedades ópticas de materiales como son el índice de refracción y coeficiente de extinción y propiedades estructurales como espesores de películas delgadas, porosidad y orientación de cristalina. El nombre de elipsometría fue acuñado a mediados del siglo pasado, sin embargo, el crédito para el primer estudio reportado que fundó las bases de la

elipsometría es para Paul Drude, quien estudió materiales transparentes y absorbentes a finales del siglo XIX.

Existen diferentes metodologías para las mediciones de elipsometría, dependiendo de la complejidad de la muestra será necesario emplear la metodología adecuada para lograr una caracterización correcta. En esta sección describiremos las metodologías de elipsometría estándar, generalizada y de matriz de Mueller.

2.6.1 Elipsometría estándar

En elipsometría estándar, se hace incidir luz polarizada sobre una muestra a un ángulo oblicuo y con el cambio en el estado de polarización de la luz reflejada o transmitida se determinan las constantes ópticas y espesores de películas delgadas entre otros parámetros. En la Fig. 2.7 se muestra el caso cuando se incide luz con polarización lineal y se refleja luz con polarización elíptica. En las mediciones de elipsometría, el estado de polarización del haz incidente y reflejado se representa mediante el cociente de las componentes paralela (p) y perpendicular (s) al plano de incidencia del vector de campo eléctrico. La elipsometría mide el cambio en el estado de polarización debido a las diferencias en la reflexión de las polarizaciones p y s . Para luz reflejada por una muestra isotrópica ópticamente no existe acoplamiento de las componentes ortogonales p y s , por lo que la cantidad medida por elipsometría es el cociente entre los coeficientes de reflexión complejos r_p y r_s para las polarizaciones p y s , dados por

$$\rho = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} \bigg/ \frac{E_{is}}{E_{is}} = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad \text{Ec. (2.16)}$$

donde Ψ y Δ son una representación polar del valor de ρ , este par (Ψ, Δ) son un símbolo en elipsometría y se conocen como ángulos elipsométricos.

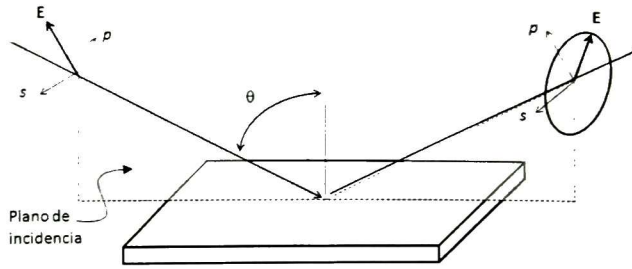


Figura 2.7. Principio de medición de elipsometría estándar.

Cuando se mide en transmisión en vez de coeficiente de reflexión se emplean coeficientes de transmisión

$$\rho = \frac{t_p}{t_s} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad \text{Ec. (2.17)}$$

2.6.2 Elipsometría generalizada

La Ec. (2.15) es válida para muestras isotrópicas ópticamente o para muestras anisotrópicas con matrices de Jones diagonales (e.g. muestras con anisotropía uniaxial con el eje óptico perpendicular a la muestra ó al plano de incidencia). Sin embargo, para determinar las propiedades ópticas de muestras anisotrópicas de manera clara es necesario determinar los elementos complejos de la matriz de Jones, a la técnica que permite esto se le conoce como elipsometría generalizada (EG). Por lo tanto, las muestras anisotrópicas no despolarizantes se describen con una matriz de Jones no diagonal

$$J = \begin{bmatrix} r_{pp} & r_{sp} \\ r_{ps} & r_{ss} \end{bmatrix} \quad \text{Ec. (2.18)}$$

donde el primer subíndice de los elementos de la matriz de reflexión de Jones se refiere al haz estado de polarización incidente y el segundo al reflejado. Para estas matrices, la razón de los coeficientes complejos de reflexión depende de la razón de las amplitudes del haz incidente,

$$\rho = r_{ss} \begin{bmatrix} \rho_{pp} & \rho_{sp} \\ \rho_{ps} \rho_{pp} & 1 \end{bmatrix} \quad \text{Ec. (2.19)}$$

y consiste en una combinación de los coeficientes de reflexión de al menos tres mediciones de ρ a tres estados de polarización diferentes. Los tres parámetros de EG están definidos de acuerdo a

$$\rho_{pp} = \frac{r_{pp}}{r_{ss}} = \tan \Psi_{pp} e^{i\phi_{pp}} \quad \text{Ec. 2. (20)}$$

$$\rho_{ps} = \frac{r_{ps}}{r_{pp}} = \tan \Psi_{ps} e^{i\phi_{ps}} \quad \text{Ec. 2. (21)}$$

$$\rho_{sp} = \frac{r_{sp}}{r_{ss}} = \tan \Psi_{sp} e^{i\phi_{sp}} \quad \text{Ec. 2. (22)}$$

Por lo tanto, el análisis de EG contiene tres pares de (Ψ, Δ) , a diferencia de la elipsometría estándar donde solo se tiene un par de (Ψ, Δ) . El objetivo de la EG es calcular el valor en los elementos de la matriz de Jones ρ_{pp} , ρ_{ps} y ρ_{sp} .

2.6.3 Elipsometría de Matriz de Mueller

Cuando se tiene una muestra que, además de presentar anisotropía óptica, es despolarizante se requiere medir la matriz de Mueller para describir completamente las propiedades de reflexión. Para este caso se requiere al menos de 16 mediciones independientes. Que una muestra sea despolarizante significa que bajo incidencia de un haz totalmente polarizado ($P_{\text{incidente}}=1$) el haz reflejado (o transmitido) esté parcialmente polarizado con vector de Stokes tal que $0 \leq P < 1$.

Cuando el grado de polarización P dado en la Ec. (2.13) es 1, la muestra es no despolarizante. En este caso, para cada matriz de Jones existe una matriz de Mueller correspondiente la cual se puede calcular mediante la relación

$$\mathbf{M}_J = \mathbf{A}(\mathbf{J} \otimes \mathbf{J}^*)\mathbf{A}^{-1} \quad \text{Ec. (2.23)}$$

donde \otimes denota el producto de Kronecker, \mathbf{J} está dada por la Ec. (2.18) y \mathbf{A} es la matriz que relaciona los vectores de Stokes y coherencia [38]. La \mathbf{M}_J obtenida con la Ec. (2.23) se conoce como matriz Jones-Mueller. Las componentes del vector de coherencia son los elementos de la matriz de

coherencia en la representación de Jones. Para este caso, la relación entre los elementos de \mathbf{M} y los elementos de la matriz de Jones de reflexión son [37]

$$m_{11} = \frac{1}{2} \left(|r_{pp}|^2 + |r_{ss}|^2 + |r_{sp}|^2 + |r_{ps}|^2 \right) \quad \text{Ec. (2.24)}$$

$$m_{12} = \frac{1}{2} \left(|r_{pp}|^2 - |r_{ss}|^2 - |r_{sp}|^2 + |r_{ps}|^2 \right) \quad \text{Ec. (2.25)}$$

$$m_{13} = \Re \left[r_{pp} r_{sp}^* + r_{ss} r_{ps}^* \right] \quad \text{Ec. (2.26)}$$

$$m_{14} = \Im \left[r_{pp} r_{sp}^* + r_{ss} r_{ps}^* \right] \quad \text{Ec. (2.27)}$$

$$m_{21} = \frac{1}{2} \left(|r_{pp}|^2 - |r_{ss}|^2 + |r_{sp}|^2 - |r_{ps}|^2 \right) \quad \text{Ec. (2.28)}$$

$$m_{22} = \frac{1}{2} \left(|r_{pp}|^2 + |r_{ss}|^2 - |r_{sp}|^2 - |r_{ps}|^2 \right) \quad \text{Ec. (2.29)}$$

$$m_{23} = \Re \left[r_{pp} r_{sp}^* - r_{ss} r_{ps}^* \right] \quad \text{Ec. (2.30)}$$

$$m_{24} = \Im \left[r_{pp} r_{sp}^* - r_{ss} r_{ps}^* \right] \quad \text{Ec. (2.31)}$$

$$m_{31} = \Re \left[r_{pp} r_{ps}^* + r_{ss} r_{sp}^* \right] \quad \text{Ec. (2.32)}$$

$$m_{32} = \Re \left[r_{pp} r_{ps}^* - r_{ss} r_{sp}^* \right] \quad \text{Ec. (2.33)}$$

$$m_{33} = \Re \left[r_{pp} r_{ss}^* + r_{ps} r_{sp}^* \right] \quad \text{Ec. (2.34)}$$

$$m_{34} = \Im \left[r_{pp} r_{ss}^* - r_{ps} r_{sp}^* \right] \quad \text{Ec. (2.35)}$$

$$m_{41} = -\Im \left[r_{pp} r_{ps}^* + r_{ss} r_{sp}^* \right] \quad \text{Ec. (2.36)}$$

$$m_{42} = -\Im \left[r_{pp} r_{ps}^* - r_{ss} r_{sp}^* \right] \quad \text{Ec. (2.37)}$$

$$m_{43} = -\Im \left[r_{pp} r_{ss}^* + r_{ps} r_{sp}^* \right] \quad \text{Ec. (2.38)}$$

$$m_{44} = \Re \left[r_{pp} r_{ss}^* - r_{ps} r_{sp}^* \right] \quad \text{Ec. (2.39)}$$

2.7 Teoría de la propagación de modos ópticos en la estructura CLNQ

Es esta tesis se considera la teoría para la propagación de la luz en una estructura de cristal líquido nemático quiral (CLNQ) desarrollada por *Oldano y col.* [39-41], en donde proponen una solución analítica a las ecuaciones de Maxwell para obtener los modos ópticos que se propagan en estas estructuras bajo incidencia oblicua. Los CLNQ se caracterizan

por presentar una estructura periódica con una rotación uniforme del tensor dieléctrico alrededor de un eje dado, esta rotación se define por la ecuación

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_m (1 + \delta \cos 2qz) & \varepsilon_m \delta \sin 2qz & 0 \\ \varepsilon_m \delta \sin 2qz & \varepsilon_m (1 - \delta \cos 2qz) & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_3 \end{bmatrix} \quad \text{Ec. (2.40)}$$

donde $\varepsilon_m = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)/2$, $\delta = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)/(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)$ y $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ son los valores principales de la constante dieléctrica. El periodo a lo largo de la dirección z está dado $\Lambda/2 = \pi/q$.

Una muestra de CLNQ se considera que está compuesta por capas anisotrópicas transparentes perpendiculares al eje de la hélice, que se caracterizan por la rotación uniforme del tensor dieléctrico local en torno a un eje principal como se muestra en la Fig. 2.8(a). Cuando una onda plana con vector de onda \mathbf{K}_i incide sobre la muestra y el plano de incidencia coincide con el plano xz , la onda dentro de la estructura CLNQ tiene un vector de onda \mathbf{K} con componentes paralela K_{\parallel} y perpendicular K_{\perp} al eje de la hélice, K_{\perp} coincide con la componente K_x del vector de onda incidente como se muestra en la Fig. 2.8 (b). La componente K_{\perp} está definida por $K_{\perp}/(2\pi/\lambda) = n_i \sin \theta$ donde θ es el ángulo de incidencia y n_i es el índice de refracción del medio incidente. La componente K_{\parallel} se normaliza convenientemente en la forma $k = K_{\parallel}/(4\pi/\Lambda)$. Los modos ópticos que se propagan en la estructura CLNQ se puede representar como una superposición de ondas planas con vectores de onda $\mathbf{K}_l = \mathbf{K} + 2l\mathbf{q}$, donde l es un entero y \mathbf{q} es un vector paralelo al eje de la hélice cuyo módulo se relaciona al valor de giro Λ de la hélice por la relación $q = 2\pi/\Lambda$.

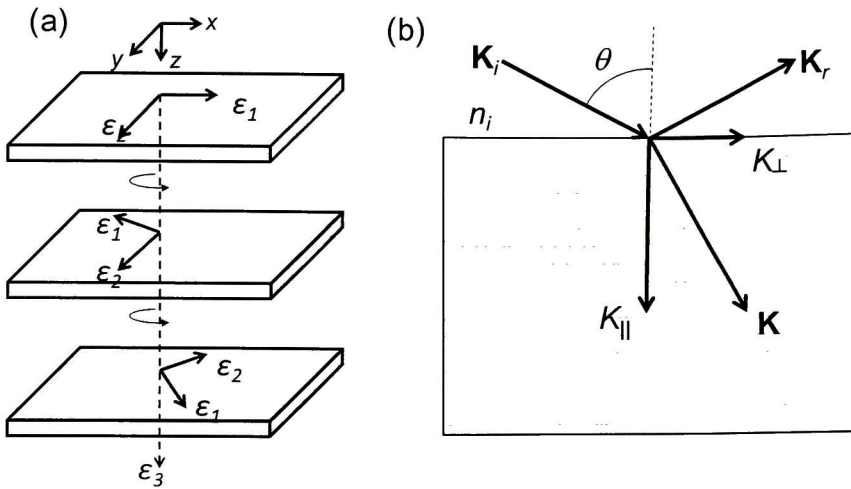


Figura 2.8. (a) Capas anisótropicas que componen la estructura CLNQ con componentes del tensor dieléctrico local ϵ_1 , ϵ_2 y ϵ_3 . (b) Esquema de los vectores de onda para incidencia oblicua en la estructura CLNQ.

La sustitución de esta representación en las ecuaciones de Maxwell lleva a ciertas relaciones de recurrencia para la amplitud de las ondas planas. Estas relaciones de recurrencia representan un conjunto de ecuaciones lineales homogéneas donde las raíces de la ecuación característica determinan las soluciones para k (y por tanto para $K_{||}$). Solo dos soluciones ($k_{1,2}$) son independientes debido a que las ondas que se propagan en la dirección positiva (k_i^+) y negativa (k_i^-) están relacionadas por $k^{\pm}_{1,2} = \pm k_{1,2} + l$. Se encuentran tres tipos generales de soluciones: A) El vector de onda k tiene valor real y las ondas se propagan sin atenuación; B) El vector de onda es complejo $k = k' + ik''$ indicando ondas con longitud de atenuación $\eta = \lambda / (4\pi k'')$ y k' igual a la mitad de un entero ($n/2$) lo que expresa la condición para reflexión de Bragg de orden n ($K_{||}' = 2\pi n / \lambda$); C) Dos raíces de la ecuación característica son conjugadas y la parte real no satisface la condición de Bragg.

Las soluciones de los modos ópticos que se propagan en la estructura CLNQ se pueden determinar a partir de ciertas

aproximaciones. Particularmente, en el límite de longitudes de ondas larga las soluciones son reales y se pueden expresar como [41]

$$\begin{aligned} k_c &= \frac{\Lambda}{2\lambda} \sqrt{\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_3} \sqrt{\varepsilon_3 - n_i^2 \sin^2 \theta}} \\ k_b &= \frac{\Lambda}{2\lambda} \sqrt{\varepsilon_m - n_i^2 \sin^2 \theta} \end{aligned} \quad \text{Ec. (2.41)}$$

que en realidad representa una aproximación de una-onda. Los vectores de onda k_a y k_b en la Ec. (2.41) se pueden identificar, respectivamente, con las ondas linealmente polarizadas p y s , es decir, corresponden a una onda propagándose en un medio uniaxial con componentes ε_m ordinaria y ε_3 extraordinaria. Esta aproximación no puede usarse cerca de una banda de reflexión.

Para describir las propiedades cerca de la banda de reflexión de primer orden se considera una aproximación de dos-ondas en donde se tiene una ecuación característica [41]

$$(x^2 - X_a^2)(x^2 - X_b^2)(x^2 - x_a^2)(x^2 - x_b^2) - c^2 a'^2 (x^2 - X_c^2)(x^2 - x_c^2) = 0 \quad \text{Ec. (2.42)}$$

donde

$$\begin{aligned} x &= k - \frac{1}{2} \\ x_a &= k_a - \frac{1}{2}, X_a = k_a + \frac{1}{2} \\ x_b &= k_b - \frac{1}{2}, X_b = k_b + \frac{1}{2} \\ x_c &= k_c - \frac{1}{2}, X_c = k_c + \frac{1}{2} \end{aligned} \quad \text{Ec. (2.43)}$$

y

$$\begin{aligned} a' &= \frac{1}{2} \frac{2\varepsilon_3 - n_i^2 \sin^2 \theta}{\sqrt{\varepsilon_3} \sqrt{\varepsilon_3 - n_i^2 \sin^2 \theta}} \\ c &= \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \Lambda^2}{8\lambda^2 \sqrt{\varepsilon_3}} \sqrt{\varepsilon_3 - n_i^2 \sin^2 \theta} \\ k_c &= \sqrt{\frac{(k_a^2 + k_b^2) \varepsilon_3 - k_b^2 n_i^2 \sin^2 \theta}{2\varepsilon_3 - n_i^2 \sin^2 \theta}} \end{aligned} \quad \text{Ec. (2.44)}$$

Las raíces de la ecuación característica corresponden a las amplitudes de los modos ópticos que se propagan en la estructura CLNQ.

2.8 Actividad óptica: birrefringencia y dicroísmo circular

Se dice que un material es quiral cuando no puede superponerse con su imagen espejo. La actividad óptica es un fenómeno observado en materiales quirales bajo luz polarizada, en donde una de las componentes circularmente polarizadas del haz incidente se acopla selectivamente con el material. Se dice que un material es ópticamente activo si muestra birrefringencia y dicroísmo circular.

La birrefringencia circular describe el fenómeno en el cual rota la dirección de polarización de un haz polarizado linealmente conforme viaja a través de un medio. La birrefringencia circular ocurre por la diferencia entre los índices de refracción para las polarizaciones circular derecha (n_{cd}) e izquierda (n_{ci}). La birrefringencia circular proviene intrínsecamente de un ordenamiento de las moléculas en una hélice.

En un material que muestra dicroísmo circular existe una diferencia en la absorción para luz con polarización circular derecha e izquierda, por lo tanto, una onda electromagnética con polarización lineal viajando a través de un material circular dicroico emergerá con polarización elíptica.

Capítulo 3. Objetivos

3.1 Objetivos generales

- ❖ *Determinar las propiedades de polarización y estructura de la cutícula del escarabajo Cotinis Mutabilis.*
- ❖ *Obtener sistemas estructurados basados en nanocristales de quitina ó celulosa y determinar las propiedades de polarización de luz.*

3.2 Objetivos específicos

- ❖ *Determinar las propiedades de polarización de la cutícula del escarabajo Cotinis mutabilis mediante elipsometría de matriz de Mueller.*
- ❖ *Determinar la estructura de la matriz de Mueller del C. mutabilis investigando relaciones de simetría fundamentales entre sus elementos.*
- ❖ *Identificar el origen de las características en los espectros ópticos y su relación con propiedades fundamentales de sistemas quirales.*
- ❖ *Modelar la respuesta de polarización de la matriz de Mueller de la cutícula del C. mutabilis.*
- ❖ *Determinar la estructura responsable de los fenómenos de polarización y color inducidos estructuralmente.*
- ❖ *Obtener suspensiones de nanocristales de celulosa con ordenamiento nemático quiral.*
- ❖ *Determinar los parámetros de depósito para obtener películas de NCC con ordenamiento helicoidal.*
- ❖ *Determinar las propiedades de polarización de películas quirales de NCC mediante elipsometría de MM.*
- ❖ *Identificar la estructura de las películas de NCC.*

- ❖ *Obtener suspensiones de nanocristales de quitina con ordenamiento nemático.*
- ❖ *Determinar los parámetros de depósito para obtener películas nanoestructuradas de quitina.*
- ❖ *Determinar la anisotropía óptica de películas de NCCh.*

Capítulo 4. Procedimiento experimental

4.1 Materiales

En la Tabla 4.1 se muestran los materiales que se emplearon en los experimentos realizados en esta tesis, proveedor, fórmula química y grado de pureza.

Tabla 4.1. Lista de materiales empleados durante el desarrollo de los experimentos. Nombre del material, fórmula química, proveedor y grado de pureza.

Material	Fórmula	Proveedor	Pureza
Quitina grado purificado	$(C_8H_{13}NO_5)_n$	Sigma-Aldrich	85-95% acetilación
Quitina grado práctico	$(C_8H_{13}NO_5)_n$	Sigma-Aldrich	
Papel filtro	$(C_6H_{10}O_5)_n$	Wathman	
Etanol	C_2H_5O	JT Baker	>99 %
Acetona	C_3H_6O	JT Baker	>99 %
Peróxido de hidrógeno	H_2O_2	Sigma-aldrich	30 %
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	JT Baker	98 %
Ácido clorhídrico	HCl	Sigma-aldrich	38 %
Hidróxido de potasio	KOH	JT Baker	87 %

4.2 Muestras del escarabajo *C. mutabilis*

El escarabajo *C. mutabilis* es una especie que se encuentra distribuida en todo el territorio mexicano y parte del suroeste de Estados Unidos de América [42]. Esta especie se encuentra clasificada en el Orden: *Coleoptera*. Superfamilia: *Scarabaeoidea* (Latreille, 1802). Familia: *Scarabaeidae* (Latreille, 1802, Bladhorningar). Subfamilia: *Cetoniinae* (Leach, 1815, Flower chafers, Guldbaggar). Género: *Cotinis mutabilis*. En México esta especie se conoce popularmente como *mayate*. Los especímenes estudiados en este trabajo fueron colectados en las instalaciones del Cinvestav-Querétaro así como en la comunidad de San Miguelito, Qro. Se consiguieron escarabajos con diferentes coloraciones.

La caracterización óptica y estructural del *C. mutabilis* se realizó en la región abdominal (segmentos), debido a que en esta zona el exoesqueleto muestra un color brillante de apariencia metálica, además esta es la zona más plana de la cutícula. Las muestras se prepararon de acuerdo a las diferentes técnicas empleadas en la caracterización como se detalla a continuación. En todos los casos se realizó la limpieza de la cutícula con etanol ó acetona.

4.2.1 Caracterización estructural

La caracterización estructural de la cutícula de los escarabajos se realizó mediante las técnicas de microscopia electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) con microscopio acoplado, microscopia de fuerza atómica (AFM) y difracción de rayos X (XRD).

Para el estudio de la microestructura de la sección transversal de la cutícula se utilizó el microscopio electrónico de barrido LEO 1550 durante una estancia de investigación en la Universidad de Linköping, Suecia. Las condiciones de trabajo fueron a bajo voltaje (3-6 kV) y distancias de trabajo entre 2.9 y 4 mm, lo anterior con el objetivo de no modificar la microestructura de la muestra mientras se tomaron las micrografías. Se realizaron cortes de la sección transversal de los segmentos con una navaja tipo bisturí y con ayuda de unas pinzas para sujetar la muestra. Las muestras se pegaron en cinta conductora de cobre doble cara y se recubrieron con una película delgada de platino de aproximadamente 2 nm para obtener una superficie conductora. La superficie de las muestras se caracterizó mediante AFM utilizando el microscopio Nanoscope IV Dimension 3100 Bruker.

La caracterización de la estructura cristalina se realizó con ayuda del difractómetro Rigaku Dmax2100. Los difractogramas se midieron en el intervalo de 5 a 60° con paso de 0.02°. El equipo opera con una línea de cobre Cu ($\lambda_{Cu}=0.15406$ nm). Las muestras se prepararon cortando toda la

región de los segmentos los cuales se pegaron sobre un substrato de vidrio con cinta doble cara intentado obtener una superficie lo mas plana posible. El tamaño de cristalito L se calculó a partir de la ecuación de Scherrer,

$$L = \frac{0.9\lambda_{Cu}}{B \cos \theta} \quad \text{Ec. (4.1)}$$

donde λ_{Cu} es la longitud de onda de los rayos X, θ es el ángulo de difracción y B es el ancho medio del pico a la mitad de la intensidad máxima.

Para identificar la composición química de la cutícula, se utilizó el equipo de FTIR Spectrum GX marca Perkin Elmer. Con ayuda de un microscopio acoplado se localizaron las zonas donde se tomaron los espectros de reflectancia especular a incidencia cercana a la normal en el intervalo espectral de 700-4000 cm^{-1} . La resolución espectral fue de 1 cm^{-1} para estas mediciones.

4.2.2 Caracterización óptica

La caracterización óptica de la cutícula se realizó con un elipsómetro de compensador rotante dual de la compañía J. A. Woollam Co., Inc. Se midió la matriz de Mueller bajo ángulos de incidencia entre 20° y 75° con pasos de 5° en el intervalo espectral de 245-1000 nm con una resolución espectral de 1 nm. Se utilizaron lentes focalizadoras para el haz incidente y colectado, con esto se logró un área de medición menor a 100 μm de diámetro. La adquisición de los datos y el cálculo de las matrices de Mueller simuladas se realizaron a través del software CompleteEaseTM de la misma compañía.

En el arreglo experimental del elipsómetro utilizado las componentes ortogonales p y s corresponden a los ejes de coordenadas x y y , respectivamente, como se muestra en la Fig. 4.1. El ángulo de rotación, denotado por ϕ , es igual a 0 y 180° sobre el eje x .

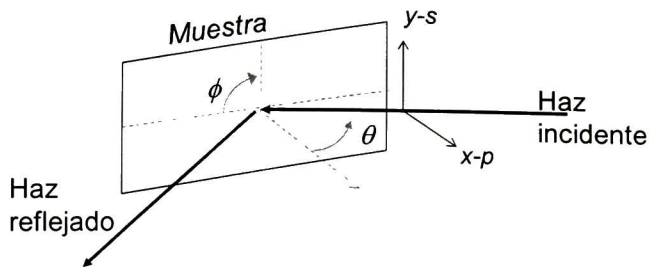


Figura 4.1. Configuración de la muestra y plano de incidencia en el elipsómetro.

Las muestras se cortaron con dimensiones de aprox. $2 \times 2 \text{ mm}^2$ de las zonas más planas posibles de los segmentos y se pegaron sobre un substrato de vidrio con cinta doble cara. Los bordes del substrato de vidrio funcionaron como guía para rotar la muestra de manera manual y realizar mediciones a $\phi=0, 90$ y 180° . En $\phi=0^\circ$ el plano de incidencia es paralelo a lado longitudinal de los segmentos.

4.2.3 Arreglo experimental del elipsómetro

Las mediciones de las matrices de Mueller mostradas en todas las secciones de resultados de esta tesis se midieron con un elipsómetro de compensador rotante dual. Este sistema muestra una configuración $PC_{1r}SC_{2r}A$ de los elementos ópticos, donde los compensadores (C_{1r} y C_{2r}) rotan de manera acoplada y la muestra S se halla entre el polarizador P y analizador A los cuales están colocados en los brazos para la generación y detección de la polarización del instrumento, respectivamente. En esta configuración, el primer compensador modula la polarización de la luz incidente. Los compensadores rotan continuamente a razones entre la frecuencia de $5:n$ donde $n=1, 2, \dots, 4$. La razón $5:3$ se usa comúnmente en donde la frecuencia del primer compensador es $\omega_{1C}=5\omega_B$ y la del segundo compensador es $\omega_{2C}=3\omega_B$, ω_B es la frecuencia de rotación en el equipo. Bajo estas condiciones la señal detectada es

$$I(t) = I_0 \left[1 + \sum_{n=1}^{16} [\alpha_{2n} \cos 2n\omega_B t + \beta_{2n} \sin 2n\omega_B t] \right] \quad \text{Ec. (4.2)}$$

Donde $(\alpha_{2n}, \beta_{2n})$ y $n=1$ son los coeficientes de Fourier ac. Adicionalmente, hay un coeficiente de a_0 el cual se usa para la normalización. A partir de los 33 coeficientes obtenidos experimentalmente se obtiene la matriz de Mueller [37].

4.3 Muestras biomiméticas

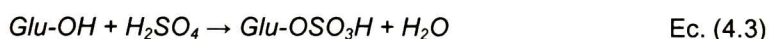
4.3.1 Películas quirales basadas en celulosa

4.3.1.1 Preparación de suspensiones de NCC

Las suspensiones de nanocristales de celulosa (NCC) se prepararon mediante hidrólisis ácida de acuerdo con el procedimiento reportado por el grupo de investigación del *Prof. MacLachlan* [16].

Para la preparación de las suspensiones de NCC utilizadas en este trabajo se modificaron las condiciones de procesamiento reportadas en [16]. Como fuente de celulosa se utilizó papel filtro Wathman molido y la razón de solución ácida/papel filtro fue de 20 ml/1 g. También se varió el tiempo y temperatura de hidrólisis. En esta tesis se presentan datos de la caracterización de películas preparadas a partir de las suspensiones con condiciones de procesamiento de 45 minutos de hidrólisis a 47 y 55 °C.

La reacción de hidrólisis se llevó a cabo con una solución de ácido sulfúrico al 64% en peso. En esta reacción se disuelven las regiones de celulosa amorfa quedando las regiones cristalinas presentes de manera natural en la materia prima, los grupos -OH en la superficie de los NCC reaccionan con el ácido sulfúrico quedando como:



donde *Glu-* representa el anillo glucosídico de la celulosa. De esta forma, los NCC presentan una densidad de carga negativa que resulta en una suspensión coloidal estable.

Una vez que transcurre el tiempo de reacción deseado, ésta se detiene agregando agua desionizada fría ~4 °C, entre 10 y 15 veces el volumen de la reacción inicial. Para la obtención de las suspensiones de NCC, después de la reacción de hidrólisis se eliminan los residuos de la reacción junto con el exceso de ácido mediante lavados con agua desionizada asistidos con ciclos de decantación y centrifugación. Se realizaron entre 2 y 3 ciclos de lavado hasta elevar el pH de la suspensión a alrededor de 2. Después del lavado, los NCC se obtienen en forma de una pasta blanca que se coloca en una membrana para diálisis y se dializa en agua desionizada durante 2 o 3 días hasta que incremente el pH a aproximadamente 7. En la Fig. 4.3 se muestra un diagrama del procedimiento para la preparación de los NCC.

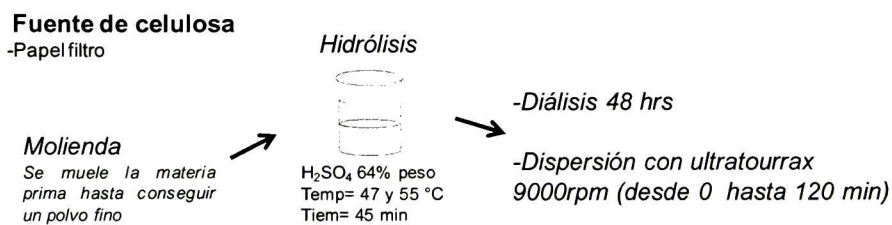


Figura 4.2. Diagrama de la preparación de suspensiones de NCC.

Para mejor la dispersión de los NCC en las suspensiones, se utilizó el equipo ultratourrax. Básicamente consiste en una punta, con un diseño tipo estrella, que gira a altas revoluciones. A la suspensión con condiciones de procesamiento de 45 minutos de hidrólisis a separar unidades del valor 55 °C se le aplicó un tratamiento de dispersión de 15 min a 9000 rpm. La suspensión con 45 minutos de hidrólisis a 47 °C se dividió en alícuotas de 10 ml y se les aplicó el tratamiento de dispersión durante tiempos de 10, 20, 30, 60 y 120 min a 9000 rpm. Las concentraciones de las suspensiones 45 minutos de hidrólisis a 47 y 55 °C fueron de 6.95 y 6.25% en peso, respectivamente, ambas se ajustaron a un pH 3.

4.3.1.2 Preparación de películas de NCC por evaporación

Se prepararon películas de NCC mediante la evaporación del agua presente en las suspensiones. La evaporación se llevó a cabo bajo condiciones de temperatura-humedad ambientales y en un lugar donde la muestra no fuera perturbada por corrientes de aire.

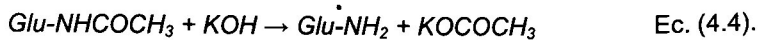
Se prepararon películas de diferentes espesores a partir de la suspensión con 45 minutos de hidrólisis a 55 °C. Se emplearon cajas de Petri de vidrio y plástico de 5 cm de diámetro y se utilizaron volúmenes de suspensión entre 4 y 10 ml. Para las películas preparadas a partir de las suspensiones de 45 minutos de hidrólisis a 47 °C con diferentes tiempos de dispersión, se emplearon cajas de Petri de plástico con diámetro de 3 cm y se utilizaron 2 ml de suspensión.

4.3.2 Películas nanoestructuradas basadas en quitina

4.3.2.1 Preparación de suspensiones de NCCh

Se prepararon suspensiones de nanocristales de quitina (NCCh) de acuerdo al procedimiento reportado en la literatura [20]. Como materia prima se utilizó quitina Sigma-Aldrich (grado práctico) de caparazones de cangrejo. El procedimiento para la preparación de NCCh consiste en la purificación/desacetilación e hidrólisis ácida de la fuente de quitina. La quitina grado además contiene otros materiales como proteínas, grasas y minerales que se encuentran presentes de manera natural en los caparazones de los crustáceos. Por este motivo, el primer paso para la preparación de las suspensiones de NCCh es la purificación de la quitina.

Para la purificación de la materia prima se empleó una solución alcalina de hidróxido de potasio (KOH) al 20% en peso a ebullición durante 4 a 6 horas en una proporción de 1 g de quitina por 20 ml de la solución alcalina. Con este tratamiento se remueve la mayoría de los materiales no deseados en la materia prima. Además de la purificación, este tratamiento ocasiona una desacetilación parcial de la quitina a través de la reacción



Después de la reacción, la solución se llevó a pH neutro mediante el lavado con agua destilada con ayuda de ciclos de decantación y centrifugación. Al material resultante, quitina principalmente, se le realizó la hidrólisis ácida.

La hidrólisis ácida de la quitina se llevó a cabo con una solución de HCl con concentración 3N a 100 °C durante 5 a 18 horas en una proporción de 20 ml/1 g. Media hora antes de concluir el tiempo de hidrólisis se agregó peróxido de hidrogeno al 30% en peso (1 ml por cada gramo de quitina) para el blanqueamiento de los NCCh. El peróxido de hidrógeno es un fuerte oxidante que elimina cualquier pigmento que exista las suspensiones de NCCh. Transcurrido el tiempo de hidrólisis la reacción se detiene diluyéndola con agua desionizada a ~4 °C, la proporción es de 10 veces el volumen inicial de la reacción. Durante la hidrólisis ácida se disuelven las regiones de quitina amorfa que se encuentran presentes de manera natural en la materia prima. Por último, se remueve el exceso de HCl por medio de 2 o 3 lavados asistidos con centrifugación a 8000 rpm durante 15 min. En este punto se tiene una pasta blanca constituida por los NCCh con un pH 2. Para neutralizar los NCCh se dializaron en agua desionizada durante 2 o 3 días. En la Fig. 4.3 se muestra un diagrama de la preparación de las suspensiones de NCCh.

Fuente de quitina:

-Quitina de caparazón de cangrejo

Desacetilación



KOH 5% peso
100 °C / 4-6 hrs



Hidrólisis ácida



HCl 3N
100 °C / 5-18 hrs
+
H₂O₂ (30%)
30 min



Diálisis 48 hrs
Sonicación (15, 30, 60 min)

Figura 4.3. Diagrama de la preparación de suspensiones de NCCh.

En esta tesis se muestran resultados de las películas preparadas a partir de suspensiones de NCCh con condiciones de procesamiento de: 4 hrs desacetilación y 5 hrs hidrólisis (NCCh 4-5 hrs), 6 hrs desacetilación y 18 hrs hidrólisis (NCCh 6-18 hrs). El pH de las suspensiones se ajustó a 3.

4.3.2.2 Preparación de películas por inmersión-remoción

Se prepararon películas por la técnica de inmersión-remoción a partir de las suspensiones de NCCh. Se utilizó un equipo hecho en casa con el cual se puede variar la velocidad de retiro entre 5 y 30 cm/min. Las películas se depositaron sobre sustratos de vidrio, cuarzo y zafiro.

En esta tesis se muestran resultados de la caracterización de las películas depositadas a la velocidad de retiro de 30 cm/min a partir de las suspensiones de NCCh mencionadas previamente.

4.3.3 Caracterización estructural

La caracterización estructural de las películas quirales de NCC y nanoestructuradas de NCCh se realizó a través de las técnicas SEM, FTIR, AFM y XRD.

4.3.3.1 Microscopía electrónica de barrido y de fuerza atómica

La microestructura de la sección transversal de las películas de NCC y NCCh se caracterizó mediante SEM y la superficie de las películas por AFM.

El estudio de sección transversal de las películas se realizó con el microscopio electrónico de barrido JXA-8530F. Se trabajó a bajo voltaje (3-6 kV) para no dañar la microestructura de las muestras. La preparación de las muestras para SEM se realizó sumergiendo las películas en nitrógeno líquido durante 5 minutos y después se fracturó en pedazos pequeños de pocos milímetros los cuales se montaron sobre cinta de grafito doble cara y se recubrieron con oro ó grafito (~2 nm). Se

exploraron otros métodos de preparación de las muestras siendo el ya descrito el más adecuado para estas películas.

La topografía de la superficie de las películas de NCCh se observó con el microscopio Nanoscope IV Dimension 3100 Bruker. Las mediciones se realizaron en modo tapping (intermitente) para no dañar la superficie por el arrastre de la punta. El procedimiento para las mediciones consistió en pegar un pedazo de película sobre una placa y se realizaron las mediciones directamente sobre la superficie de la muestra sin recubrimiento. Las imágenes obtenidas fueron adquiridas y procesadas con el software Gwydion. El procesamiento de las imágenes consistió en asignar una escala de color negro-dorado a la micrografía, donde el dorado corresponde a las zonas más altas en la imagen.

4.3.3.2 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier

La caracterización por espectroscopia de infrarrojo de la materia prima y de las películas de NCCh y NCC se realizó con el equipo Spectrum GX (Perkin Elmer) en el intervalo espectral de 4000-700 cm^{-1} .

Las muestras en polvo (NCC, NCCh, materias primas) se midieron en modo de transmisión. Los polvos se prepararon en forma de pastillas con bromuro de potasio (KBr). Por otro lado, las películas nanoestructuradas de NCCh se caracterizaron en modo de transmisión a incidencia normal con luz linealmente polarizada. Los espectros se tomaron en la dirección paralela y perpendicular a la dirección de retiro.

4.3.3.3 Difracción de rayos x

La estructura cristalina de las materias primas y de las películas de NCCh y NCC se estudio por difracción de rayos X. Las mediciones se realizaron con el difractómetro Rigaku Dmax2100 en el intervalo de 5 a 60° con pasos de 0.02°, debido a que los principales picos de difracciones para ambos materiales se presentan en este intervalo.

Del análisis de los difractogramas se identificaron los polimorfos a los que corresponde cada uno de los polímeros. Se utilizó la ecuación de Scherrer Ec. (4.1) para determinar el tamaño de los NCCh y NCC en la dirección perpendicular al eje de los cristalitos (diámetro).

4.3.4 Caracterización óptica

La caracterización óptica de las películas de NCC se realizó por elipsometría espectroscópica de matriz de Mueller en los modos de transmisión y de reflexión con el elipsómetro de compensador rotante dual de la compañía J. A. Woollam Co., Inc. Las matrices de Mueller en el modo de reflexión se midieron variando el ángulo de incidencia θ entre 20 y 75° con pasos de 5° en el intervalo espectral de 245 a 1000 nm y las matrices de Mueller en el modo de transmisión se midieron bajo incidencia normal variando el ángulo acimutal ϕ de la muestra entre 0 y 360° con pasos de 10°.

Las películas de NCC también se caracterizaron por transmitancia a incidencia normal en el intervalo espectral UV-visible con sistema metrológico para películas delgadas FilmTek 3000 (SCI, Inc.) usando luz no polarizada.

Las películas nanoestructuradas de NCCh se estudiaron por elipsometría de matriz de Mueller en modo de transmisión bajo incidencia normal. Las matrices de Mueller se midieron en el intervalo espectral de 245 a 1000 nm rotando el ángulo acimutal ϕ entre 0 y 360° con pasos de 10°.

Capítulo 5. Resultados y discusión I: Sistemas quirales naturales (*C. mutabilis*)

El escarabajo *Cotinis mutabilis* (Gory y Percheron 1833) se caracteriza por presentar una superficie ventral brillante (segmentos, patas y torax) y una dorsal opaca y aterciopelada. Las fotografías de los especímenes analizados se tomaron colocando filtros de polarización circular izquierda y derecha (lentes de cine 3D) entre la cámara y el espécimen. En las Figs. 5.1(a) y 5.1(b) se observa claramente que la cutícula refleja selectivamente luz con polarización tipo-izquierda. Le llamaremos tipo-izquierda porque como observaremos en secciones posteriores la luz reflejada por la cutícula del *C. mutabilis* no es completamente circular y depende del ángulo de visión.

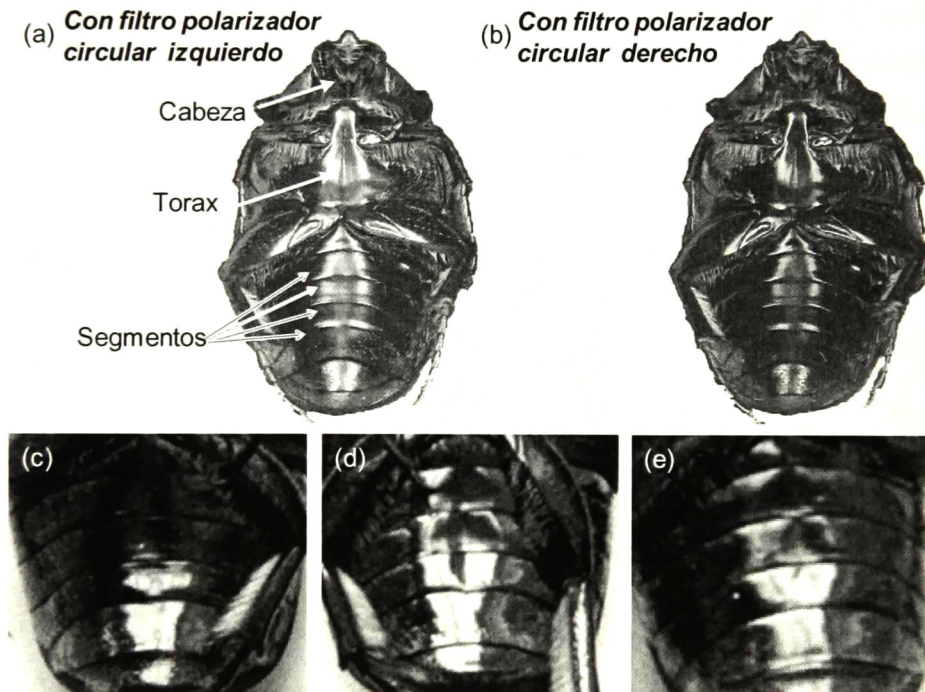


Figura 5.1. Fotografías de la superficie ventral del *C. mutabilis* tomadas colocando filtros de polarización circular (a)-izquierda y (b)-derecha entre la cámara y el escarabajo. (c-e) Fotografías tomadas bajo luz no polarizada de la

región abdominal de los especímenes verde, amarillo y rojo analizados en esta tesis, respectivamente

Para el estudio de las propiedades estructurales y de polarización se consideró la región de los segmentos (por ser la más plana) de tres especímenes con coloraciones visiblemente diferentes. En las Figs. 5.1(c), 5.1(d) y 5.1(e) se muestran las fotografías tomadas bajo luz no polarizada de los especímenes verde, amarillo y rojo, respectivamente.

5.1 Caracterización estructural

5.1.1 Microestructura de la sección transversal de la cutícula

El exoesqueleto de los escarabajos, y de los artrópodos en general, está compuesto por varias capas (epicutícula, exocutícula, endocutícula, lámina basal, etc.), en esta tesis es de interés el estudio de las capas más externas debido a que en éstas se llevan a cabo los fenómenos de polarización en la mayoría de las especies de escarabajos reportadas.

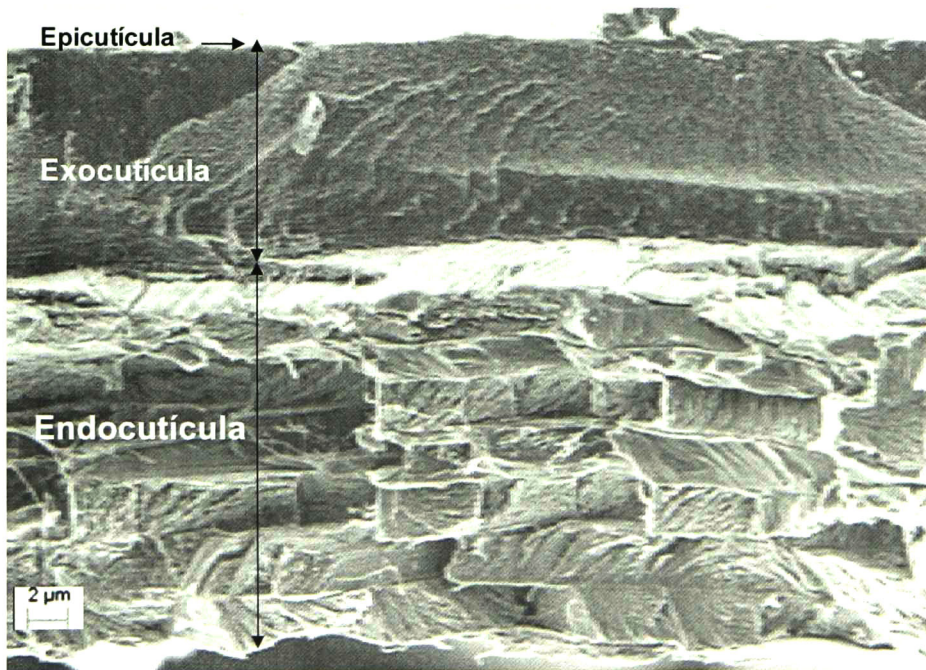


Figura 5.2. Micrografía de SEM de la sección transversal de la cutícula del *C. mutabilis*.

La cutícula está compuesta por tres capas principales: la epicutícula (*Epic*), la exocutícula (*Exo*) y la endocutícula. La epicutícula es la capa más externa y en contacto con el ambiente. El espesor de la cutícula y las capas que la constituyen es diferente en cada espécimen, pero en todos los especímenes analizados la epicutícula es la capa más delgada con espesor menor a 100 nm; hacia el interior se encuentra la exocutícula con espesores entre 8 y 20 μm y por último la endocutícula con espesores de varias decenas de micras. En la Fig. 5.2 se muestra una micrografía de SEM de la sección transversal de la cutícula del espécimen rojo del *C. mutabilis* mostrado en la Fig. 5.1(e). A la escala de aumentos de esta imagen la epicutícula es prácticamente imperceptible debido a su espesor pequeño. La exocutícula y la porción de endocutícula mostrada tienen espesores de 9 y 21 μm , respectivamente. Se observa que la endocutícula muestra una estructura de multicapas con espesores entre 2 y 3 μm . Las capas que forman la endocutícula están constituidas por nanocristales de quitina alineados en una dirección preferencial en cada capa. En las micrografías de la Fig. 5.3 se observa que el sistema multicapas total se encuentra dispuesto en un arreglo pseudo-ortogonal.

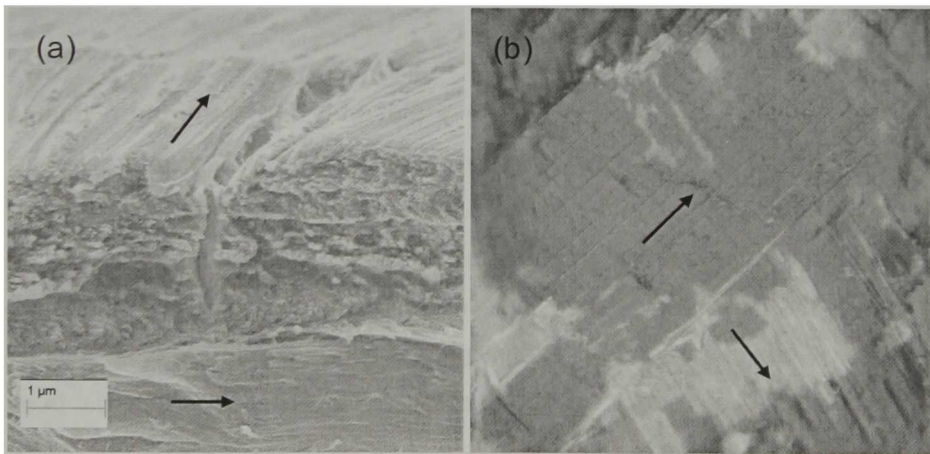


Figura 5.3. Micrografías de la endocutícula. (a) Sección transversal y (b) superficie.

De igual forma que la endocutícula, la exocutícula está formada por multicapas. En la Fig. 5.4(a) se muestra una micrografía de la sección transversal de la exocutícula del espécimen verde, se diferencian dos regiones multicapas de diferente espesor que llamaremos como exocutícula interna (*Exo-i*) y exocutícula externa (*Exo-e*). Las capas de la *Exo-i* son de mayor espesor y se encuentran asentadas sobre la endocutícula, el espesor total de esta la *Exo-i* es alrededor de 4.5 μm . La *Exo-e* está compuesta por capas más delgadas y se encuentra entre la *Epic* y la *Exo-i*, el espesor total de la *Exo-e* es alrededor de 9.5 μm .

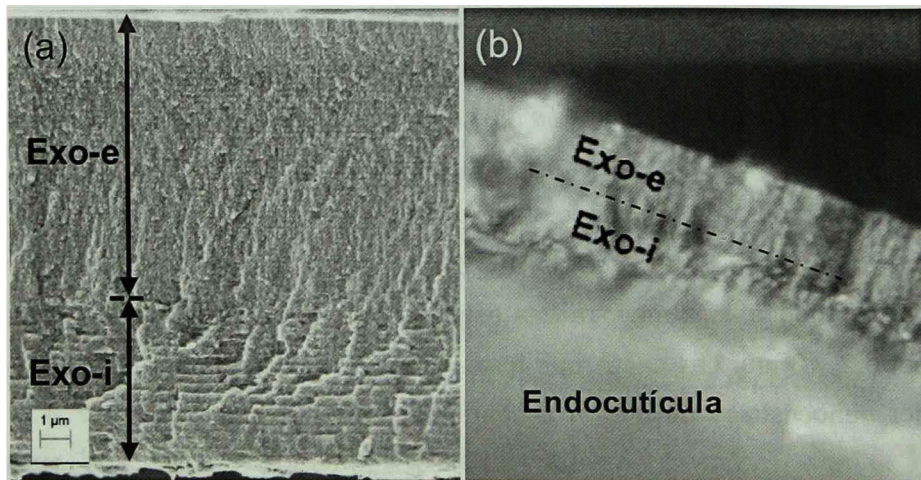


Figura 5.4. Sección transversal de la cutícula del espécimen verde. (a) y (b) Micrografías de SEM y óptica de las exocutículas interna *Exo-i* y externa *Exo-e*, respectivamente.

A finales de los 60's, Neville y Caveney [10] reportaron que la exocutícula de las especies *Potosia spesiosissima* y *Lamaptera jamesi* parece estar compuesta de una capa externa transparente con birrefringencia anómala y un capa interna isotrópica esclerotizada (endurecida y oscurecida por efecto de la melanina) de café amarillento. Ambas especies reflejan luz con polarización circular izquierda. Los autores concluyen que la cutícula externa es la responsable de tales inusuales propiedades ópticas. Partiendo de esta base, en la Fig. 5.4(b) se muestra una imagen de microscopía óptica de la sección transversal

de la cutícula del *C. mutabilis*. En la imagen se distinguen una región externa de color amarillento y otra interna de color café oscuro, por los espesores de las capas puede decirse que corresponden a la *Exo-e* y *Exo-i*. Análogamente a los resultados en *P. spesiosissima* y *L. jamesi* podemos presuponer que las propiedades de polarización observadas en la cutícula del *C. mutabilis* se originan en la exocutícula externa.

Tomando en cuenta lo anterior, ahora nos enfocaremos en el análisis de la microestructura de la exocutícula externa. En la Fig. 5.5(a) se muestra una micrografía de la sección transversal de la cutícula del espécimen verde a aumentos >100 kX. A estos aumentos la epicutícula aparece como una capa superficial con espesor <100 nm. Por otro lado, la *Ex-e* está constituida por capas con espesores menores a 200 nm. La estructura de Bouligand es periódica bajo un rotación de 180° , es decir, se espera que cada capa de la Fig. 5.5, señalada por las líneas punteadas, corresponde a medio giro ($\Lambda/2$). Es decir, dos capas comprenden una rotación de 360° de los nanocrisales de quitina envueltos por proteínas que componen la exocutícula del *C. mutabilis*. De igual manera, los arcos que se observan en la micrografía de la Fig. 5.5(b) corresponden a $\Lambda/2$, estos arcos han sido previamente reportados para estructuras helicoidales [9] bajo un corte oblicuo a un ángulo aproximado de 45° .

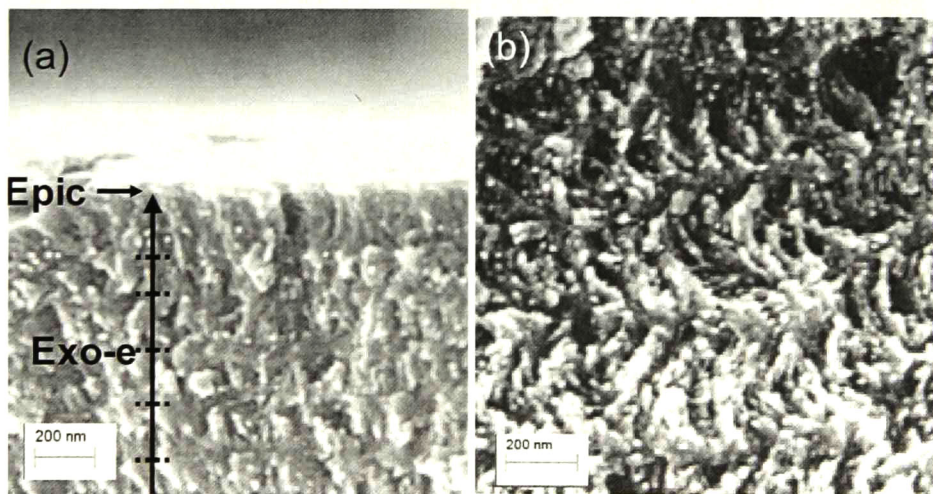


Figura 5.5. Micrografías de SEM de la sección transversal de la cutícula. (a) Epicutícula y multicapas observadas en la Exo-e. (b) Arcos observados en un corte oblicuo a 45° de la Exo-e.

5.1.2 Color y topografía de la superficie de las muestras

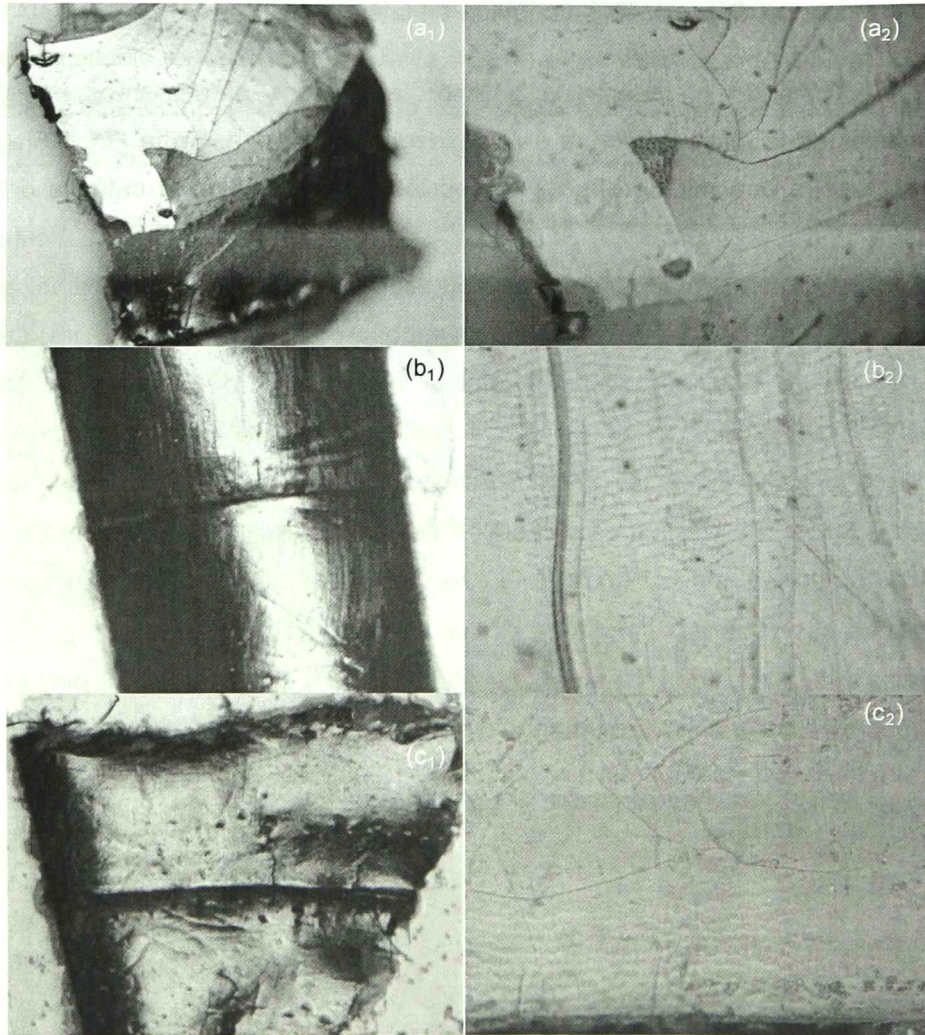


Figura 5.6. Micrografías ópticas de la cutícula tomadas a 5X y 50X a tres especímenes: (a₁) y (a₂) Amarillo, (b₁) y (b₂) verde y (c₁) y (c₂) rojo.

La topografía en la superficie de la cutícula de los tres especímenes estudiados en esta tesis se analizó mediante las técnicas de microscopía óptica y de fuerza atómica. El microscopio óptico resultó una

herramienta valiosa al momento de valorar la calidad de la superficie a una escala micro. Las micrografías ópticas se tomaron bajo luz no polarizada a incidencia cercana a la normal a 5 y 50 aumentos. Las imágenes de las Figs. 5.6(a₁), (b₁) y (c₁) nos permiten apreciar el color brillante de las tres cutículas, también podemos observar que la superficie de las cutículas no es completamente plana. Además, nos permiten ver algunas fracturas ocasionadas probablemente al momento de preparar las muestras. Por otro lado, las micrografías tomadas a 50X revelan mas detalles de la microestructura de la superficie de la cutícula. Se observa una topografía tipo mosaico con polígonos de entre 5 y 7 lados distribuidos en toda la cutícula. En general todos los polígonos de una misma muestra presentan color similar con ligeras desviaciones, en algún momento esto pudiera indicar una distribución uniforme en las propiedades de reflexión de las cutículas. La interpretación de estas micrografías es solo cualitativa.

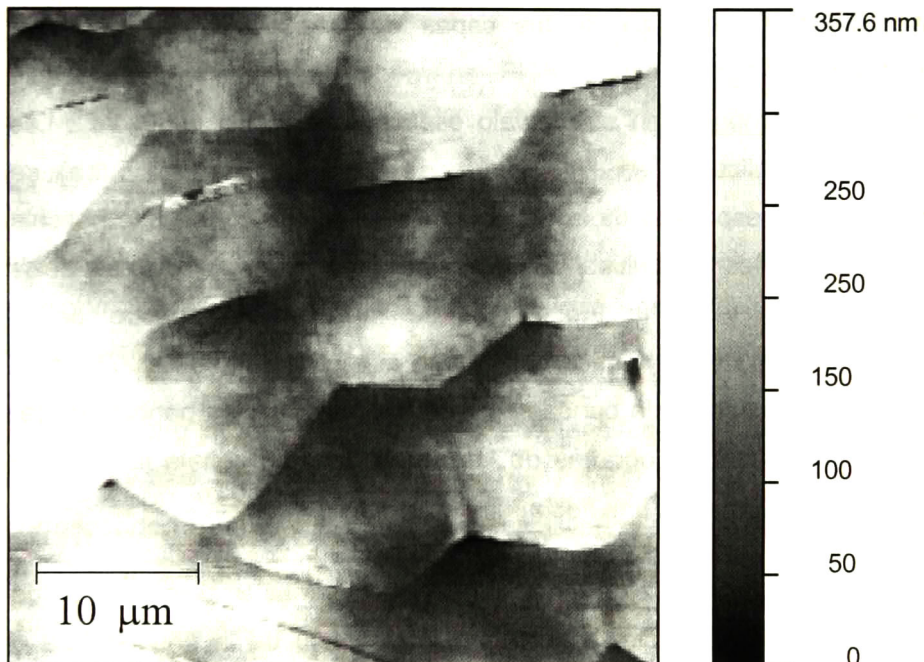


Figura 5.7. Micrografías de AFM de la superficie de la epicutícula.

La caracterización de la estructura tipo mosaico se amplió con el análisis de microscopia de fuerza atómica. En la micrografía de la Fig. 5.7 se observa que los polígonos presentes en la microestructura de la cutícula miden alrededor de 15 μm de diámetro y son en su mayoría hexagonales.

5.1.2.1 Composición química de la cutícula del *C. mutabilis*

A simple vista, las capas que forman la cutícula del *C. mutabilis* presentan diferencias en su apariencia física. Las capas más externas, epicutícula y exocutícula, se muestran rígidas y con color. La endocutícula por otro lado es suave y blanquecina o gris. Es sabido que el exoesqueleto de los insectos está constituido principalmente por quitina, aunque también existen otros materiales como proteínas, melanina, lípidos y otros [1].

Se utilizó la técnica de espectroscopia de infrarrojo para determinar la composición química de las capas de la cutícula. Se realizaron mediciones de microscopia FTIR en modo de reflexión a incidencia cercana a la normal en el intervalo espectral de 800 a 4000 cm^{-1} . Las muestras analizadas se limpiaron con etanol. En la Fig. 5.8(a) se muestran los espectros de la endocutícula (línea azul) y de una película de nanocristales de quitina obtenidos para el desarrollo de esta tesis (línea negra) y en la Fig. 5.8(b) se muestra el espectro de la epi/exocutícula. No se grafica el intervalo espectral de 1900 a 2750 cm^{-1} debido a la ausencia de bandas en este intervalo. En los paneles (c)-(e) se presentan las micrografías de las muestras y se señala la zona de medición (10 μm^2) con una flecha.

Dado que el haz de infrarrojo penetra apenas unas micras es de esperar que los espectros contengan información de la endocutícula o epi/exocutícula, dependiendo el lado que se incida. En el espectro se identifican la región de los grupos $-\text{OH}$ y las amidas I y II, característicos de la molécula de la quitina. El resultado anterior indica que la

endocutícula está compuesta principalmente por quitina. En esta sección solo se desea señalar la presencia de quitina en la cutícula del *C. mutabilis*, en el siguiente capítulo se realiza un análisis más detallado de los espectros de infrarrojo de nanocristales de quitina.

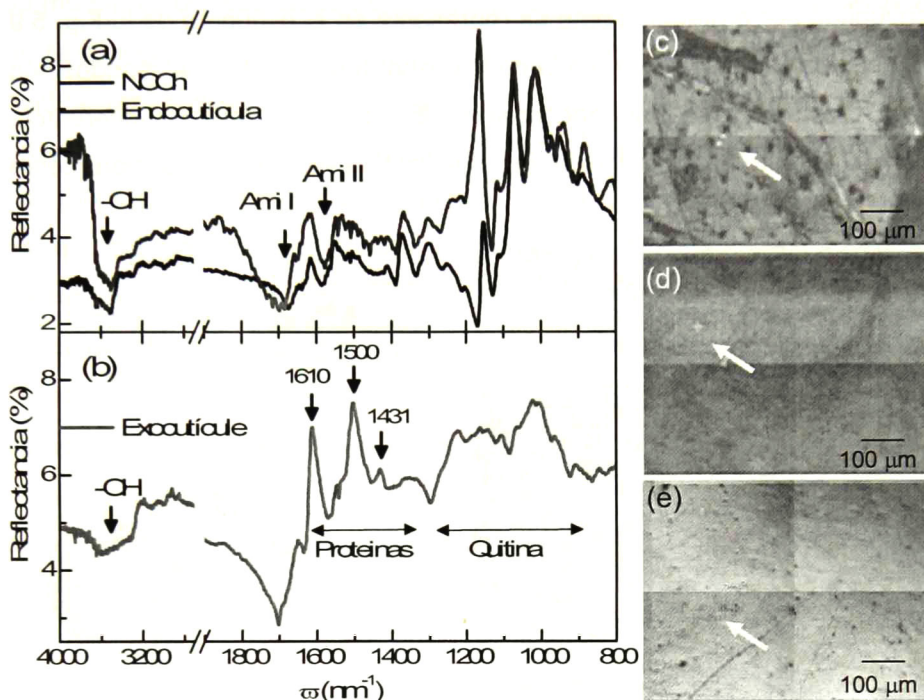


Figura 5.8. Espectros de microscopía de FTIR en modo de reflexión obtenidos a incidencia cercana a la normal. (a) y (b) Mediciones de la endocutícula y epi/exocutícula. Micrografías ópticas identificando con flechas la zona de medición de la (c)-endocutícula, (d)-película de NCCh y la (e)-epicutícula/exocutícula. En (a) se incluye el espectro de nanocristales de quitina.

Por otro lado, en el espectro de reflectancia de la epi/exocutícula se identifican tres bandas intensas en 1431, 1500 y 1610 cm^{-1} que no corresponden a la quitina. Para frecuencias fuera del intervalo espectral de los 1450-1650 cm^{-1} , se observan bandas de baja intensidad que corresponden cualitativamente a las bandas observadas en los nanocristales de quitina.

La epicutícula está conformada por varias capas como se muestra en el esquema de la Fig. 5.9 que incluyen materiales como proteínas,

lípidos, lipoproteínas y dihidroxifenoles [1]. Sin embargo, dado que la epicutícula es muy delgada (<100 nm) resulta razonable afirmar que la información del espectro de la Fig. 5.8 proviene principalmente de la exocutícula. Ésta, por otro lado, está compuesta por cristalitas de quitina envueltos por proteínas como se representa en el esquema de la Fig. 5.9 [1]. Las proteínas de la cutícula de los escarabajos y otros artrópodos son muy diversas y se han encontrado más de 100 proteínas diferentes, debido a esto la interacción quitina-proteína aun no está claramente identificada.

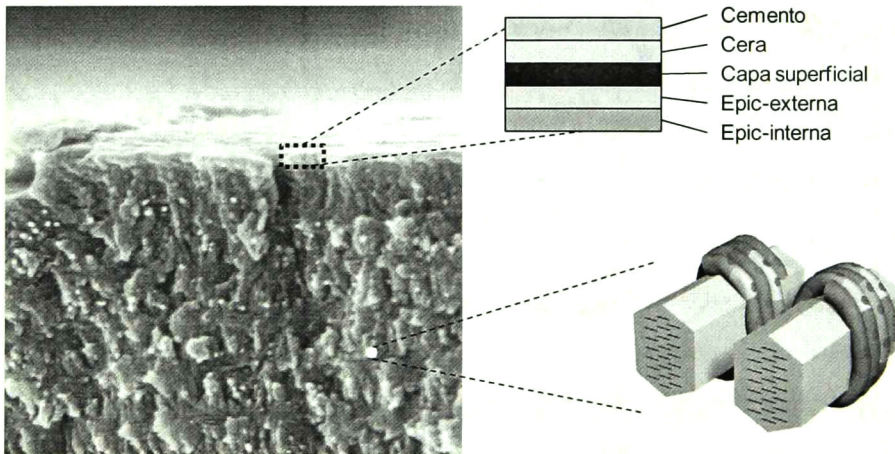


Figura 5.9. Modelo de las cadenas de quitina organizadas en cristales envueltos por proteínas.

En el trabajo sobre proteínas presentes en la cutícula de larvas de la especie *Hyalophora cecropia* realizado por los autores *Iconomidou et al.* [43], se ha concluido que las proteínas se encuentran predominantemente organizadas en la conformación de hoja plegada β . En dicho trabajo se extrajeron proteínas de la cutícula de las larvas de la especie *H. cecropia* y se analizaron por FTIR. Con base a los resultados de otros autores [43], las bandas intensas en la Fig. 5.8(b) se pueden identificar como: 1624 cm^{-1} a la amida I en la conformación de hoja plegada β ; 1510 cm^{-1} amidas II, se debe a la conformación de hoja plegada β y *Tyr*. En el mismo trabajo, se observan otras bandas debidas a proteínas en las frecuencias 1443 , 1388 y 1227 cm^{-1} .

5.1.2.2 Estructura cristalina de la cutícula del *C. mutabilis*

En la sección anterior se ha señalado que la α -quitina es uno de los componentes principales de la cutícula del *C. mutabilis*. En esta sección se muestran los resultados de la caracterización por difracción de rayos X de la cutícula. En la estructura cristalina generalmente aceptada de la α -quitina las cadenas poliméricas se empaquetan en una celda unitaria ortorrómbica con parámetros de red $a= 0.474$ nm $b= 1.886$ nm y $c= 1.032$ nm [33]. El parámetro c corresponde al eje de las cadenas como se muestra de manera esquemática en el Fig. 5.10. En esta misma figura se muestran los patrones de difracción de rayos X normalizados de la cutícula del *C. mutabilis* y de muestras en polvo de α -quitina Sigma-Aldrich (grado práctico) y NCCs. También se muestran las líneas de difracción principales para α -quitina [33]. El difractograma del *C. mutabilis* se midió por el lado de la epic/exocutícula, se cortó la región abdominal de un espécimen y se pegó sobre un substrato de vidrio con ayuda de cinta doble cara.

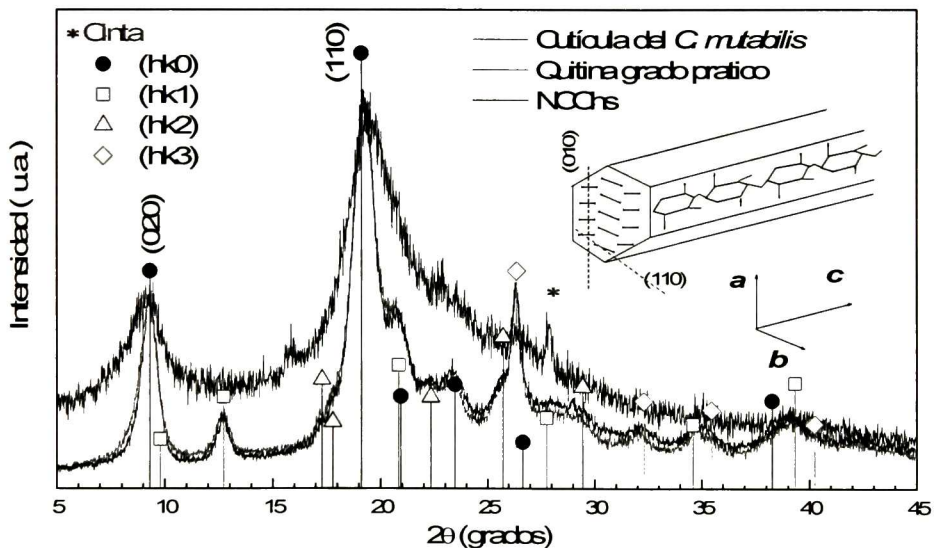


Figura 5.10. Patrones de difracción de rayos x de la cutícula del *C. mutabilis* y de α -quitina. Líneas de difracción de los picos de difracción principales de la α -quitina. Esquemización de un cristalito de α -quitina.

Los difractogramas de las muestras en polvo tienen picos en todas las líneas de difracción, como es de esperar para una muestra en polvo donde los cristalitas están dispuestos de forma aleatoria en todas direcciones. Por otro lado, el difractograma de la cutícula solo muestra picos de difracción con índices $(hk0)$. Esto se debe a que los cristalitas de quitina presentes en la cutícula están orientados con el eje de las cadenas paralelo a la superficie, por lo que el índice correspondiente al eje c es cero.

A partir de la expresión de Scherrer Ec.(4.1) se calculó el tamaño de los cristalitas de las muestras en polvo de α -quitina y NCCh. El diámetro de los cristalitas en las direcciones (020) y (110) es de ca. 7.9 y 6.2 nm, respectivamente. El ancho medio de los picos de difracción de la cutícula es aproximadamente el doble que las muestras de α -quitina en polvo, de acuerdo con la Ec.(4.1) el diámetro de los cristalitas de quitina en la cutícula en las direcciones (020) y (110) será aprox. 3.95 y 3.1 nm, respectivamente.

5.2 Caracterización óptica

5.2.1 Matriz de Mueller y sus relaciones de simetría

La caracterización óptica de la cutícula del *C. mutabilis* se realizó por elipsometría de matriz de Mueller con ángulo variable en modo de reflexión. En esta sección se presentan y discuten los espectros de matriz de Mueller de la cutícula del espécimen rojo medidos en el intervalo espectral de 245 a 1000 nm bajo ángulos de incidencia entre 20° y 75° con pasos de 5°. En el apéndice I se muestran los espectros de \mathbf{M} de los especímenes verde y amarillo. En la Fig. 5.11 se muestran los espectros de la matriz de Mueller del espécimen rojo para el ángulo de incidencia de 20° donde los espectros se encuentran normalizados con respecto al elemento m_{11} .

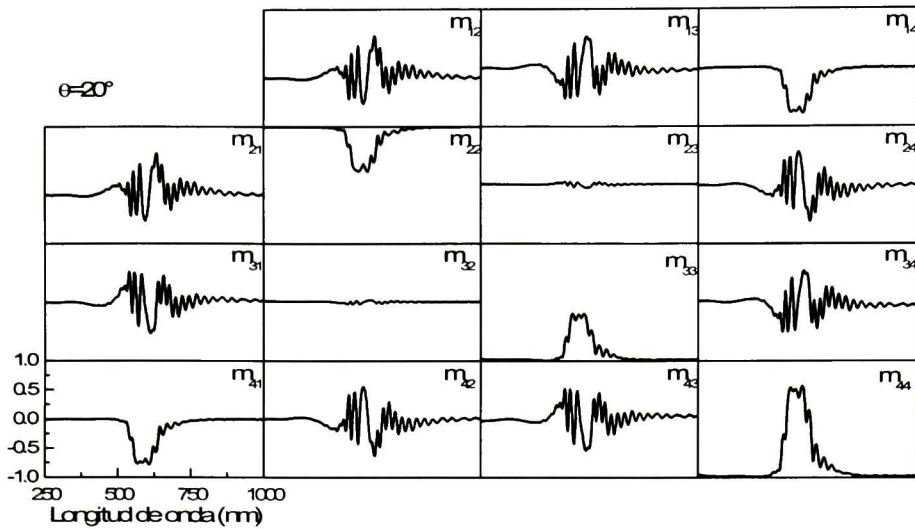


Figura 5.11. Espectros de matriz de Mueller normalizada ($m_{11}=1$) de la cutícula del *C. mutabilis* color rojo medida a un ángulo de incidencia de 20° .

En los espectros de \mathbf{M} de la Fig. 5.11 se distinguen dos regiones espectrales. En la primer región espectral, para $\lambda \notin [500,750]$ nm, la cutícula se comporta como un material isotrópico; donde $m_{22}=1$, $m_{12}=m_{21}=-N$, $m_{33}=m_{44}=C$ y $m_{34}=-m_{43}=S$ y los demás elementos son cercanos a cero (Ec 2.3). Los parámetros N , C y S están definidos en términos de los ángulos elipsométricos Ψ y Δ de acuerdo a $N=\cos(2\Psi)$, $C=\sin(\Psi)\cos\Delta$ y $S=\sin(2\Psi)\sin\Delta$. La otra región espectral corresponde a las longitudes de onda entre 500 y 750 nm. Dentro de este intervalo de longitudes de onda la cutícula deja de comportarse como un material isotrópico y todos los elementos de \mathbf{M} toman valores diferentes de cero. En este intervalo espectral se distinguen otras interrelaciones entre los elementos de \mathbf{M} , a saber: $m_{12}=m_{21}$, $m_{13}=-m_{31}$, $m_{14}=m_{41}$, $m_{23}=-m_{32}$, $m_{24}=m_{42}$, y $m_{34}=-m_{43}$. Por lo tanto, aparentemente solo 9 de los 15 elementos de \mathbf{M} son independientes.

El elemento m_{41} de \mathbf{M} está relacionado con la polarización circular. En los espectros de la Fig. 5.11 se observa que $m_{41}<0$, en la siguiente sección mostraremos que este resultado significa que la cutícula refleja selectivamente luz con polarización elíptica-izquierda cuando se incide

con luz no polarizada. La reflexión selectiva o reflexión tipo Bragg se origina de la interacción de la luz incidente con la estructura helicoidal presente en la cutícula.

En la Fig. 5.12 se muestran los espectros de \mathbf{M} en un mapa de contorno como función del ángulo de incidencia (θ) y longitud de onda (λ). El contorno de los valores positivos está limitado con una línea y los valores negativos solo muestran la escala de color. En esta representación de \mathbf{M} se observa que al aumentar el ángulo de incidencia (ángulos rasantes) la región espectral de reflexión tipo Bragg se corre a longitudes de onda corta, este corrimiento se aprecia directamente de la cutícula del escarabajo el cual luce rojo a incidencia normal y cambia a verde al aumentar el ángulo de incidencia. En esta misma región espectral, se observa que el elemento m_{41} toma valores positivos para ángulos de incidencia rasante que indican reflexión de luz con polarización tipo-derecho. Por otro lado, para longitudes de onda fuera de la región de reflexión selectiva, el comportamiento isotrópico se observa para todos los ángulos de incidencia entre 20° y 75° . Para materiales dieléctricos $\Psi=0$ en el ángulo de Brewster (θ_B), por lo tanto $m_{22}=1$, $m_{12}=m_{21}=-1$, $m_{33}=m_{44}=0$ y $m_{34}=-m_{43}=0$. Esta condición se cumple para $55^\circ < \theta_B < 60^\circ$. El ángulo de Brewster está dado por $\theta_B = \arctan(n_2/n_1)$, donde n_2 y n_1 son los índices de refracción del medio y del ambiente. De acuerdo con lo anterior, se prevé que los materiales que constituyen la cutícula tiene un carácter dieléctrico con un índice de refracción promedio alrededor de $n_{prom}=1.5$.

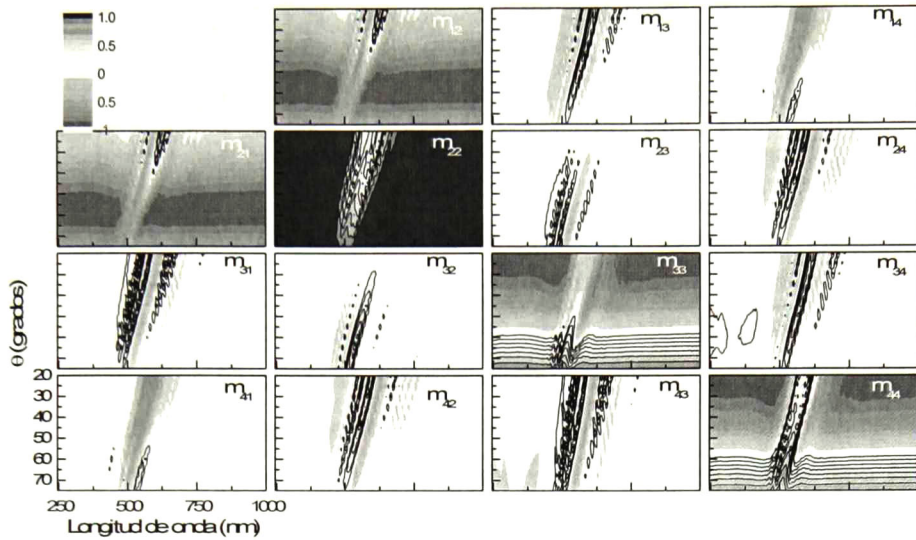


Figura 5.12. Mapa de contorno de los espectros experimentales de la matriz de Mueller del *C. mutabilis* a ángulos de incidencia entre 20° y 75° y longitudes de onda de 245-1000 nm.

Las simetrías entre los elementos de \mathbf{M} observadas en la región de reflexión selectiva de la Fig. 5.12, se reportaron previamente para sistemas quirales homogéneos e isotrópicos en un análisis a primer orden en el parámetro quiral [44]. En este análisis se observó que el principal impacto de la quiralidad se manifiesta a través de los coeficientes de reflexión cruzada $r_{ps} = -r_{sp}$ de la matriz de Jones (\mathbf{J}) que relaciona las componentes s y p del campo eléctrico incidente (\mathbf{E}_i) y reflejada (\mathbf{E}_r) de las ondas electromagnéticas

$$\begin{bmatrix} E_{rp} \\ E_{rs} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_{pp} & r_{ps} \\ r_{sp} & r_{ss} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{ip} \\ E_{ir} \end{bmatrix} \quad \text{Ec. (5.1)}$$

Para cada matriz de Jones existe una matriz de Mueller correspondiente llamada como matriz de Jones-Mueller. La matriz de Jones de la Ec.(5.1) representa un sistema óptico no-despolarizante, la matriz de Jones-Mueller correspondiente se puede calcular a partir de la relación mostrada en la Ec.(2.23). Para el presente caso, \mathbf{M}_J fue calculada con la restricción adicional $r_{ps} = -r_{sp}$ quedando como,

$$M_J = \begin{bmatrix} (R_{pp} + R_{ss} + 2R_{ps})/2 & (R_{pp} - R_{ss})/2 & \text{Re}\{r_{pp} - r_{ss}\}r_{ps}^* & \text{Im}\{r_{pp} + r_{ss}\}r_{ps}^* \\ (R_{pp} - R_{ss})/2 & (R_{pp} + R_{ss} - 2R_{ps})/2 & \text{Re}\{r_{pp} + r_{ss}\}r_{ps}^* & \text{Im}\{r_{pp} - r_{ss}\}r_{ps}^* \\ -\text{Re}\{r_{pp} - r_{ss}\}r_{ps}^* & -\text{Re}\{r_{pp} + r_{ss}\}r_{ps}^* & \text{Re}\{r_{pp}r_{ss}^*\} - R_{ps} & \text{Im}\{r_{pp}r_{ss}^*\} \\ \text{Im}\{r_{pp} + r_{ss}\}r_{ps}^* & \text{Im}\{r_{pp} - r_{ss}\}r_{ps}^* & -\text{Im}\{r_{pp}r_{ss}^*\} & \text{Re}\{r_{pp}r_{ss}^*\} + R_{ps} \end{bmatrix} \text{Ec. (5.2)}$$

donde $R_{ij} = |r_{ij}|^2$, $\text{Re}(r_{ij}r_{i^*j^*}^*) = \text{Re}(r_{ij}^*r_{i^*j^*})$ y $\text{Im}(r_{ij}r_{i^*j^*}^*) = -\text{Im}(r_{ij}^*r_{i^*j^*})$, ($i, j, i^*, j^* = p, s$). Cabe mencionar que los términos R_{ps} que aparecen en la diagonal están ausentes en el análisis a primer orden reportado por Bahar [44]. Por lo tanto, la Ec. (5.2) es una expresión general de la matriz de Mueller para sistemas quirales. De los elementos de la diagonal en M_J se observa que hay dos formas de estimar la reflectancia normalizada para polarización cruzada de los espectros experimentales de la M ,

$$\langle R_{ps} \rangle = (1 - m_{22})/2 \quad \text{Ec. (5.3)}$$

$$\langle R_{ps} \rangle = (m_{44} - m_{33})/2 \quad \text{Ec. (5.4)}$$

En los espectros experimentales de M existen otras interrelaciones que no son evidentes en la M_J pero que se observan directamente o escalando los valores en los espectros de la M . En la Fig. 5.13(a) se muestra que los espectros de los elementos m_{31} y m_{43} están son prácticamente idénticos y al escalar el espectros del elemento m_{23} también muestran buena correlación. En la Fig. 5.13(b) se muestran los espectros calculados a partir de las Ec. (5.3) y (5.4), los cuales son prácticamente equivalente. Con las interrelaciones observadas previamente, el número de elementos independientes en M se reduce a 6. Aunque, a ángulos de incidencia bajos (20°), se observa que existe alguna interrelación entre los espectros del elemento m_{41} y los cálculos de R_{ps} .

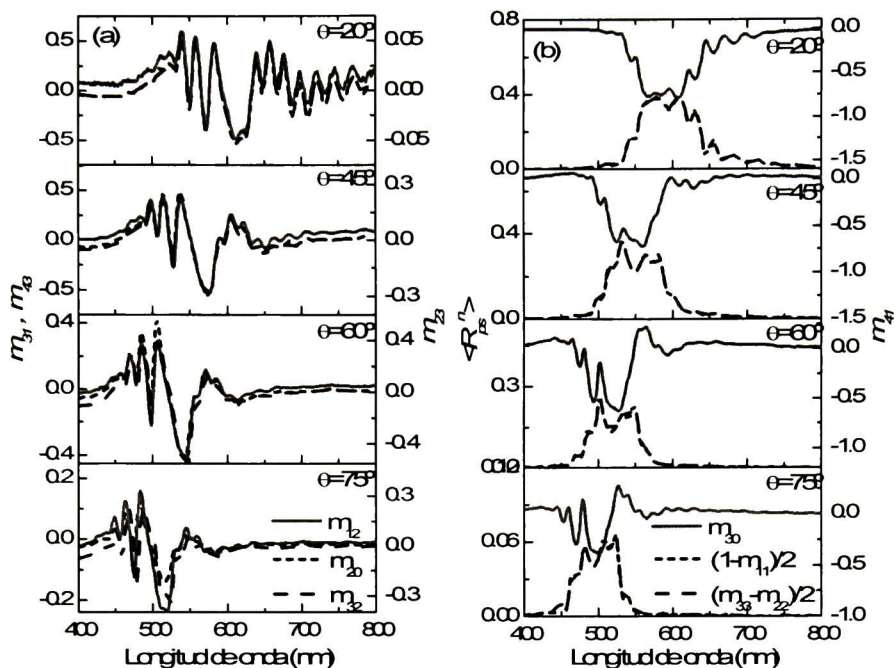


Figura 5.13. Relaciones de simetría entre los elementos de la matriz de Mueller para diferentes valores de θ . (a) Simetrías observadas entre los elementos m_{31} , m_{43} y m_{23} . (b) Simetrías entre los espectros cálculos de la reflectancia normalizada para polarización cruzada y el elemento m_{41} .

5.2.1.1 Efectos de simetría en \mathbf{M} bajo rotación de la muestra

En la sección de caracterización estructura de la cutícula se discutió el efecto de rotar la muestra $\phi=180^\circ$ alrededor del eje z o helicoidal. Se comentó que bajo esta rotación la estructura helicoidal no muestra cambio en la apariencia. Por otro lado, una rotación de $\phi=90^\circ$ bajo incidencia normal intercambia las componentes p y s, de acuerdo con la Ec.(5.3) se espera que algunos elementos de \mathbf{M}_j cambien de signo. El cambio de signo en los elementos de MM será más claro para las mediciones a ángulos de incidencia bajos.

Para comprobar lo anterior, se realizaron mediciones de \mathbf{M} rotando la muestra, se tuvo la precaución de medir sobre la misma zona entre cada rotación. En la Fig. 5.14 se muestran los espectros de \mathbf{M} de los elementos de la primer columna para las orientaciones $\phi=0^\circ$ y 90° . A

ángulos bajos se observa que los m_{21} , y m_{31} se invierten de signo mientras que el elemento m_{41} permanece invariante ante la rotación. Sin embargo, para ángulos rasantes se pierde la simetría entre los elementos.

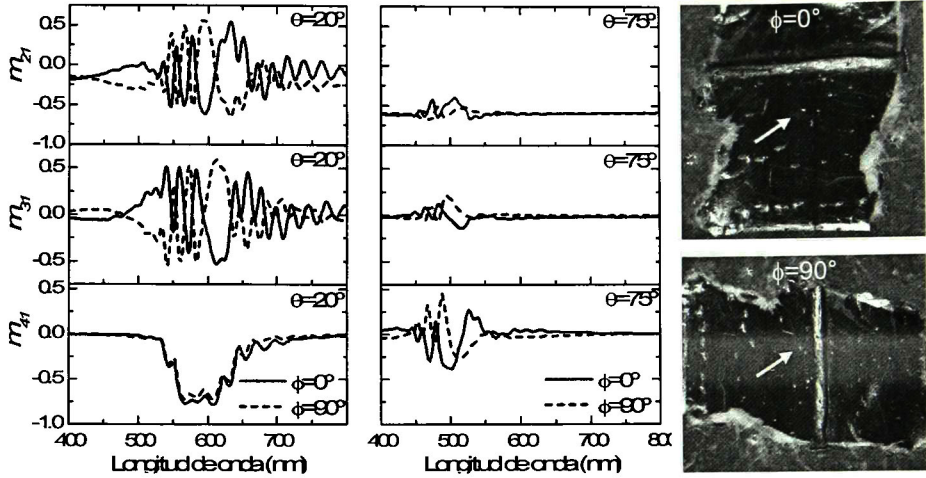


Figura 5.14. Espectros experimentales de los elementos m_{21} , m_{31} y m_{41} de \mathbf{M} medidos para las orientaciones $\phi=0^\circ$ y 90° . Micrografías ópticas de la zona de medición para ambas orientaciones de azimut.

En la Fig. 5.15 se muestran los espectros de \mathbf{M} de los elementos de la primer columna medidos bajo las rotaciones $\phi=0^\circ$ y 180° . Como se esperaba, los espectros de \mathbf{M} para todos los ángulos de incidencia se mantienen invariantes ante esta rotación.

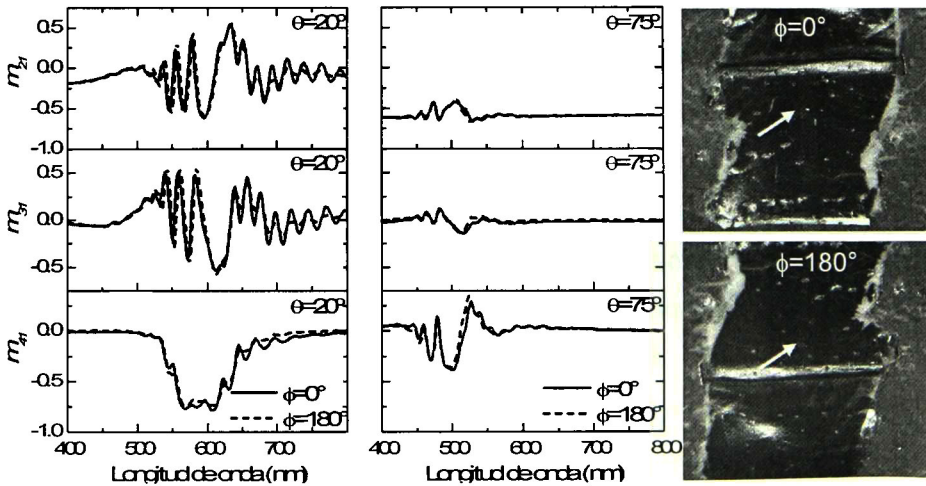


Figura 5.15. Espectros experimentales de los elementos m_{21} , m_{31} y m_{41} de \mathbf{M} medidos para las orientaciones $\phi=0^\circ$ y 180° . Micrografías ópticas de la zona de medición para ambas orientaciones de azimut.

Las mediciones se realizaron rotando la muestra de forma manual, ya que el tamaño del haz incidente cubre un área alrededor de $100 \mu\text{m}^2$ es probable que las mediciones no correspondan exactamente a la misma zona. Tomando en cuenta lo anterior, los resultados de las mediciones rotando la muestra pudieran significar que los nanocristales de quitina-proteínas que conforman la cutícula del *C. mutabilis* están bien orientados, en áreas relativamente grandes, dentro de las capas que forman la estructura helicoidal. En el caso contrario, donde los cristales de quitina-proteínas dentro de las capas quirales están orientados en áreas pequeñas (estructura multidomino), el efecto de las rotaciones de la muestra producirían valores de m_{21} y m_{31} estadísticamente equivalentes.

5.2.1.2 Estado de polarización del haz reflejado por la cutícula del *C. mutabilis*

Para el estudio de estado de polarización del haz reflejado por la cutícula del *C. mutabilis*, es de interés el caso cuando se tiene luz incidente no polarizada, debido a que este caso es el que se observa generalmente en la naturaleza. En tal situación, el vector de Stokes que representa al haz incidente es $\mathbf{S}_i = [1,0,0,0]^T$ (T denota transpuesta), de acuerdo con la Ec (2.2) el haz reflejado estará determinado por los elementos de la primera columna de \mathbf{M} como $\mathbf{S}_r = [1, m_{21}, m_{31}, m_{41}]^T$.

La descripción total del estado de polarización del haz reflejado por la cutícula cuando se incide luz no polarizada, está dada por la elipticidad (ε), azimuth (φ) y grado de polarización (P) de acuerdo con [15],

$$P = \sqrt{m_{21}^2 + m_{31}^2 + m_{41}^2}. \quad \text{Ec. (5.5)}$$

$$e = \tan \left(\frac{1}{2} \arcsin \frac{m_{41}}{\sqrt{m_{21}^2 + m_{31}^2 + m_{41}^2}} \right), \quad \text{Ec. (5.6)}$$

$$\varphi = \frac{1}{2} \arctan \left(\frac{m_{31}}{m_{21}} \right). \quad \text{Ec. (5.7)}$$

En la Fig. 5.16 se muestran las dependencias de m_{41} , e , P y φ con el ángulo de incidencia (θ) y longitud de onda (λ) en gráficas polares de contorno calculadas a partir de los espectros experimentales de \mathbf{M} del espécimen rojo. En la región espectral de reflexión selectiva el grado de polarización de la luz reflejada es relativamente alto ($P > 0.8$) a ángulos de incidencia bajos de acuerdo con la Fig. 5.14(b). El haz reflejado en esta región espectral muestra un carácter elíptico cercano a circular de tipo-z izquierdo ($e < -0.5$). Por otra parte, el azimut $|\varphi|$ muestra variaciones con el ángulo de incidencia y la longitud de onda.

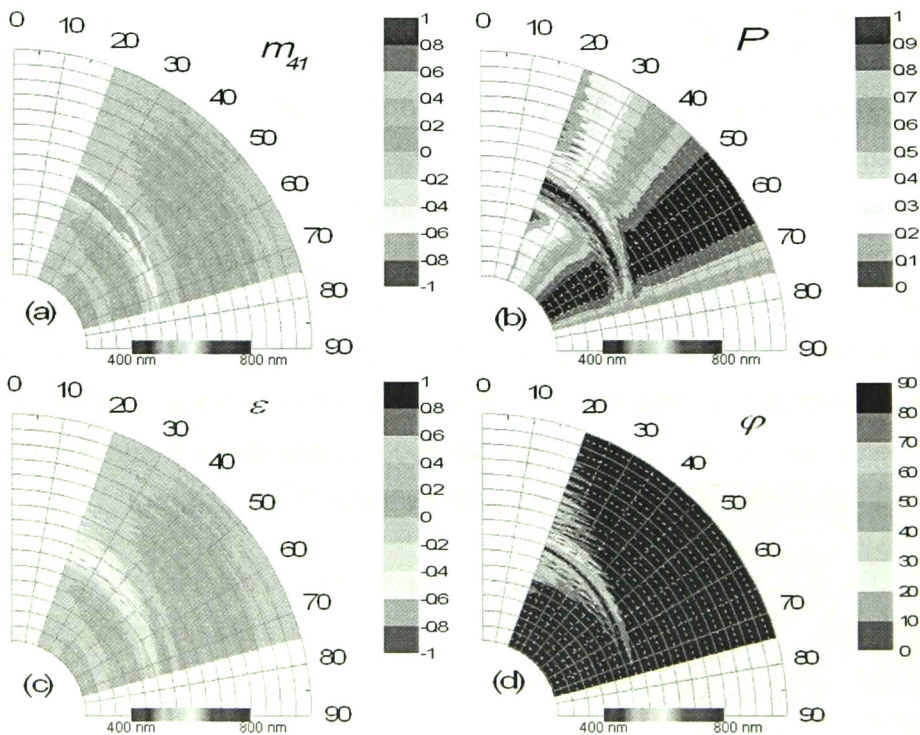


Figura 5.16. Gráficas polares de contorno de (a) m_{41} , (b) grado de polarización P , (c) elipticidad e y (d) azimuth $|\varphi|$. P , e y φ son propiedades del haz reflejado para luz incidente no polarizada.

Fuera de la región espectral de reflexión selectiva el haz reflejado muestra un carácter lineal con polarización s donde $e \approx 0$ y $|\varphi| \approx 90^\circ$ para todos los valores de θ . Para ángulos de incidencia entre 45° y 65° se

tienen valores altos de polarización alcanzándose un máximo aparente en $\theta=55^\circ$ de $P \approx 1$. En el ángulo de Brewster la polarización p se anula y solo se refleja la polarización s , estrictamente el ángulo de Brewster se presenta cuando $P=1$, $e=0$ y $|\phi|=90^\circ$.

Por otro lado, el grado de despolarización (D) de un sistema producido por todos los estados de polarización incidentes esta dado por,

$$D = 1 - P_{(4)} = 1 - \left[\frac{1}{3} \left(\frac{\text{tr}(\mathbf{M}^T \mathbf{M})}{m_{11}^2} \right) - 1 \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ec. (5.8)}$$

donde $P_{(4)}$ es el grado de pureza polarimétrica [45]. En la Fig. 5.17 se muestra el espectro D en una grafica polar de contorno como función del ángulo de incidencia y la longitud de onda de la cutícula del espécimen rojo. Se observa que para la mayoría las longitudes de onda y para todos los ángulos $D \leq 0.15$.

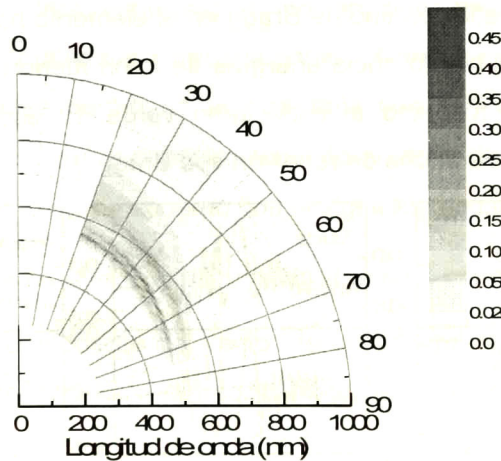


Figura 5.17. Gráfica polar de contorno del grado de despolarización D de la cutícula del espécimen rojo calculada mediante la Ec. (5.9).

5.2.1.3 Origen de las oscilaciones de interferencia en los elementos de \mathbf{M}

En esta sección se analizarán las oscilaciones de interferencia que se observan en los elementos de \mathbf{M} de los tres especímenes bajo estudio. Para esto se tomarán los elementos de la primera columna de \mathbf{M} para cada uno de los especímenes y se comenzara discutiendo las diferencias y similitudes.

En la Fig. 5.18 se muestran espectros de m_{21} , m_{31} y m_{41} de \mathbf{M} de los tres especímenes medidos a $\theta=25^\circ$ en el intervalo espectral de 1.5 a 2.75 eV. El cambio de unidades de longitud de onda a energía de fotón resulta conveniente para el siguiente análisis. Los espectros muestran características similares entre los tres especímenes. En general, oscilación de interferencia de diferente amplitud y frecuencia a lo largo de todo el intervalo espectral, indicando que la cutícula está constituida por materiales transparentes. Las principales diferencias se hallan en la posición y ancho de la reflexión tipo Bragg. A saber, la posición espectral y el ancho de la reflexión tipo de Bragg en el elemento m_{41} del espécimen rojo tiene un corrimiento hacia energías de fotón menores (longitudes de onda larga) con respecto al espécimen verde. El espécimen amarillo presenta una banda ancha de reflexión tipo Bragg.

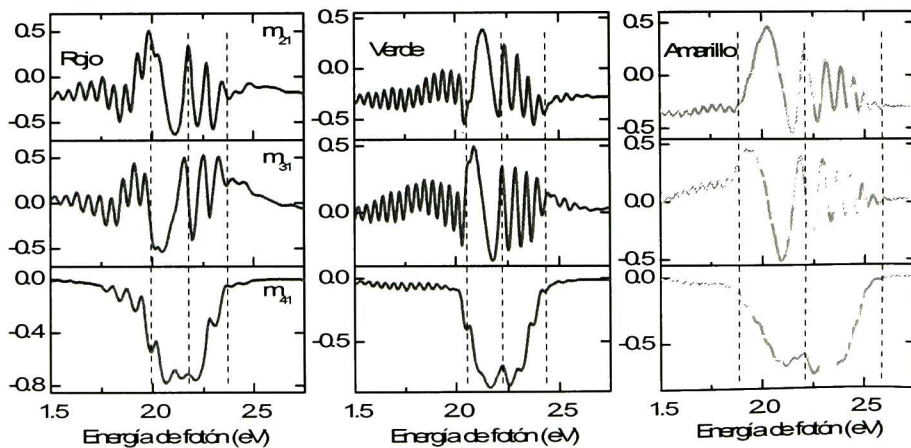


Figura 5.18. Elementos m_{21} , m_{31} y m_{41} de la matriz de Mueller medidos a un ángulo de incidencia de 25° de los especímenes: rojo, verde y amarillo.

En los elementos m_{21} y m_{31} se distinguen cuatro regiones con oscilaciones de interferencia de diferente amplitud y frecuencia que etiquetaremos como región I a IV, yendo de menor a mayor energía. Las fronteras entre cada región están señaladas con líneas punteadas en los espectros de la Fig. 5.18. En la región I se observan oscilaciones de interferencia de alta frecuencia. En la región II la frecuencia de las oscilaciones disminuye considerablemente. En la región III se observan oscilaciones de interferencia de baja frecuencia con amplitud decreciente hasta que desaparecen en la región IV. En los espectros de m_{41} , las fronteras I-II y III-IV coinciden con el comienzo y final de la reflexión de Bragg y la frontera II-III coincide con alguna característica de los espectros en cada espécimen. En el espécimen verde y amarillo la frontera II-III coincide con un pico ubicado aproximadamente a la mitad de la banda.

Las oscilaciones de interferencia observadas en los espectros de **M** son características en el *C. mutabilis* (comparando con espectros reportados para otras especies) e indican que su exocutícula está constituida por materiales transparentes. Como es conocido, las reflexiones múltiples dentro de una película con espesor d producirán máximos y mínimos en los espectros cuando el factor de fase β es igual a un múltiplo entero de π , de acuerdo con la siguiente ecuación

$$\beta = 2K_{\parallel}d = \frac{4\pi d}{\lambda} \sqrt{n_{av}^2 - n_i^2 \sin^2 \theta} = m\pi, \quad \text{Ec. (5.9)}$$

donde K_{\parallel} es la componente del vector de onda paralela al eje z , n_{av} y n_i son los índices de refracción promedio en el plano xy de la muestra y del ambiente, respectivamente, y m es un entero.

Para obtener alguna información cuantitativa de las oscilaciones de interferencia observadas en los espectros, procedemos enumerando de manera consecutiva los máximos y mínimos del elemento m_{21} ó m_{31} , comenzando por el primer mínimo o máximo visible. En la Fig. 5.19(a) ilustramos como se enumeran los máximos y mínimos el espectro m_{21} de

M del espécimen verde. Debido a que no se sabe cuál es el primer máximo o mínimo, se etiquetan como índice m' . En la Fig. 5.19(b) se muestran el valor del índice m' como función de la energía del fotón para ángulos de incidencia entre 25° y 75° , en los cuales se observan tres regiones con comportamiento casi lineal pero con diferentes pendientes.

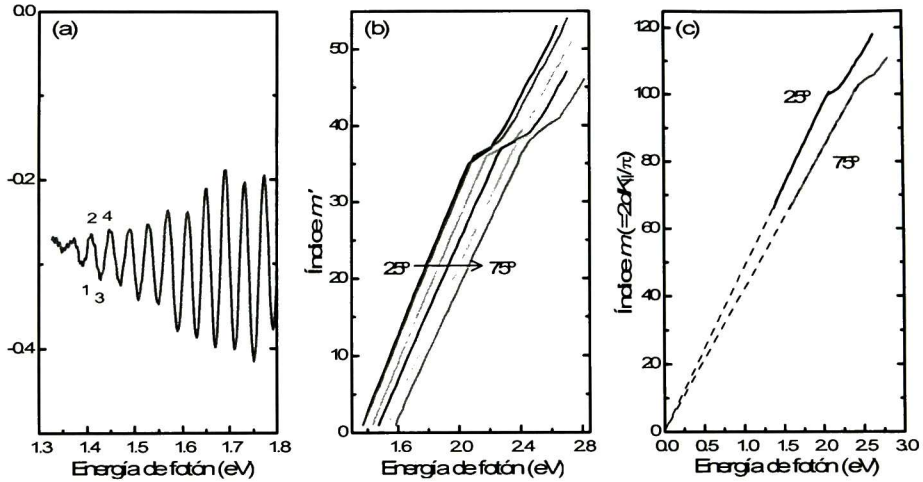


Figura 5.19. (a) Enumeración de los máximos y mínimos presentes en los elementos de la matriz de Mueller; (b) Posición espectral de los máximos y mínimos en m_{21} para ángulos de incidencia entre 25° y 75° ; (c) Relación de dispersión en la Ec. (5.9) para $\theta=25^\circ$ y 75° del escarabajo verde.

Para conocer el valor de m es necesario realizar una corrección del valor de m' para hacer coincidir $m=0$ con el cero de energía de fotón. Esto se hace a través un ajuste lineal de m' de acuerdo a $m'(E)=c_1+c_2E$. Con los valores de la pendiente (c_2) y la intersección con el eje m' (c_1) se realiza la corrección de acuerdo con $m=m'-1-m_0$ donde m_0 es el entero más cercano a c_1 . En la Fig. 5.19(c) se muestran los espectros de m corregidos para $\theta=25^\circ$ y 75° , que corresponden a la relación de dispersión del vector de onda $K_{||}$ paralelo al eje z de la Ec. 5.9.

Ahora se puede calcular un valor estimado del espesor de la región en la cutícula que produce las oscilaciones de interferencia de acuerdo con la Ec. 5.9. Utilizando los datos a energías de fotón bajas de la Fig. 5.19(c) para $\theta=25^\circ$ y considerando que el índice de refracción promedio

es de $n_{av}=1.54$ y el medio incidente es aire ($n_i=1$), el espesor calculado es de $10.150 \mu\text{m}$. Este espesor concuerda con el espesor de la exocutícula externa del escarabajo verde que se observa de las micrografías de SEM de la Fig. 5.4 (a). En el apéndice I se muestran curvas de relaciones de dispersión similares para los especímenes rojo y amarillo. El espesor calculado a partir de estas, para el espécimen rojo, es de $7.5 \mu\text{m}$.

De la banda de reflexión tipo Bragg del escarabajo verde en la Fig. 5.18 podemos calcular el valor del pitch Λ de acuerdo con la ecuación $\Lambda=\lambda_0/(n_{av}\cos\theta)$. Si consideramos que la banda está centrada alrededor de $\lambda_0=560 \text{ nm}$ y consideramos que $n_{av}=1.54$ y $\theta=25^\circ$ tenemos que el valor de $\Lambda=401 \text{ nm}$. Con el valor de Λ y el espesor podemos calcular ahora el número de capas quirales esperadas para la exocutícula externa como $d/\Lambda=25.3$.

5.2.1.4 Relaciones de dispersión de los modos ópticos

En esta sección se mostrará que los datos de la Fig. 5.19(c) se asemejan a la relación de dispersión (dependencia del vector de onda con la frecuencia) de los modos ópticos encontrados en las estructuras de cristales líquidos nemáticos quirales (CLNQ). Para esto, utilizaremos la teoría de propagación de ondas electromagnéticas establecida por *Oldano y col.* [39-41] descrita en la sección 2.7.

En la Fig. 5.20 se muestran la relación de dispersión del vector de onda complejo normalizado $k=k'+ik''$ en una estructura ChNLC calculado a partir de la Ec. (2.42) para ángulos de incidencia $\theta=20$ y 75° . Los parámetros utilizados para el cálculo fueron $\Lambda=390 \text{ nm}$, $n_i=1$ (aire), $n_1=1.58$ y $n_2=n_3=1.5$. Por simplicidad, no se considero dispersión en los índices de refracción. Para la mayoría de las energías de fotón se observa que las soluciones son reales (tipo A), representadas por la Ec. (2.41). Para energías de fotón alrededor de 2.15 eV (2.67 eV) para $\theta =25^\circ$ ($\theta =75^\circ$) se observa que al menos una de las soluciones es compleja (tipo B) por lo que se cumple la condición de Bragg $k'_1=1/2$. En este intervalo

espectral se observa una banda angosta en la parte real del vector de onda. Esto significa que para energías de fotón dentro de la reflexión de Bragg, la longitud de onda efectiva λ_{efec} dentro de la estructura CLNQ asociada al vector de onda $K_{||}$ es igual al valor de giro $\lambda_{efec}=\Lambda$. En la parte imaginaria del vector de onda se observa que la solución k''_2 muestra un máximo centrado en 2.15 eV para $\theta = 25^\circ$, mientras que para $\theta = 75^\circ$ ambas soluciones muestran máximos centrados en 2.67 eV.

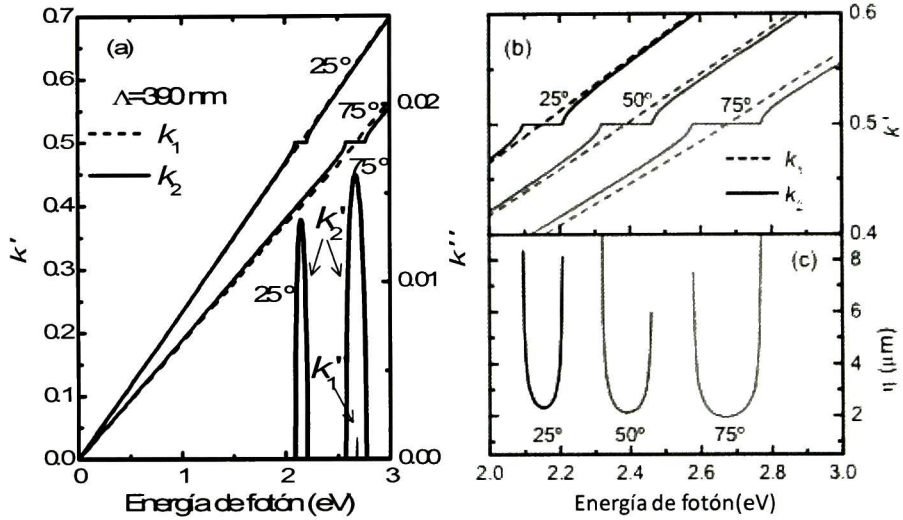


Figura 5.20. (a) Relación de dispersión calculada de los modos ópticos para una estructura ChNLC con $\Lambda=390$ y $n_1=1.58$ y $n_2=n_3=1.5$ para $\theta=25$ y 75° . (b) Amplificación de la región de reflexión de Bragg para la parte real del vector de onda k_1 y k_2 . (c) Longitudes de atenuación correspondientes.

Por claridad, en la Fig. 5.20(b) se muestra una amplificación de la zona de reflexión de Bragg de la parte real del vector de onda k' calculado para $\theta=25, 50$ y 75° . Se observa que al menos k_2 cumple la condición de Bragg. Al aumentar el ángulo de incidencia la banda de reflexión se vuelve más ancha y se corre a energías de fotón mayores. En la Fig. 5.20(c) se muestran las longitudes de atenuación para $\theta=25, 50$ y 75° , las cuales presentan un mínimo en $\eta=2.3, 2.1$ y $1.94 \mu\text{m}$, respectivamente. Se observa que las longitudes de atenuación en los bordes de la banda de reflexión selectiva son diferentes.

Es claro que existe una similitud entre los datos experimentales obtenidos en la Fig. 5.18 y la relación de dispersión de k'_2 calculada para la propagación de modos ópticos en la estructura CLNQ. Aunque se pueden observar dos diferencias importantes: el ancho de la banda de reflexión elíptica-izquierda observado en los espectros de la Fig. 5.18 y la pendiente de las curvas de dispersión. Por un lado, observamos que el ancho de la banda de reflexión de Bragg en el espectro m_{41} de la Fig. 5.18 para $\theta=25^\circ$ es alrededor de 0.4 eV ($\Delta\lambda=70$ nm) el cual comparado con el ancho de la banda donde se cumple la condición de Bragg calculada en la Fig. 5.20 es alrededor de 4 veces mayor. Para el cálculo de k'_2 se utilizó una birrefringencia de 0.08. Calculando la birrefringencia para los espectros experimentales de la Fig. 5.18 a partir del ancho de la banda en m_{41} obtenemos que $\Delta n = \Delta\lambda/\lambda = 0.18$, este valor es irrazonablemente alto para los materiales que componen la cutícula. Por otro lado, las pendientes de las curvas de dispersión de k'_2 para energías de fotón menores y mayores a la reflexión de Bragg son aproximadamente iguales, mientras que las curvas observadas en la Fig. 5.19(b) y (c) muestran pendientes ligeramente diferentes, siendo menor la pendiente de la curva a energías de fotón altas. El origen de esta diferencia en las pendientes puede deberse al hecho de que la cutícula de escarabajos no representa un sistema ideal como el planteado en la Fig. 2.8.

5.2.2 Modelado de los datos ópticos

5.2.2.1 Modelo estructural para la exocutícula del *C. mutabilis*

En la sección anterior se mencionó que el valor de la birrefringencia ($\Delta n=0.18$) calculado para la banda de reflexión de Bragg en los espectros experimentales de **M** es alto, por lo que para reproducir el ensanchamiento en la banda de reflexión selectiva de CLNQ se propone una estructura con valores de giro múltiples. Estas estructuras han sido observadas en algunas especies de escarabajos [11]. Consideremos una estructura helicoidal como la de la Fig. 5.21 compuesta por dos bloques de capas helicoidales con valores de giro Λ_1 y Λ_2 y espesores d_1 y d_2 , los

cuales representan la Exo-e del *C. mutabilis*. Dado que no se esperan cambios en la composición a lo largo de la Exo-e, se considera el mismo tensor dieléctrico local para los dos bloques. El substrato en la Fig. 5.21(a) representa la Exo-i (esclerotizada) la cual está teñida con pigmentos café oscuro como se observó en las microfografías ópticas de la Fig. 5.4.

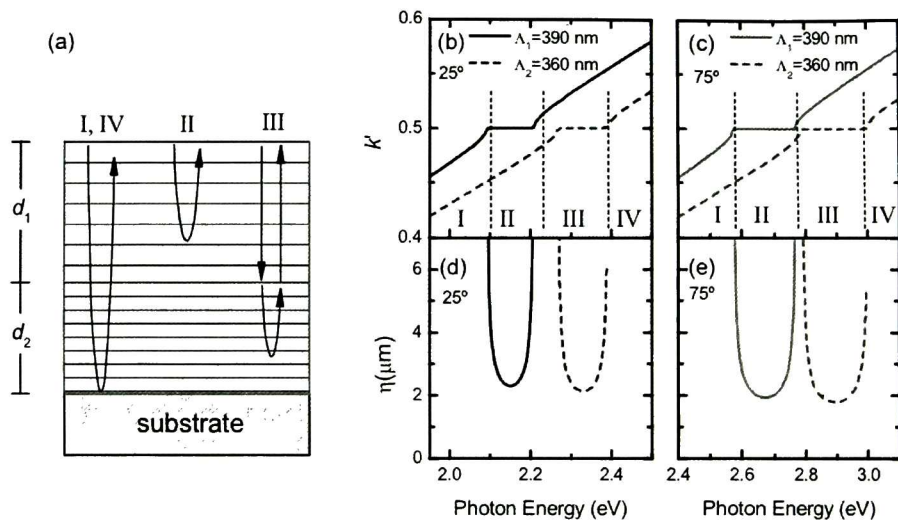


Figura 5.21. (a) Esquema de la propagación de ondas en una estructura CLNQ con dos bloques quirales con valores de giro Λ_1 y Λ_2 y espesores d_1 y d_2 . (b) y (c) Dispersión de k'_2 para $\theta=25$ y 75° , respectivamente. (d) y (e) Longitudes de atenuación correspondientes.

En las Figura 5.21(b) y 5.21(c) se muestran las relaciones de dispersión de modos ópticos calculadas para cada uno de los bloques de capas quirales. Por claridad, solo se muestra la dispersión de k'_2 , la cual se calculó considerando que $\Lambda_1=390$ nm y $\Lambda_2=360$ nm, $n_1=1.58$ y $n_2=n_3=1.5$ para ángulos de incidencia $\theta=25$ y 75° . Por simplicidad, no se consideró dispersión en los índices de refracción. En la Fig. 5.21(b) se observan cuatro regiones que corresponden con las regiones observadas en la Fig. 5.18, las regiones observadas en la Fig. 5.21(c) se observaron en los espectros experimentales de \mathbf{M} medidos a $\theta=75^\circ$, ver segunda referencia del Anexo I. En las Fig. 5.21(d) y 5.21(e) se observan las longitudes de atenuación correspondientes para ambos bloques.

En la región espectral I, k_2 es real en ambos bloques de capas helicoidales por lo que las ondas se propagan sin atenuación a lo largo de toda la exocutícula externa. Por lo que para esta región espectral se esperan oscilaciones de frecuencia alta. Para energías de fotón en la región II, el bloque 1 cumple la condición de Bragg por lo que se refleja luz con polarización elíptica-izquierda. De acuerdo con la longitud de atenuación, para espesores de d_1 mayores a η_1 la luz no alcanza la estructura del bloque 2. Al contrario, en la región III las ondas se propagan a través de la estructura del bloque 1 y se reflejan selectivamente en el bloque 2. Esto ocasiona el ensanchamiento de la banda de reflexión de Bragg observado en el espectro del elemento m_{41} de la Fig. 5.18. Nuevamente, si el valor de d_2 supera al valor de η_2 la luz no atravesará todo el bloque 2 de capas helicoidales, en tal caso la frecuencia en las oscilaciones de interferencia en esta región espectral será más baja que en la región I. Este resultado explica la diferencia en las pendientes observadas en los datos experimentales de las Fig. 5.19(b) y 5.19(c). En la región IV se tiene una situación similar a la región I, donde las soluciones del vector de onda son reales en ambos bloques de capas helicoidales y las ondas se propagan sin atenuación. Para esta región, la longitud de onda efectiva es menor al valor de giro, $\lambda_{efect} < \Lambda$, por lo que las irregularidades en la cutícula afectan la coherencia de las ondas de luz reflejadas lo que ocasiona la desaparición de las oscilaciones de interferencia.

5.2.2.2 Espectros calculados de la matriz de Mueller

En esta sección se muestran los espectros de matriz de Mueller calculados para los especímenes verde y rojo de acuerdo con el modelo propuesto a partir del análisis de los modos ópticos para CLNQ mostrado en la Fig. 5.21(a).

A la luz de la discusión en la sección anterior, la exocutícula externa se consideró estar formada por dos bloques de películas quirales con valores de giro $\Lambda_1=396$ nm y $\Lambda_2=373$ nm y espesores $d_1= 5.15$ μ m y

$d_2=4.85 \mu\text{m}$. El espesor de la exocutícula externa se obtuvo de la micrografía de SEM de la Fig. 5.4(a) y también se calculó a partir de la Ec. 5.9, siendo alrededor de $10 \mu\text{m}$. Se consideró un tensor dieléctrico local con índices de refracción $n_1=1.5$ y $n_2=n_3=1.53$. Para simplificar el modelo, no se consideraron la dispersión para los índices de refracción ni la epicutícula. La exocutícula interna se consideró como el sustrato, se tomó como un medio isotrópico infinito con índice de refracción $n_s=1.55+(0.01/\lambda^2)$ y coeficiente de extinción $k_s=0.01$. Para modelar los bloques de capas helicoidales, estos se dividieron en 200 subcapas donde cada subcapa se encuentra rotada un pequeño ángulo análogamente al modelo para cristales líquidos colestéricos de la Fig. 2.8. El valor del ángulo acimutal se consideró a 45° .

En la Fig. 5.22 se muestran los espectros experimentales y calculados (no se realizó ningún análisis de regresión) de los elementos m_{21} , m_{31} y m_{41} de \mathbf{M} para $\theta=25^\circ$ y 50° . Para ángulos bajos se observa que las características en los espectros se reproducen cualitativamente bien. Conforme aumenta el ángulo de incidencia las características en los espectros calculados comienzan a correrse a energías de fotón mayores con respecto a los espectros experimentales. Para energías de fotón correspondientes a la región IV, se observa que la amplitud de las oscilaciones de interferencia en los espectros calculados no disminuye, esto se debe a que en el modelo no incluye las irregularidades de la cutícula, las cuales afectan la coherencia de las ondas de luz reflejadas por la cutícula.

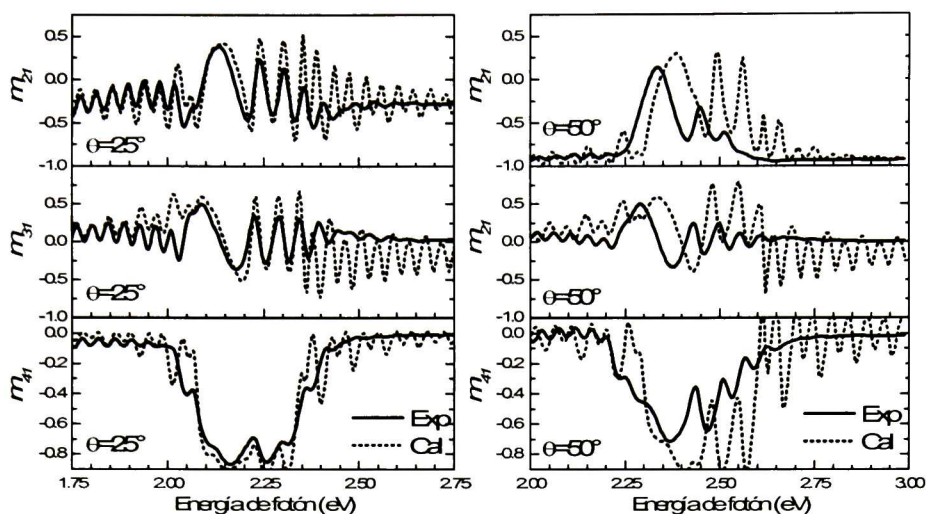


Figura 5.22. Espectros experimentales y calculados de los elementos de la primera columna de \mathbf{M} del espécimen verde para $\theta=25^\circ$ y 50° .

El modelo de dos bloques de capas helicoidales reproduce bien el ancho de la banda de reflexión selectiva, como se observa en la Fig. 5.22. Tomando como base este mismo modelo se calcularon los espectros de matriz de Mueller del espécimen rojo correspondientes a la Fig. 5.14. En la Fig. 5.18 se observa que la banda de reflexión selectiva se encuentra corrida a energías de fotón menores (longitudes de onda larga) con respecto al espécimen verde, por lo que se consideraron valores de giro $\lambda_1=406.6$ nm y $\lambda_2=388$ nm. El espesor de la exocutícula externa del espécimen rojo es alrededor de $7.5 \mu\text{m}$ por lo que se consideraron $d_1=3660$ nm $d_2=3880$ nm. Debido a que se espera que la composición de la cutícula entre diferentes especímenes sea la misma, se tomaron los mismos valores de índice de refracción $n_1=1.5$ y $n_2=n_3=1.53$. El valor del ángulo acimutal se consideró a 45° para la orientación referida como $\phi=0^\circ$ y 135° para la orientación rotada $\phi=90^\circ$. Lo que indica esto es que el *director* de las fibrillas de quitina-proteínas que conforma la cutícula está orientado a 45° respecto a la dirección longitudinal de los segmentos.

En la 5.23 se muestran los espectros de los elementos de la primer columna en \mathbf{M} experimentales y calculados para un ángulo de incidencia

de 20° y orientaciones de la muestra de $\phi=0$ y 90° . Se observa que hay una buena correspondencia en la mayoría de las características con los espectros experimentales. Los espectros calculados reproducen el giro de $\phi=90^\circ$ de la muestra. Para energía de fotón altas (longitudes de onda corta), las diferencias entre la amplitud de los espectros calculados y experimentales es por el motivo explicado previamente.

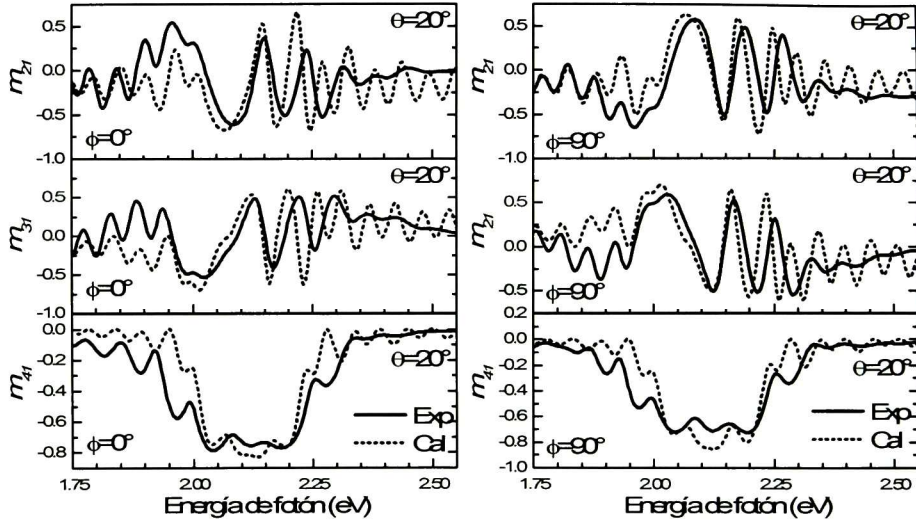


Figura 5.23. Espectros experimentales y calculados de los elementos de la primera columna de \mathbf{M} del espécimen rojo bajo $\theta=20^\circ$ para las orientaciones $\phi=0$ y 90° .

Capítulo 6. Resultados y Discusión II: Películas quirales de celulosa

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización óptica y estructural de películas quirales de celulosa preparadas a partir de suspensiones de nanocristales de celulosa (NCC) utilizando papel filtro como fuente de celulosa.

Las suspensiones de NCC muestran una fase de cristal líquido nemática (CLN) en un intervalo estrecho de condiciones de procesamiento (temperatura y tiempo de procesamiento, pH, concentración). Esta fase se puede identificar de manera rápida al observar las suspensiones de NCC entre polarizadores lineales cruzados. En las Figs. 6.1(a) y 6.1(b) se muestran las fotografías de una gota de una suspensión de NCC con concentraciones en peso menos al 3% y mayor al 6%, respectivamente.

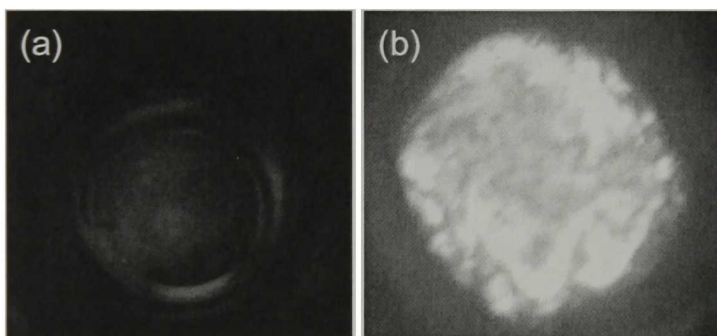


Figura 6.1. Fotografías de suspensiones de NCC entre polarizadores lineales cruzados; (a) Suspensión con concentración menor al 3% en peso y (b) suspensión con concentración mayor al 6% en peso.

Existe una concentración crítica c^* a la cual se origina la fase nemática, esta concentración se alcanzan cuando los NCC presentan una fracción de volumen crítica en la suspensión. Además, la razón de aspecto de los nanocristales debe de ser suficientemente alta para que se presente esta fase [46]. En las Figs. 6.1(a) y 6.1(b) se muestran las fases

isotrópica y CLN, respectivamente, se determinó que la c^* es de aproximadamente 6% en peso.

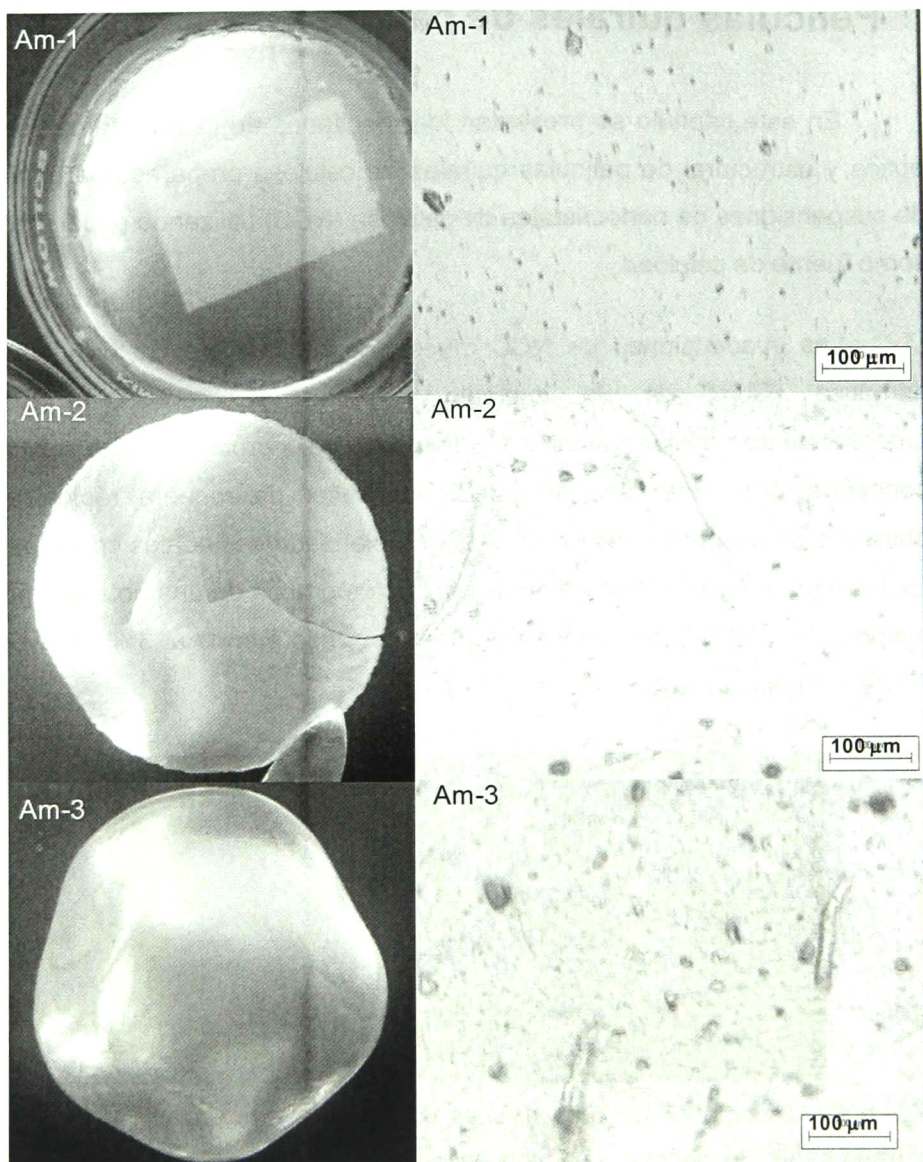


Figura 6.2. Columna izquierda: Fotografías de las muestras Am-1, Am-2 y Am-3 tomadas a incidencia cercana a la normal. Columna derecha: Micrografías ópticas tomadas a incidencia normal con luz no polarizada. La barra en las micrografías corresponde a 100 μm .

Se prepararon películas de diferentes espesores a partir de una suspensión de NCC con condiciones de procesamiento de 55 °C y 45 min

de hidrólisis, pH de 3 y con una concentración de 6.95% en peso al comienzo del secado. Adicionalmente, la suspensión fue agitada durante 15 min con ayuda del equipo ultraturax. En las columnas izquierda y derecha de la Fig. 6.2 se muestran las fotografías y micrografías ópticas tomadas a incidencia cercana a la normal de las muestras analizadas. Para identificarlas más fácil las etiquetamos en orden de espesor creciente como **Am-1** la de 58 μm , **Am-2** la de 94 μm y **Am-3** la de 200 μm . En las fotografías se observa que las películas presentan un color brillante que depende del ángulo de visión, lo cual se observa inspeccionando las muestras a simple vista. Esta es una característica de los sistemas helicoidales, recordemos que la cutícula del escarabajo también muestra iridiscencia. En una *sección* posterior se observa esa dependencia en el ángulo de medición de las matrices de Mueller.

Al observar con cuidado la micrografía de la muestra **Am-3** en la Fig. 6.2 encontramos zonas con tonos diferentes de amarillo y verde. Las variaciones de color en una muestra de este tipo se originan por diferencias en el valor de giro Δ y/o desviaciones del eje de la hélice con respecto a la normal, entre cada zona de diferente color. Aparentemente, las micrografías de las películas muestran una cantidad creciente de defectos con el espesor. Esto ocasiona una fuerte dispersión de la luz que incide en las películas. Por este motivo, en el caso de la muestra **Am-3** no fue posible hacer mediciones de matriz de Mueller en modo de transmisión, solo en reflexión. Las muestras **Am-1** y **Am-2** se midieron en ambos modos, en el modo de transmisión con el haz focalizado y sin focalizar, en este último caso rotando el ángulo acimutal de 0 a 360°.

Con el objetivo de controlar el valor de Δ en las películas, se varió el tiempo de agitación de las suspensiones [18]. En este caso, se utilizó una suspensión con condiciones de procesamiento de 47 °C y 45 min de hidrólisis con una concentración de 6.25 % en peso y un pH 3. El tiempo de agitación se vario entre 0 y 2 hrs a 9000 rpm. La caracterización óptica

y estructural de las muestras se realizó por transmitancia UV-visible y microscopias.

El tratamiento de hidrólisis ácida no afecta la composición química ni la estructura cristalina de la materia prima. En el Apéndice II se muestran datos que demuestran lo anterior.

6.1 Caracterización óptica

En esta sección se muestran los resultados de las mediciones de elipsometría de matriz de Mueller de las películas quirales de la serie **Am-1,2 y 3**. Se midió en el modo de reflexión variando el ángulo de incidencia entre 20° y 75° con pasos de 5° y en modo de transmisión a incidencia normal, en ambos casos se reporta los espectros en el intervalo espectral de 250 a 1000 nm. Además, se muestran los resultados de la caracterización de las propiedades de polarización y actividad óptica de las películas. También se incluyen los resultados de las mediciones de la muestra **NCC700J**, ver los detalles de esta muestra en el Capítulo 4.

6.1.1 Matriz de Mueller de la muestra Am-3

En esta tesis se considera que la estructura monodominio corresponde al caso cuando los nanocristales de quitina o celulosa dentro de cada capa de la estructura helicoidal se encuentran alineados en la dirección del director, ver *sección 2.2*, y el eje de la hélice es normal a la superficie de la muestras. En la estructura multidominio, por otro lado, se considera variaciones en el valor de Δ y de la orientación del eje helicoidal con respecto a la normal en dominios vecinos. En la Fig. 6.3 se muestran esquemas de estos dos tipos de estructuras. En el capítulo anterior se mostraron resultados de **M** que sugieren que la cutícula del *C. mutabilis* presenta una estructura helicoidal monodominio. Lo anterior se observó en áreas mayores a 100 μm^2 .

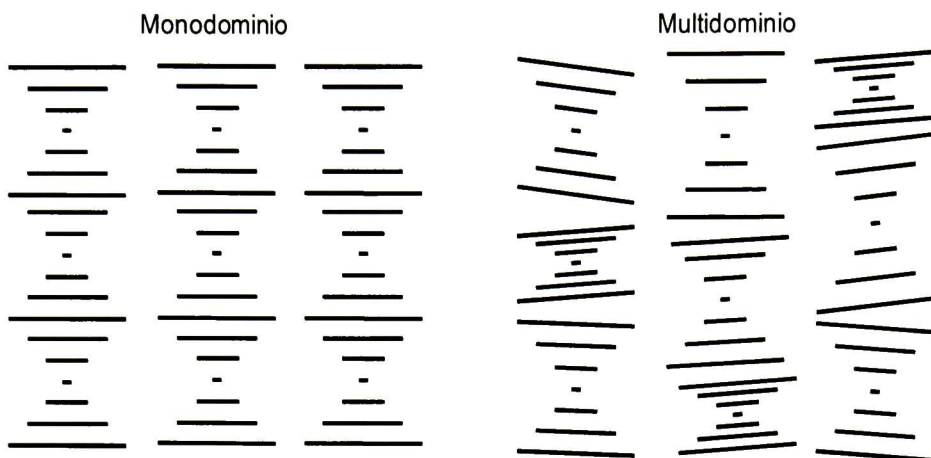


Figura 6.3. Esquema de un sistema helicoidal multidominio con una distribución de tamaño de giro y orientación del eje helicoidal.

En la introducción a este capítulo se presentaron micrografías ópticas de las películas **Am-1,2** y **3** en la Fig. 6.2, en las cuales se muestra que la topografía de las películas presenta muchos defectos. En las micrografías se observan cambios de color muy marcados a lo largo de toda la superficie de las películas. Esta descripción de las muestras nos indica que la estructura esperada es del tipo multidominio, con posibles variaciones de Λ y desviaciones del eje helicoidal con respecto a la normal.

En la Fig. 6.4 se muestran los espectros de MM como función de la longitud de onda y el ángulo de incidencia de la cutícula del *C. mutabilis* y de las muestra **Am-3**. Cualitativamente, en los espectros de MM de la muestra **Am-3** se observan las simetrías de sistemas quirales que muestra la cutícula. Los valores de los elementos de **M** de **Am-3** son bajos y la reflexión de Bragg se muestra como una banda ancha. Estas características en los espectros experimentales de **M** se ha demostrado que corresponden a una estructura helicoidal multidominio, donde existe una distribución en la orientación del eje helicoidal y del valor de Λ [47-48].

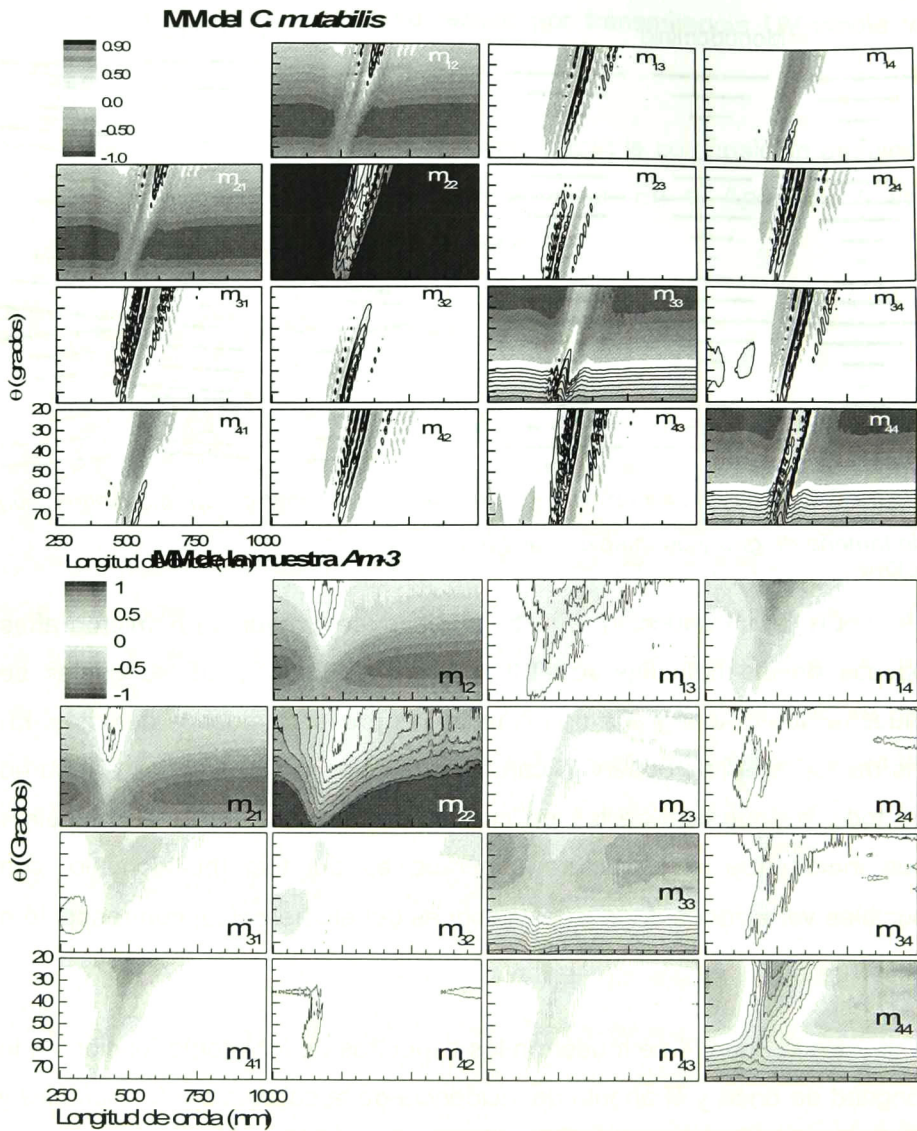


Figura 6.4. Mapa de contorno de los espectros experimentales de la matriz de Mueller de la película **Am-3** medidos a ángulos de incidencia entre 20 y 75°.

El origen de la estructura multidominio está dictado por el ordenamiento de los NCCh en las suspensiones durante el secado de las películas. Es importante tener en mente que las suspensiones de NCCh con ordenamiento nemático quiral representan una situación de equilibrio. Ahora bien, la formación de las películas por evaporación del agua es un proceso difícil de controlar en el que se rompe el equilibrio y existen

variaciones en la velocidad de secado en diferentes zonas de la muestra. Al aumentar la concentración de las suspensiones durante el secado aumenta la probabilidad de que los NCCh aproximen unos a otros a tal grado que, debido a su forma alargada, se bloqueen entre sí ocurriendo un fenómeno conocido como gelación física. En este estado de gel los NCCh no podrán reorganizarse más y cualquier estado organizado o desorganizado se mantendrá hasta que se evapore por completo el agua y se forme una película seca. Algunos posibles factores que se cree promoverán la formación de la estructura multidominio son: burbujas de aire en las suspensiones, aglomerados de NCC, gradientes de temperatura y humedad durante el secado.

6.1.2 Propiedades de polarización de la muestra Am-3

En esta sección se muestran los cálculos de las propiedades de polarización de la luz reflejada por **Am-3** cuando se ilumina con luz no polarizada. El grado de polarización P , azimut $|\varphi|$ y elipticidad e se calcularon a partir de las Ecs. (5.5), (5.6) y (5.7) y el grado de despolarización D para todos los estados de polarización incidentes a partir de la Ec. (5.8). Los cálculos de estos parámetros se muestran en las graficas polares de contorno de la Fig. 6.5, donde λ representa la coordenada radial y P , $|\varphi|$, e o D la coordenada polar.

En la región espectral de la reflexión de Bragg el haz reflejado por la película quiral muestra una polarización tipo izquierda con $P \approx 0.7$ y $e \approx -0.7$ a ángulos de incidencia bajos ($\theta < 30^\circ$). Para ángulos de incidencia más rasantes la película refleja luz con carácter lineal y polarización s ($e \approx 0$ y $|\varphi| \approx 90$).

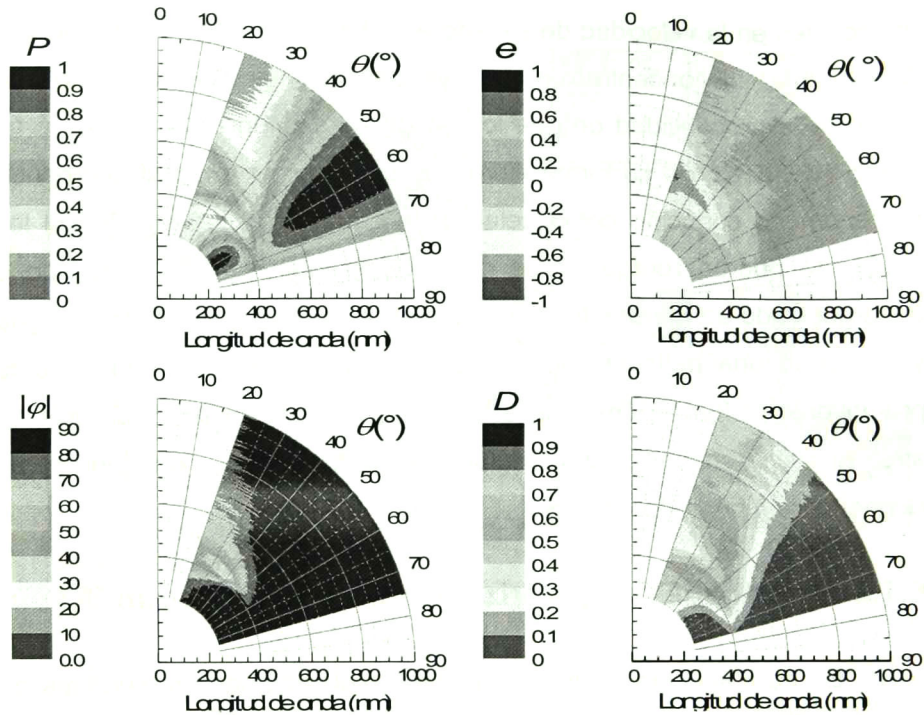


Figura 6.5. Gráficas polares de contorno de (a) grado de polarización P , (b) acimut $|\varphi|$, (c) elipticidad ε y (d) grado de despolarización D . P , $|\varphi|$ y ε son propiedades del haz reflejado para luz incidente no polarizada y D es el grado de despolarización producido por todos los estas de polarización incidentes.

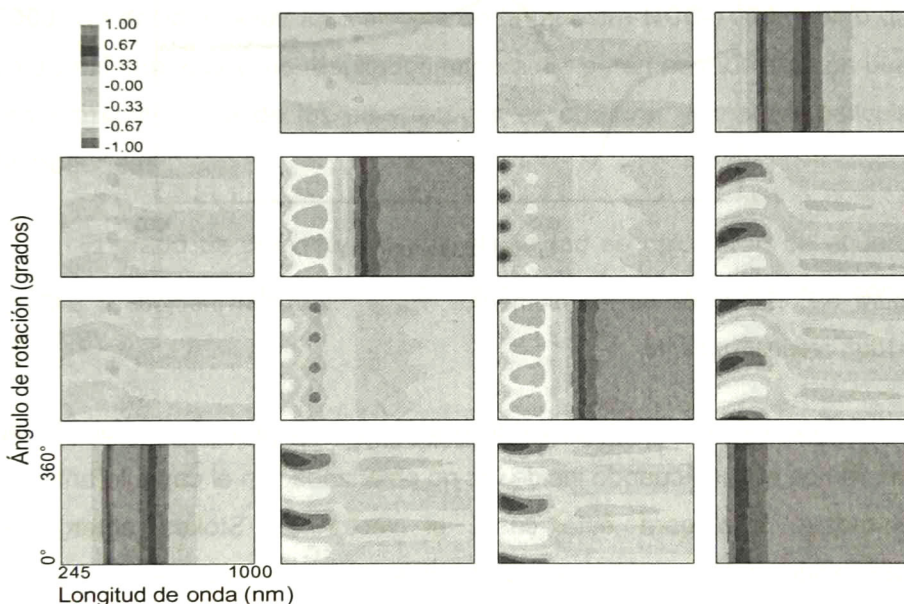
Para las longitudes de onda fuera de región de selección selectiva, el estado de polarización del haz reflejado es cualitativamente similar al de la cutícula, en donde para la mayoría de longitudes de onda y ángulos de incidencia se observa un carácter lineal con polarización s ($\varepsilon \approx 0$ y $|\varphi| \approx 90$). El grado de polarización es máximo $P \approx 1$ alrededor $\theta \approx 55^\circ$, y para ángulos menores a 45° y para la mayoría de las longitudes de onda el grado de despolarización D toma valores entre 0.2 y 0.5.

6.1.3 Matriz de Mueller y sus relaciones de simetría: modo de transmisión

El análisis de películas mediante elipsometría de matriz de Mueller en modo de transmisión es menos común que el modo de reflexión. En esta sección mostraremos algunas relaciones de simetría entre los

elementos de **M** de la película **Am-1**. Los espectros se midieron bajo incidencia normal rotando el ángulo acimutal de 0 a 360° con pasos de 10°.

En la Fig. 6.6 se muestran los espectros de **M** como función de la longitud de onda y ángulo acimutal en un mapa de contorno. De igual manera que en las demás matrices de Mueller mostradas en esta tesis, los elementos están normalizados con respecto al elemento m_{11} . La primera característica a señalar son las interrelaciones de los elementos de **M**. Cabe mencionar que las simetrías observadas en el modo de transmisión difieren de aquellas discutidas previamente para el modo de reflexión. Se observa que los elementos de la diagonal secundaria muestran simetrías $m_{41}=m_{14}$ y $m_{23}=-m_{32}$.



*Figura 6.6. Mapa de contorno de los espectros experimentales de matriz de Mueller de la película **Am-1** medidos por el modo de transmisión rotando el ángulo acimutal.*

En el capítulo anterior se comentó el efecto que tiene la rotación de la muestra a ciertos ángulos específicos. La rotación de 90° de la muestra causaran la inversión en el signo de algunos elementos de **M** y en la rotación de 180° los elementos de **M** se mantendrán invariantes. En la

Fig. 6.8 se observa que todos los elementos fuera de las diagonales son sensibles a estas rotaciones. El elemento m_{41} es invariante ante cualquier rotación sobre el eje helicoidal.

Además de las simetrías de rotación en los elementos, se observa que algunos elementos de \mathbf{M} se intercambian bajo una rotación de 45° . Por ejemplo, en la Fig. 6.7 se observa que el elemento m_{21} para $\phi=50^\circ$ prácticamente se intercambia con el elemento m_{31} para $\phi=100^\circ$. Se eligieron esos dos espectros porque solo se midió \mathbf{M} a ángulos múltiplos de 10, aunque la diferencia es de 50° y no de 45° se observa que los elementos están prácticamente intercambiados.

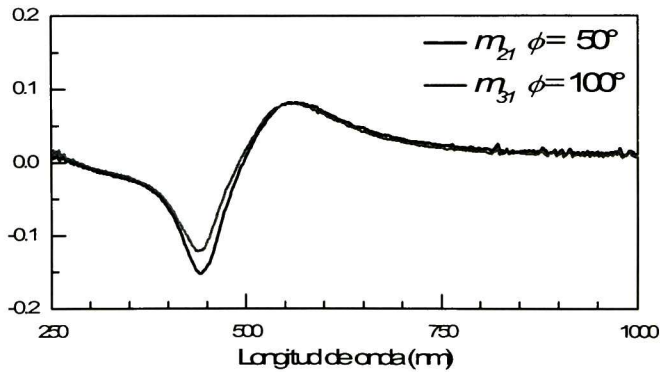


Figura 6.7. Espectros de los elementos m_{21} y m_{31} de \mathbf{M} medidos a $\phi=50$ y $\phi=100^\circ$, respectivamente.

Para explicar el origen del intercambio de los elementos de \mathbf{M} tomaremos el caso cuando incide luz no polarizada. En el capítulo anterior se mostró que para este caso, el vector de Stokes emergente (transmitido) está dado por los elementos de la primera columna de \mathbf{M} . Así, de acuerdo con la Ec. (6.1) tenemos,

$$\begin{bmatrix} I \\ Q \\ U \\ V \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} I_p + I_s \\ I_p - I_s \\ I_{+45^\circ} + I_{-45^\circ} \\ I_D - I_I \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ m_{21} \\ m_{31} \\ m_{41} \end{bmatrix} \quad \text{Ec. (6.1)}$$

en donde se observa que los elementos correspondientes a polarización lineal Q y U del vector de Stokes, se intercambian mediante una rotación de 45° , por este motivo cuando la muestra se rota $\phi=45^\circ$ se da el intercambio entre m_{21} y m_{31} .

6.1.4 Propiedades de polarización de las películas Am-1 y NCC-700J

En esta sección se muestran los cálculos del grado de polarización y la elipticidad para el caso cuando se incide luz no polarizada y se detectan los estados de polarización circular derecha e izquierda y no polarizado. También se muestra el cálculo del grado de despolarización para todos los estados de polarización de las muestras **Am-1** y **NCC-700J**. Se decidió incluir los cálculos de la muestra **NCC-700J** debido que se aproximan más a los resultados esperados para una muestra con buen ordenamiento. Una de las perspectivas es preparar y analizar películas homogéneas.

El grado de polarización y la elipticidad se calcularon de acuerdo con las Ecs. (6.2) y (6.3) y el grado de despolarización de acuerdo con la Ec. (5.8).

$$P = \frac{\sqrt{(m_{21} \pm m_{24})^2 + (m_{31} \pm m_{34})^2 + (m_{41} \pm m_{24})^2}}{(1 \pm m_{41})} \quad \text{Ec. (6.2)}$$

$$e = \tan \left(\frac{1}{2} \arcsin \frac{(m_{41} \pm m_{24})}{\sqrt{(m_{21} \pm m_{24})^2 + (m_{31} \pm m_{34})^2 + (m_{41} \pm m_{24})^2}} \right) \quad \text{Ec. (6.3)}$$

En la Fig. 6.8(a) se muestran los espectros de las intensidades detectadas para los estados de polarización circular derecha (I_{CD}), circular izquierda (I_{CI}) y no polarizada (I_{NP}). Las intensidades de la muestra **Am-3** (líneas punteadas) son bajas debido a la dispersión de luz, siendo ésta mayor a longitudes de onda corta. Por este motivo nos enfocaremos en el

análisis de la película **NCC-700J**. La intensidad detectada para luz no polarizada está dada por el promedio de las intensidades de los estados de polarización circular izquierda y derecha detectados $I_{NP}=(I_{CD} + I_{CI})/2$. En la Fig. 6.8 se observa que en la región de reflexión tipo Bragg la intensidad detectada I_{CI} disminuye hasta cerca de 0.1 indicando baja transmisividad de luz con polarización circular izquierda en esta región espectral mientras que I_{CD} se mantiene prácticamente constante en esta región espectral. Fuera de la reflexión de Bragg, la luz se propaga más o menos con el mismo estado de polarización.

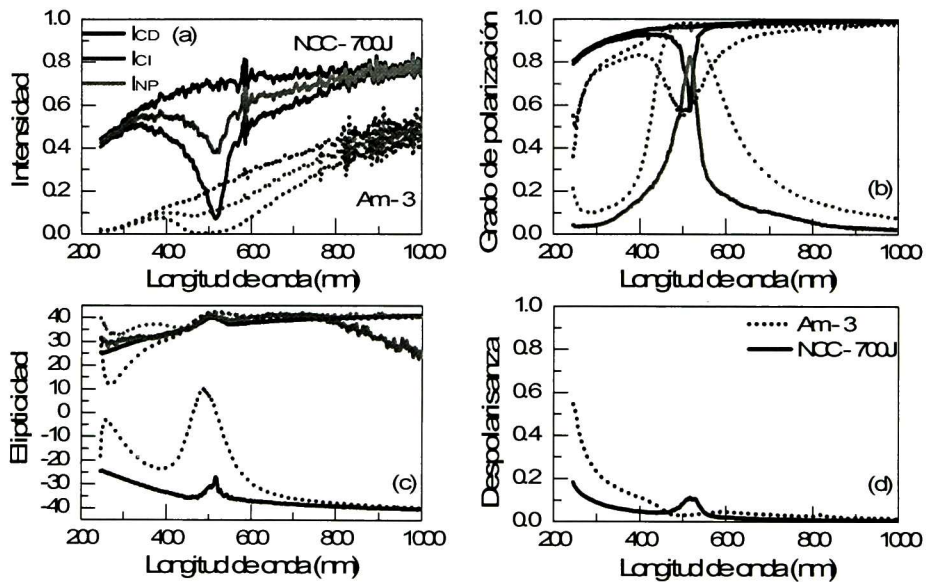


Figura 6.8. Espectros de: (a) Intensidades detectadas de los estados de polarización circular derecha I_{CD} , circular izquierda I_{CI} y no polarizada I_{NP} ; (b) Grado de polarización; (c) Elipticidad; y (d) grado de despolarización.

En la región de reflexión de Bragg, para luz incidente no polarizada se transmite luz con un grado alto de polarización ($P \approx 0.8$) Fig. 6.8(b) y elipticidad positiva Fig. 6.8(c). Para luz incidente con polarización circular derecha el grado de polarización es $P > 0.95$ y la elipticidad alta, contrariamente, luz incidente con polarización circular izquierda es parcialmente despolarizada ($P < 0.6$) y disminuye la elipticidad ($e < 30^\circ$). El grado de despolarización para todos los estados de polarización incidentes muestra un valor alrededor de $D = 0.15$ en la región de reflexión

selectiva. Fuera de tal región la despolarización es baja a longitudes de onda larga e incrementa a menores longitudes de onda. Esto último probablemente se debe a dispersión entre fronteras de los múltiples dominios que conforman las películas.

6.1.5 Actividad óptica

La actividad óptica es un fenómeno observado cuando un material interactúa con un haz electromagnético polarizado y se acopla selectivamente con la componente polarizada circular derecha o izquierda. Se dice que un material quiral es ópticamente activo cuando presenta dicroísmo y birrefringencia circular. La diferencia entre la absorción de luz con polarización circular izquierda y derecha, y el valor del dicroísmo circular se calcularon a partir de las ecuaciones,

$$\Delta A = A_{CI} - A_{CD} = -\log(I_{CI}) + \log(I_{CD}) \quad \text{Ec. (7.1)}$$

$$\tan(\theta) = \frac{\sqrt{I_{CD}} - \sqrt{I_{CI}}}{\sqrt{I_{CD}} + \sqrt{I_{CI}}} \quad \text{Ec. (7.2)}$$

En la Fig. 6.9 se muestran los espectros de las intensidades I_{CI} y I_{CD} detectadas, la diferencia entre la absorción de luz circular derecha e izquierda ΔA y el dicroísmo circular calculados a partir de los espectros experimentales de **M** de las muestras **Am-3** y **NCC-700J**. En la reflexión de Bragg, la película quiral de NCC aparentemente absorbe más la polarización circular izquierda, el valor positivo de elipticidad ($\tan\theta \approx 0.5$) indica que se detecta luz con polarización elíptica derecha. El dicroísmo circular (θ), calculado a partir del espectro de elipticidad, muestra valores altos ($\theta \approx 30$). Las moléculas quirales generalmente muestran valores de dicroísmo circular muy bajos ($\theta < 1$), el valor obtenido para las películas de NCC no es accesible en polarímetros comerciales. Fuera de la reflexión de Bragg no se observa actividad óptica.

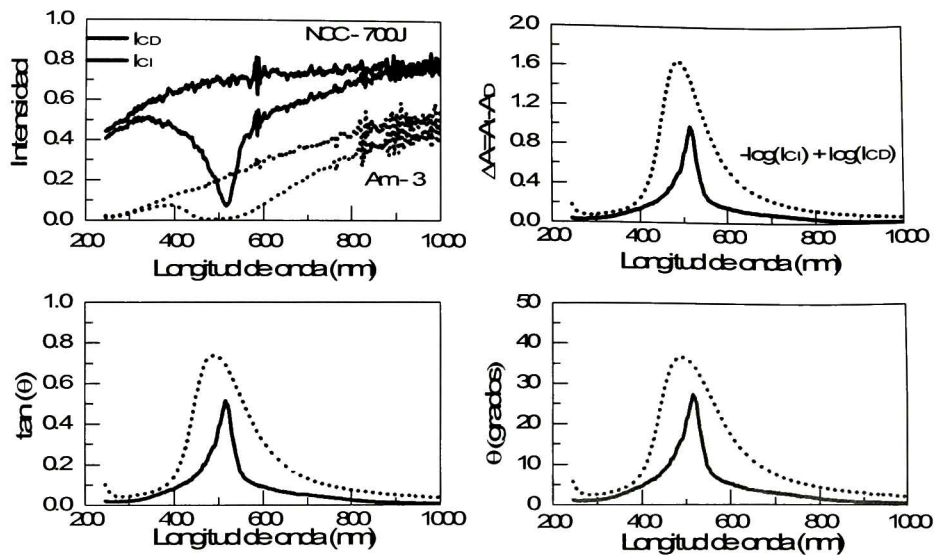


Figura 6.9. (a) Intensidades detectadas de las polarizaciones circular derecha e izquierda. (b) Diferencia entre la absorción de las polarizaciones circulares izquierda y derecha. (c) Elipticidad $\tan(\theta)$ y (d) dicroísmo circular (θ).

Cuando un haz de luz con polarización lineal atraviesa un material con birrefringencia circular no hay cambio en el estado de polarización pero la dirección de la polarización rota mientras las ondas atraviesan el material. Tal efecto de rotación puede investigarse de los espectros experimentales de \mathbf{M} a partir del cálculo de P , e y $|\varphi|$ para cuando incide luz con polarización lineal. Para este caso, la rotación se observa directamente en el azimut.

En la Fig. 6.10 se muestran los espectros de las intensidades detectadas para luz polarizada linealmente paralela (I_p), perpendicular (I_s), a 45° (I_{+45}) y -45° (I_{-45}) con respecto a la horizontal. Se observa que las intensidades para las diferentes direcciones de polarización son prácticamente iguales en todo el intervalo espectral. En la reflexión de Bragg se observa una disminución en la intensidad, esto se debe a la luz que se refleja selectivamente. El grado de polarización es alto para longitudes de onda larga ($\lambda > 550$ nm) y se despolariza un poco en la reflexión de Bragg. En la Fig. 6.8 se mostró el cálculo del grado de despolarización para todos los estados de polarización incidentes. En los

espectros de elipticidad y azimut se observa que a longitudes de onda larga ($\lambda > 600$ nm) el haz transmitido tiene un carácter lineal y la dirección de polarización no se rota, sin embargo, conforme disminuye la longitud de onda la dirección de polarización rota en sentido negativo aproximadamente 20° y después rota en el sentido opuesto y se mantiene a longitudes de onda cortas. En la posición espectral central entre las rotaciones el haz muestra un carácter elíptico con valores de $e > 30^\circ$. Para longitudes de onda corta, antes de la reflexión de Bragg, se esperaba que la dirección de rotación regresara a la polarización lineal del haz incidente. Se desconoce el motivo pero entre otras razones los efectos de dispersión de luz pueden contribuir de manera importante.

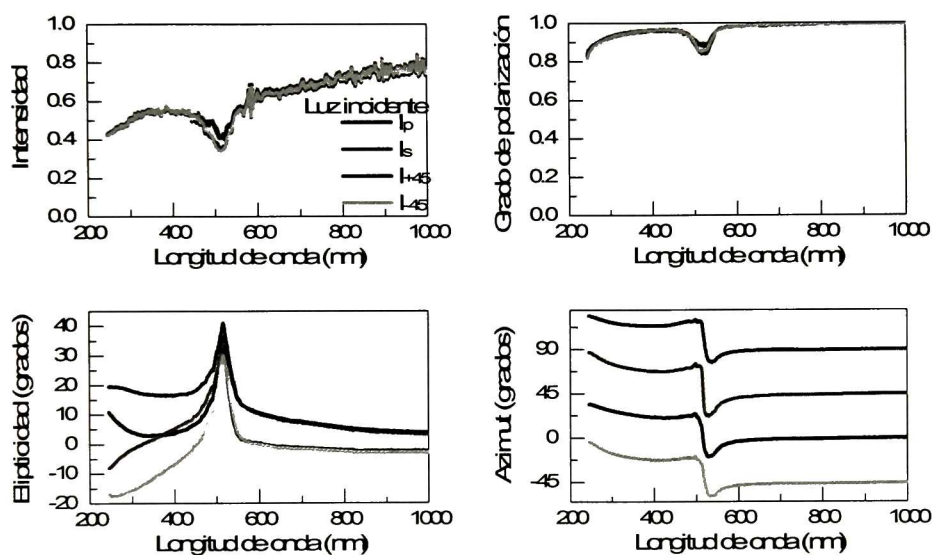


Figura 6.10. (a) Intensidades detectadas de las polarizaciones lineales. (b)-grado de polarización, (c)-elipticidad y (d) azimut calculados para polarización lineal a partir de los espectros experimentales de M de la película **NCC-700J**.

6.2 Películas quirales de NCC con valor de giro variable

En esta sección se presentan los resultados de microscopía electrónica y los espectros de transmisión UV-visible de las películas que se prepararon variando el tiempo de agitación. Las muestras se

etiquetaron como **Agit-10**, **Agit-20**, **Agit-30**, **Agit-60** y **Agit-120**, donde el número corresponde al tiempo de agitación de las suspensiones en minutos. En la Fig. 6.11 se muestran fotografías de algunas de las muestras, se utilizaron filtros de polarización circular izquierda y derecha entre la cámara y la muestra, ver más fotografías en el Apéndice II. En las fotografías se observa claramente que las películas reflejan selectivamente luz con polarización de tipo izquierdo.

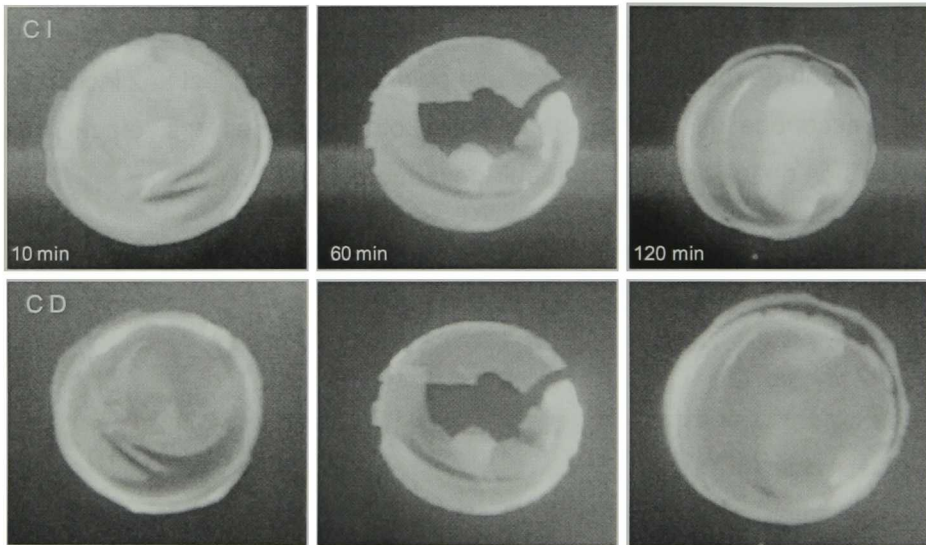


Figura 6.11. Panel superior: Fotografías de las muestra Agit-10, Agit-60 y Agit-120 tomadas utilizando un polarizador circular izquierdo CI. Panel inferior: Fotografías tomadas utilizando polarizador circular derecho CD.

A simple vista, las películas preparadas variando el tiempo de agitación presentan mejor calidad que las películas analizadas en las secciones anteriores. La mejora en la calidad de las muestras se atribuye principalmente al tratamiento de agitación.

6.2.1 Caracterización estructural

6.2.1.1 Microscopia óptica

La superficie de las películas se observó con ayuda de un microscopio óptico con luz no polarizada. La micrografía de la Fig. 6.12 resulta representativa de toda la serie. Las rayaduras que se observan en

la muestra fueron provocadas durante la manipulación. Comparando con las películas de la serie anterior, la cantidad de defectos en la superficie de las muestras disminuyó. En las micrografías se distinguen diferentes dominios constituyendo la película.

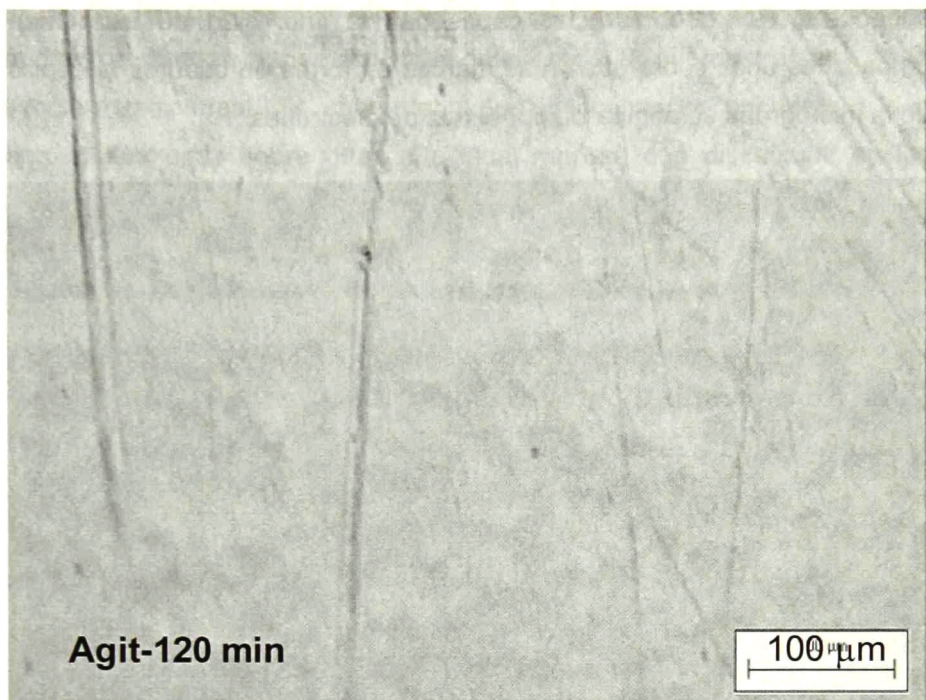


Figura 6.12. Micrografía óptica de la película Agit-120 tomada con luz no polarizada.

6.2.1.2 Microscopia electrónica de la sección transversal

Para el análisis de la sección transversal, las muestras se sumergieron en N_2 líquido durante 5 minutos y después se fracturaron en piezas pequeñas las cuales se montaron para ser observadas con el SEM. Se realizaron múltiples intentos para la caracterización de la sección transversal de las muestras, lamentablemente solo se obtuvieron imágenes de la muestra con 10 min de agitación. Se espera una microestructura similar para las demás muestras.

En la micrografía de la Fig. 6.13 se observa que la película tiene un espesor alrededor de $18 \mu m$, ya que todas las películas se prepararon con

el mismo volumen de suspensión se esperan espesores similares. La película presenta una estructura de multicapas que se asemeja a la observada en la cutícula del *C. mutabilis*. Una característica que resalta a simple vista es la diferencia de espesor entre las capas inferiores y superiores. Por otro lado, las capas dan la impresión de estar bien empacadas unas sobre otras. Las marcas en forma de cuadros al centro de la micrografía se originaron por el haz de electrones.

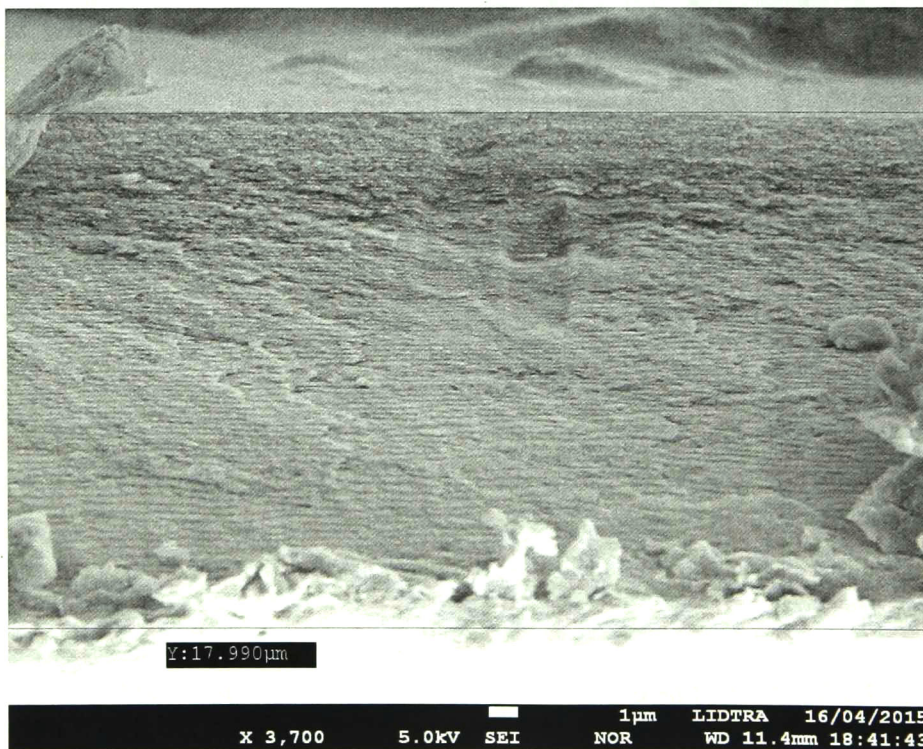


Figura 6.13. Micrografía electrónica de la sección transversal de la muestra Agit-10.

El origen de las diferencias de espesor entre las diferentes capas de la película podría explicarse a partir de la preparación. Las películas se preparan colocando la suspensión de NCC dentro de una caja de Petri y se deja secar por un par de días. Por lo tanto, una de las caras de la película estará en contacto con el ambiente todo el tiempo y la otra con el fondo plano de la caja de Petri. Es de esperar que esto tenga efecto en el espesor de las capas. De la micrografía podemos adivinar cual

95

corresponde a la cara del fondo, la caja es muy plana y no se espera observa la rugosidad que muestra la superficie de la micrografía, por lo tanto, la cara del foto será la superficie inferior de la micrografía.

En las micrografías de la Fig. 6.14 se observa que a mayores aumentos quedan expuestos más detalles de la microestructura de la sección transversal. Se comprueba que las capas se encuentran bien empacadas unas sobre otras. De igual manera que discutimos en las micrografías de la cutícula, dos capas corresponden a un giro de 360° de los NCC. Observando con cuidado al centro de la micrografía derecha, se distingue como los NCC se hallan organizados en planos y en algunas regiones se observa la rotación característica de las capas de la estructura helicoidal. El número de capas que forman una rotación de 360° tiene un efecto en las propiedades de polarización de las muestras, de las micrografías podemos adivinar que no supera a 15 el número de capas que conforman una giro de 360° .

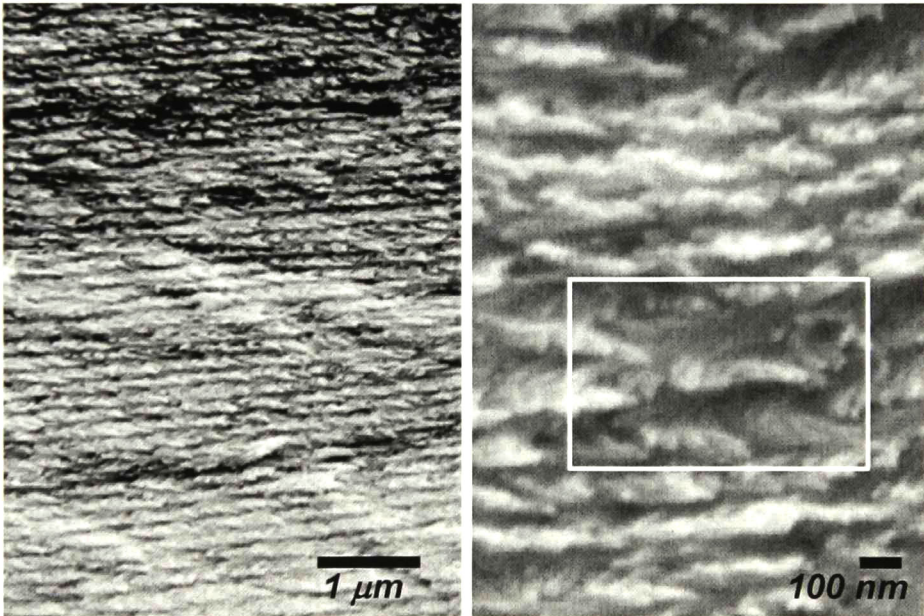


Figura 6.14. Micrografías de SEM de la sección transversal de la muestra Agit-10.

A partir de las micrografías en las Fig. 6.13 y 6.14 obtenemos valores de giro Δ aproximados de 280 nm y 580 nm para las capas superiores e inferiores, respectivamente.

6.2.2 Transmitancia UV-visible de películas con diferente Δ

La caracterización óptica de las películas con diferentes valores de Δ se realizó por transmitancia a incidencia cercana a la normal en el intervalo espectral 240-840 nm. Las mediciones se realizaron en diferentes regiones de las muestras. En la Fig. 6.13 se muestran los espectros de transmisión de las películas **Agit-0, 10, 20, 30, 60 y 120**, solo se presenta una medición por película.

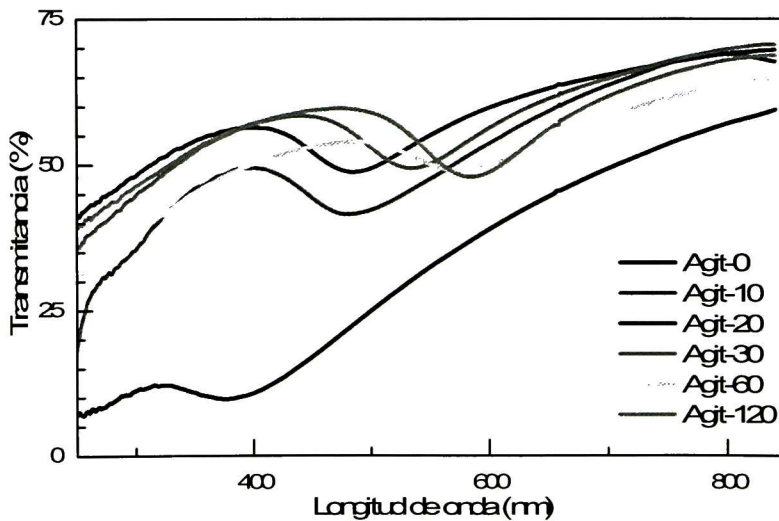


Figura 6.15. Espectros de transmitancia UV-visible medidos a incidencia cercana a la normal de las películas **Agit-0, 10, 20, 30, 60 y 120**.

En los espectros de la Fig. 6.16 se observa la banda de transmisión característica de sistemas quirales, en este rango espectral se reflejan y transmiten los modos de propagación circular izquierda y derecha, respectivamente. No fue posible medir los correspondientes espectros reflectancia debido a la muestra dispersa luz en la superficie y la razón señal/ruido detectada es baja. En general, la transmitancia de todas las muestras disminuye con la longitud de onda, esto se debe al efecto de

dispersión de luz principalmente. El efecto de dispersión en la muestra **Agit-0** es mayor debido a que en esta muestra existen más aglomerados de NCC ya que no se dio tratamiento de agitación.

La posición central λ_0 , el ancho e intensidad de las bandas dependerá de varios factores estructurales de las muestras. En particular, λ_0 y el ancho de las bandas estará asociado a una distribución de valores de giro Δ . En las micrografías de sección transversal se señaló las diferencias en espesor de las capas dentro de la película y ya se ha mencionado antes la dependencia de la λ_0 con el valor de Δ . Por otro lado, la intensidad de las bandas estará afectada por la dispersión de luz de las muestras y por otro factor estructural que observamos en las micrografías de sección transversal, la cantidad de capas que forman un giro de 360° .

El valor de Δ se puede modificar a través del tratamiento de agitación. De acuerdo con Beck [18] los NCC presentan cargas superficiales debidas a los grupos funcionales ester-sulfato originados durante la hidrólisis, estos grupos funcionales se encuentran apantallados por otros iones residuales presentes en las suspensiones. Durante el tratamiento de agitación la energía suministrada a las suspensiones ayuda a la remoción de las cargas residuales lo que disminuye el apantallamiento de los NCC. Esto se traduce en un aumento de la distancia entre NCC y un aumento del valor de Δ .

Con el objetivo analizar la dependencia de Δ con el tiempo de agitación (energía suministrada), en la Fig. 6.16 se grafica λ_0 contra el tiempo de agitación. Cada muestra se midió en cuatro zonas diferentes, se calculó el promedio de λ_0 y la desviación estándar.

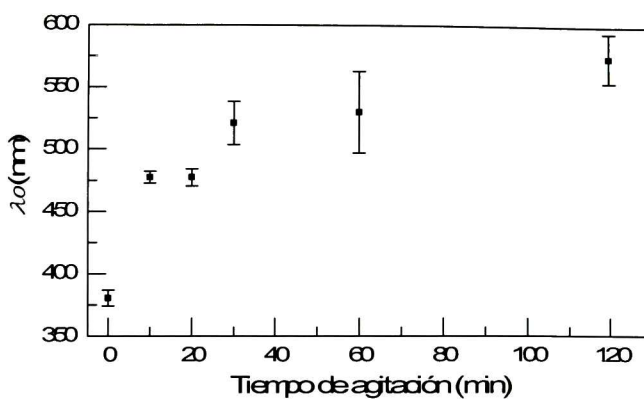


Figura 6.16. Posición central λ_0 de la banda vs tiempo de agitación.

En la Fig. 6.16 se observa que el valor de λ aumenta con la cantidad de energía suministrada, se espera que λ alcance un valor máximo cuando se hayan eliminado todos los iones residuales. Se observa que la desviación estándar de las mediciones aumenta con el tiempo. En principio, esto indicaría variación en λ entre cada zona de medición, pero también podría deberse a otros factores como que la superficie de la película no es completamente normal a la dirección de medición. Una de las perspectivas es ampliar la caracterización por SEM de las muestras.

Capítulo 7. Resultados y discusión III: Películas nanoestructuradas de quitina

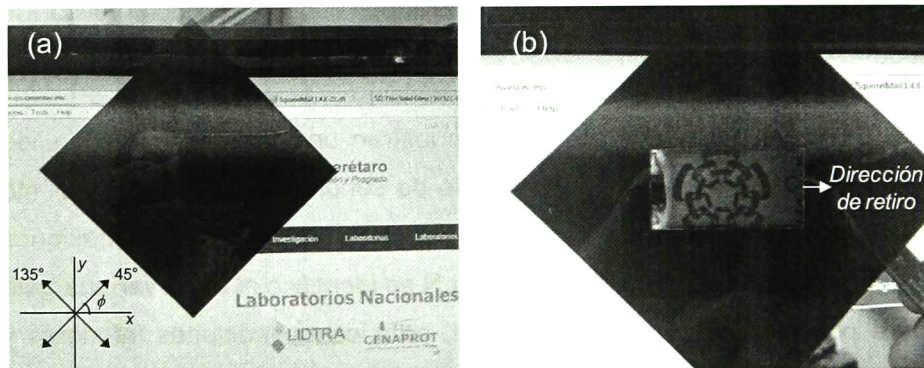
En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización estructural y óptica de películas nanoestructuradas de quitina preparadas por la técnica de inmersión-remoción a partir de suspensiones de nanocristales de quitina NCCh, utilizando quitina grado práctico de caparazón de cangrejo.

Las suspensiones de NCCh muestran una fase de cristal líquido nemática (CLN) en un intervalo amplio de condiciones de procesamiento (tiempos de purificación e hidrólisis) para pHs ácidos y concentraciones superiores a 5% en peso. Esta fase CLN se identificó al observar una gota entre polarizadores lineales cruzados, para concentraciones inferiores y superiores a aprox. 5% en peso se observan la fase isotrópica e anisotrópica, respectivamente.

Se depositaron películas a partir de estas suspensiones de manera similar a las suspensiones de NCC, sin embargo no se obtuvieron películas quirales. Esto se debe a que la fase CLN en las suspensiones de NCC es quiral y en los NCCh solo es nemática. Por este motivo, se decidió depositar películas por la técnica de inmersión-remoción con el objetivo de estudiar el posible alineamiento de los NCCh durante la remoción del substrato de las suspensiones. En este capítulo se presentan resultados de las muestras etiquetadas como **NCCh-4-5hrs** y **NCCh-6-18hrs**, para más detalles de la preparación ir al Capítulo 4.

En la fotografía de la Fig. 7.1(a) se observa el sistema de polarización lineal cruzada en donde se tomaron las fotografías de las muestras. Por un lado, tenemos la pantalla LCD que funciona como una fuente de luz linealmente polarizada y por el otro lado tenemos un polarizador lineal. En el esquema insertado en la fotografía se muestra

que el eje de transmisión del polarizador está a un ángulo de $\phi=45^\circ$ respecto a la horizontal y la pantalla LCD emite luz con polarización lineal a $\phi=135^\circ$. En la Fig. 7.1(b) se muestra la fotografía de la película **NCCh-6-18hrs** entre la pantalla y el polarizador, en este caso alineó el eje de retiro de la muestra con el eje x ($\phi=0$). Al rotar la muestra alrededor del eje z se observó que la intensidad de la luz que atraviesa la muestra se extingue para $\phi=45^\circ$ y 135° .



*Figura 7.1. (a) Sistema de polarización lineal cruzada, fuente de luz polarizada linealmente (pantalla LCD) y polarizador lineal. (b) Fotografía de la película **NCCh-6-18hrs** entre la pantalla y el polarizador.*

De acuerdo con lo anterior, se espera que los NCCh se encuentren más o menos bien orientados a lo largo de una dirección preferencial. El origen del ordenamiento de los NCCh en la película está relacionado a la fase de CLN de la suspensión. En la fase de CLN, los NCCh se encuentran alineados preferencialmente con sus ejes largos a lo largo de una dirección común. Muy probablemente tal dirección está relativamente bien definida en dominios en escalas de decenas o cientos de micras. Cuando se preparan las películas por la técnica de remoción, se espera que la dirección de retiro produzca un ordenamiento preferente de los NCCh en esa dirección debido al arrastre de fluido durante el drenado como se muestra en el esquema de la Fig. 7.2. Así también durante el retiro parte del agua contenida en la película comienza a evaporarse. Los diferentes experimentos realizados mostraron que después de

aproximadamente 3 hrs las películas terminaban de secarse por completo.

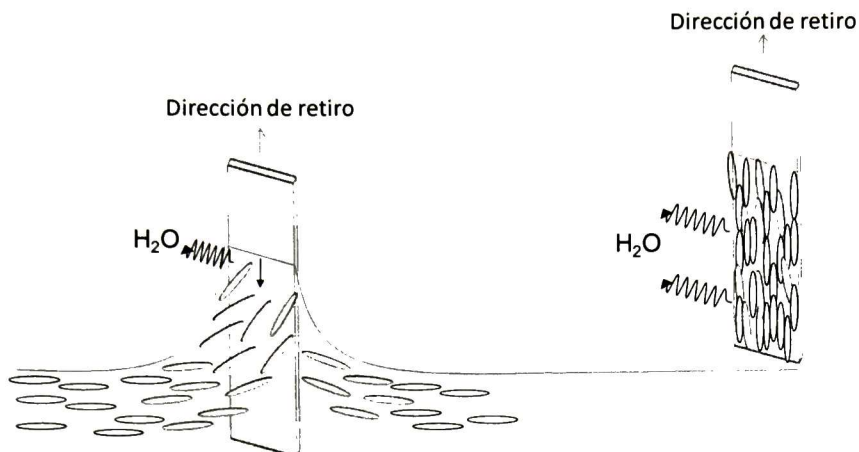


Figura 7.2. Esquema de la alineación de los NCCh durante el retiro del sustrato.

7.1 Caracterización estructural

7.1.1 Sección transversal de las películas de NCCh

En algunas de las películas depositadas se observó que parte de ellas podía desprenderse con relativa facilidad. Este hecho sirvió para estudiar la sección transversal de su microestructura tal y como se muestra en la Fig. 7.3 para la película **NCCh-6-18hrs**. Cabe mencionar que estas películas no soportadas (libres) tienden a romperse con facilidad lo cual dificulta su manejo. La muestra se colocó a una orientación de 45° como lo indica el esquema insertado. En dicha micrografía en sección transversal se observa con claridad la orientación de los NCCh la cual está señalada por la flecha de la Fig. 7.3.

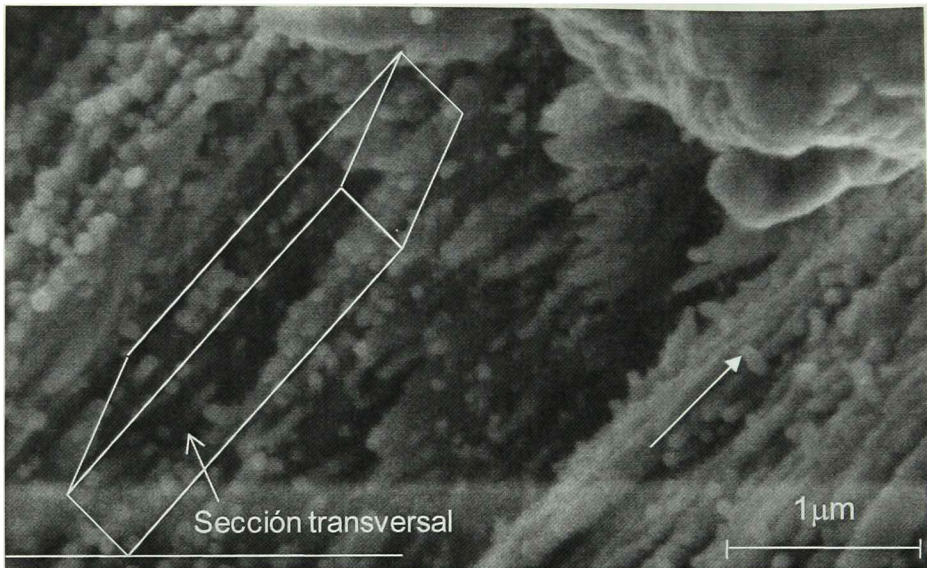


Figura 7.3. Micrografía de SEM de la sección transversal de la película NCCh-6-18hrs.

El espesor de las películas se midió de las micrografías de la Fig. 7.4, los espesores observados de las películas **NCCh-4-5hrs** y **NCCh-6-18hrs** son ca. 18.5 y 13.8 μm , respectivamente.

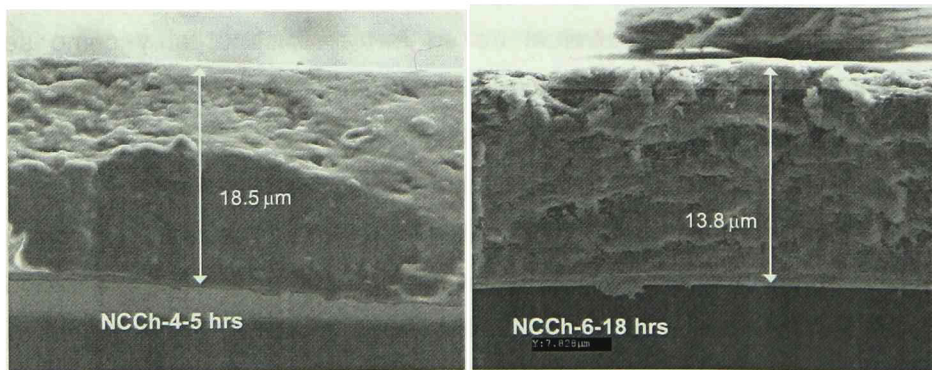


Figura 7.4. Micrografías de la sección transversal de las películas **NCCh-4-5 hrs** y **NCCh-6-18 hrs**.

7.1.2 Topografía de la superficie de las películas de NCCh

La topografía de la superficie de las películas se estudió por microscopia de fuerza atómica. Las mediciones se realizaron en modo *tapping* para evitar que la punta modificara la superficie de la muestra. En la Fig. 7.5 se muestran las micrografías de AFM de la película **NCCh-4-5 hrs** libre medidas en áreas de 200x200 nm, 500x500 nm y 1x1 μm , en la columna de la izquierda se muestra la altura y en la derecha la fase. Aun cuando el eje de retiro no está alineado con ninguno de los ejes, en las micrografías se observa que los NCCh muestran un ordenamiento preferencial. Es de esperar que este ordenamiento sea aproximadamente en la dirección de retiro.

A partir de las micrografías se midieron diámetros de los NCCh obteniéndose valores que varían entre 20 y 35 nm. Al ser mayores estos valores a los determinados por difracción de rayos X en la materia prima, se puede concluir que lo que se observa tanto en AFM como en SEM corresponde a aglomerados de NCChs.

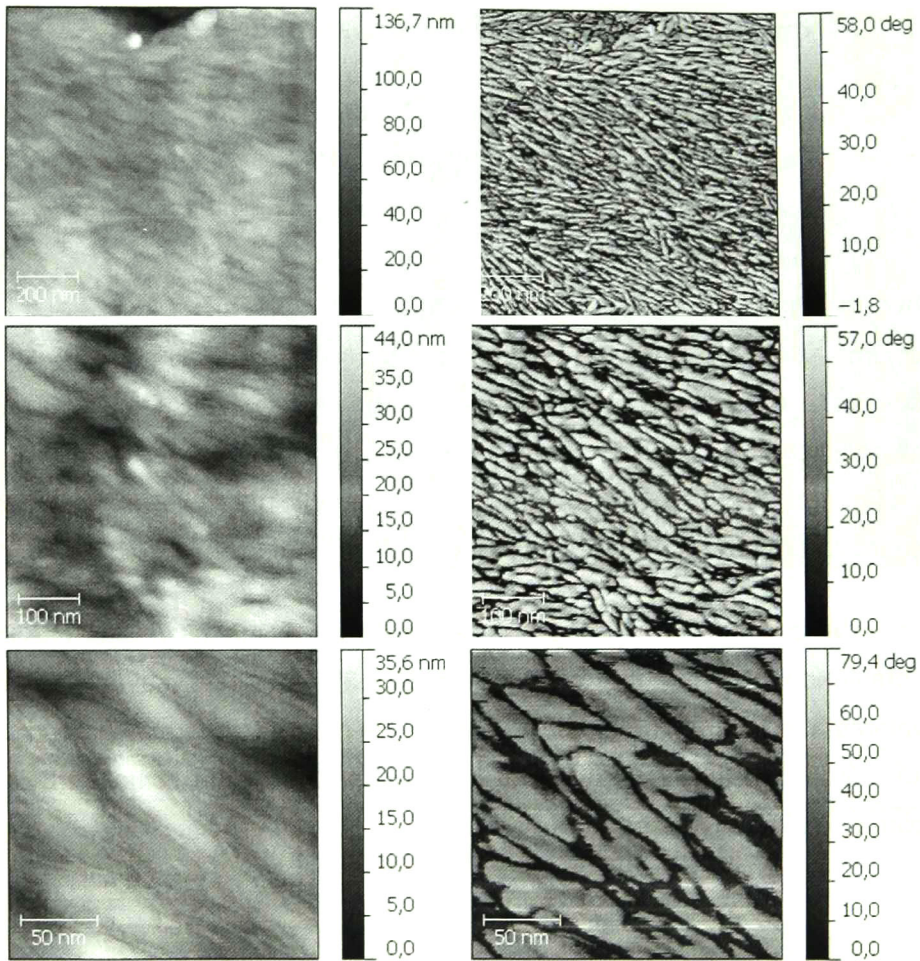


Figura 7.5. Micrografías de AMF de la película NCCh-5-4 hrs. Imágenes de altura (columna izquierda) y fase (columna derecha). Las áreas de medición fueron $1 \times 1 \mu\text{m}$ (imágenes superiores), $500 \times 500 \text{ nm}$ (imágenes centrales) y $200 \times 200 \text{ nm}$ (imágenes inferiores).

7.1.3 Dicroísmo lineal en los modos de vibración en el espectro infrarrojo

En esta sección se presenta el análisis de los espectros de infrarrojo medidos con luz polarizada linealmente a lo largo de la dirección de retiro y en la dirección perpendicular. Se presume que los NCCh se encuentran preferencialmente alineados en la dirección de retiro, por lo tanto se espera que la estructura cristalina de los NCCh se manifieste por

medio de diferencias en los modos de vibración de infrarrojo medidos en la dirección del eje largo de los NCCh (eje *c*) y la dirección perpendicular (plano *ab*). En esta ocasión, se empleó un pedazo de película libre de ca. 3x5 mm² en la cual se identificó la dirección de retiro de forma vertical para las mediciones.

En la Fig. 7.6 se muestran los espectros de absorbancia en el intervalo espectral de 600 a 4000 cm⁻¹ de la película **NCCh-4-5 hrs** medidos con el equipo Spectrum GX (Perkin Elmer). La línea negra *A₀* corresponde al espectro de absorbancia medido con luz con polarización lineal a lo largo de la dirección de retiro y la línea roja *A₉₀* corresponde al espectro de absorbancia medido a 90° con respecto de la dirección de retiro como se muestra en el esquema. Se identifican algunas bandas con los grupos funcionales que absorben en esas frecuencias.

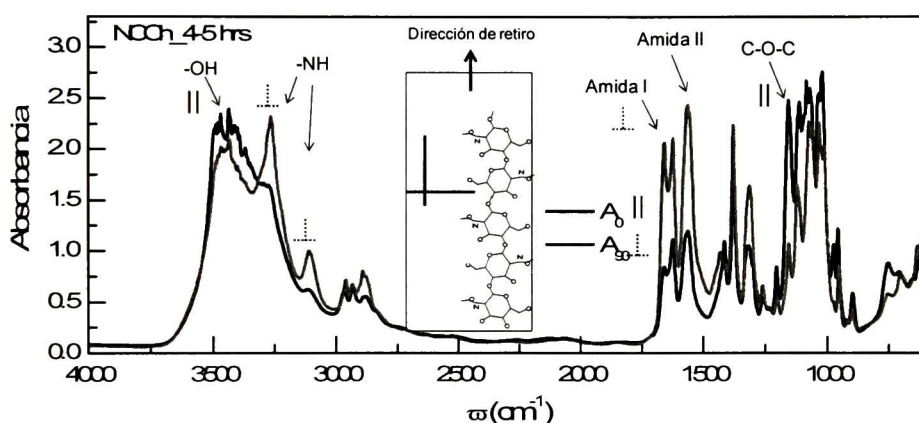


Figura 7.6. Espectros de absorción de FTIR de la película **NCCh-4-5 hrs** medidos en la dirección de retiro (||) y a 90° (|).

Las diferencias observadas entre las intensidades de las bandas en los espectros de *A₀* y *A₉₀* de la Fig. 7.6 son indicativas de anisotropía en las películas. La identificación de las bandas de absorción de la α -quitina está ampliamente discutida en la literatura. En la tabla se muestran las frecuencias de absorción y la identificación de las bandas de absorción de los espectros de la Fig. 7.6. Se designa a una banda como paralela (||) si

la absorción en A_0 es mayor que en A_{90} , y viceversa, una banda es perpendicular (\perp) si la absorción en A_{90} es mayor que en A_0 .

Tabla 7.1. Asignación de las bandas de absorción de FTIR para películas de NCCh orientados.

Frecuencia de absorción (cm^{-1})	Polarización	Identificación
3480, 3435		Estiramiento O-H
3265	\perp	Estiramiento N-H (asimétrico)
3108	\perp	Estiramiento N-H (simétrico)
2961		Estiramiento C-H ₃ (asimétrico)
2934	, \perp	Estiramiento C-H ₃ (simétrico) y C-H ₂ (asimétrico)
2891	\perp	Estiramiento C-H
1658	\perp	Amida I (un enlace de H)
1622	\perp	Amida I (doble enlace de H)
1564,1556	\perp	Amida II
1431, 1415	\perp ,	Deformación CH ₃ y doblamiento CH ₂
1379	, \perp ?	Doblamiento C-H y deformación simétrica C-H ₃
1316	\perp	Amida III y modo meneo de CH ₂
1261	\perp	?
1230	?	?
1205		?
1157		Estiramiento asimétrico C-O-C (enlace glucosídico)
1121		Estiramiento asimétrico en fase del anillo
1068		Estiramientos C-O

El origen de una banda paralela o perpendicular está relacionado al ordenamiento de las cadenas de α -quitina dentro de la estructura cristalina de los NCCh. Por lo tanto, el análisis de las bandas de FTIR se enfocará principalmente en los enlaces que, debido al ordenamiento de los átomos dentro de los cristales de α -quitina, absorben

preferencialmente la componente del vector eléctrico de la radiación incidente paralela o perpendicular a las cadenas del polímero. Los enlaces que cumplen con esta condición son el N-H (\perp), las amidas I y II (\perp), y el enlace glucosídico C-O-C (\parallel).

En la región espectral de 2700 a 3600 cm^{-1} se observan bandas tanto perpendiculares como paralelas debidas a las vibraciones de los grupos hidroxilo, amina y grupos C-H's. De acuerdo con la estructura cristalina de la α -quitina los enlaces N-H son perpendiculares a la sección transversal de los NCCh como se muestra en el esquema de la Fig. 7.7. En correspondencia con lo anterior, en los espectros de FTIR de la Fig. 7.7 se observa que las bandas de absorción correspondientes a los estiramientos simétricos y asimétricos del enlace N-H son preferentemente ortogonales a la dirección de retiro.

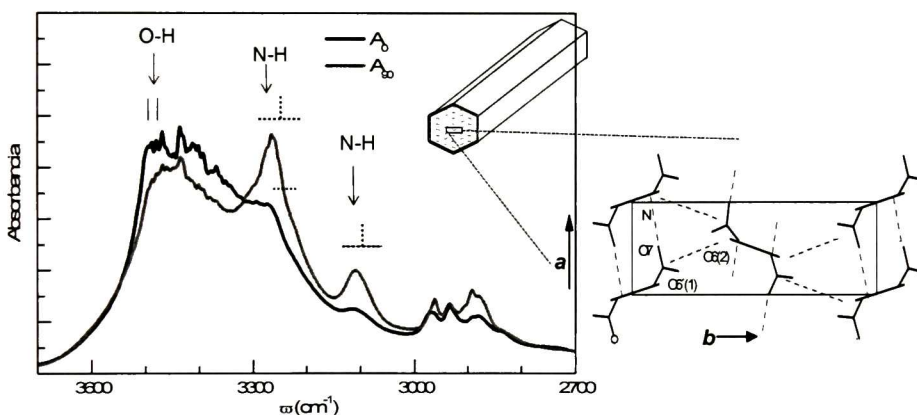


Figura 7.7. Espectros de absorción en el intervalo espectral de 2700-3600 cm^{-1} y esquema de la estructura cristalina de la sección transversal de los NCCh.

El grupo carbonilo C=O enlazado del grupo amida usualmente absorbe alrededor de los 1640 cm^{-1} . En los espectros de la Fig. 7.8 se observa un doblete fuertemente perpendicular con frecuencias de 1658 y 1622 cm^{-1} . De acuerdo con el modelo de Minke y Blackwell [36], la estructura de la α -quitina contiene dos tipos de grupos amida. En el primer tipo, la mitad de los grupos carbonilos de la amida forman enlaces de hidrógeno intermoleculares con el grupo N-H de la cadena adyacente

como se muestra en el esquema de la Fig. 7.7. La otra mitad de los grupos carbonilo, además del enlace intermolecular $C=O-H-N$, forma enlaces intramoleculares con el grupo CH_2OH del anillo glucosídico vecino como se muestra en el esquema de Fig. 7.8. La banda de los 1658 cm^{-1} se asigna a la amida que solo acepta los enlaces $C=O-H-N$ y la de 1622 corresponde a la que incluye a ambos enlaces $N-H$ y $O-H$. De acuerdo con esta asignación de las bandas, los enlaces son mayormente paralelos a la sección transversal de los NCCh. Esto también explica la disminución en la intensidad relativa de la banda 1658 cm^{-1} cuando se incide la polarización paralela a las cadenas, ya que esta banda se asigna a la absorción del enlace $C=O-H-N$ el cual es ortogonal a la dirección de las cadenas.

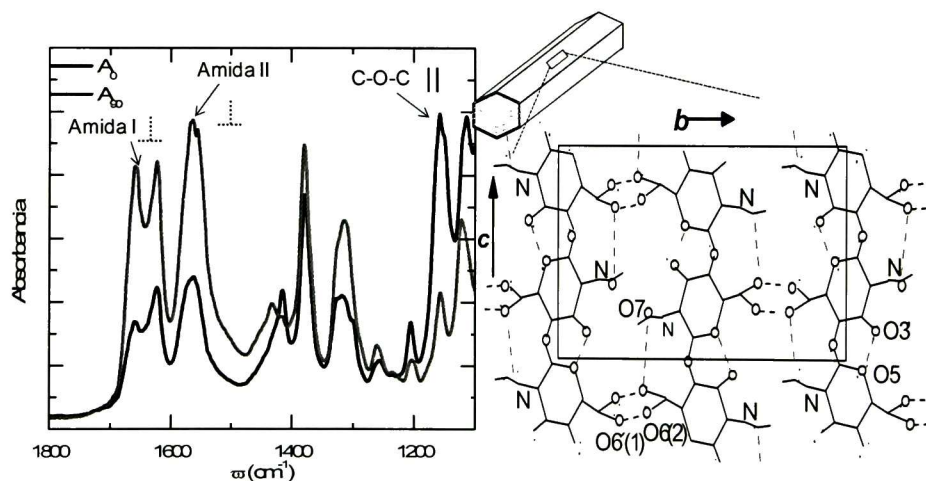


Figura 7.8. Espectros de absorción del intervalo espectral de $1100-1800\text{ cm}^{-1}$ y esquema de la estructura cristalina de los NCCh a los largo del eje de las cadenas.

La amida II está relacionada principalmente a las vibraciones de flexión del enlace $N-H$, estas vibraciones se dan en el plano ab por lo que se espera una banda fuertemente perpendicular. Lo anterior está en correspondencia con lo observado en los espectros de absorbancia de la Fig. 7.8, donde se tiene una banda fuertemente perpendicular.

Por último, la banda en 1159 cm^{-1} corresponde al estiramiento asimétrico del enlace glucosídico C-O-C. Este enlace es que une a dos anillos como se muestra en el esquema de la estructura cristalina en la Fig. 7.8. De acuerdo con la estructura propuesta por Minke y Blackwell, el ángulo del enlace glucosídico es de 114.9° por lo que se espera un carácter paralelo en la absorción de este enlace, lo anterior queda comprobado con los espectros de absorbancia de la Fig. 7.8 en donde se observa una banda más intensa para la absorción de la componente paralela al eje de las cadenas.

De acuerdo con el análisis de las bandas de absorción en los espectros de infrarrojo, se espera que los NCCh se encuentren preferencialmente alineados con el eje de las cadenas en la dirección de retiro.

7.2 Caracterización óptica

7.2.1 Transmitancia en el UV-visible de películas de NCCh

Para las mediciones de transmitancia se utilizó una muestra libre. El espectro se midió en el intervalo espectral UV-visible, de 1 a 6.5 eV. En la Fig. 7.9 se muestra el espectro de transmitancia de la película **NCCh-6-18 hrs**. La película tiene una transmitancia alta (alrededor del 70%) para energías de fotón bajas. Al aumentar la energía de fotón, la transmitancia disminuye gradualmente hasta el borde de absorción ($\sim 5.6\text{ eV}$) donde la transmitancia decrece rápidamente hasta cero. La disminución gradual de la transmitancia a energías de fotón bajas ($E < 3.5\text{ eV}$) se debe principalmente a la dispersión de luz por parte de la muestra. Para energías de fotón altas ($E > 3.5\text{ eV}$), la disminución de la transmitancia se debe tanto a dispersión de luz como absorción del material.

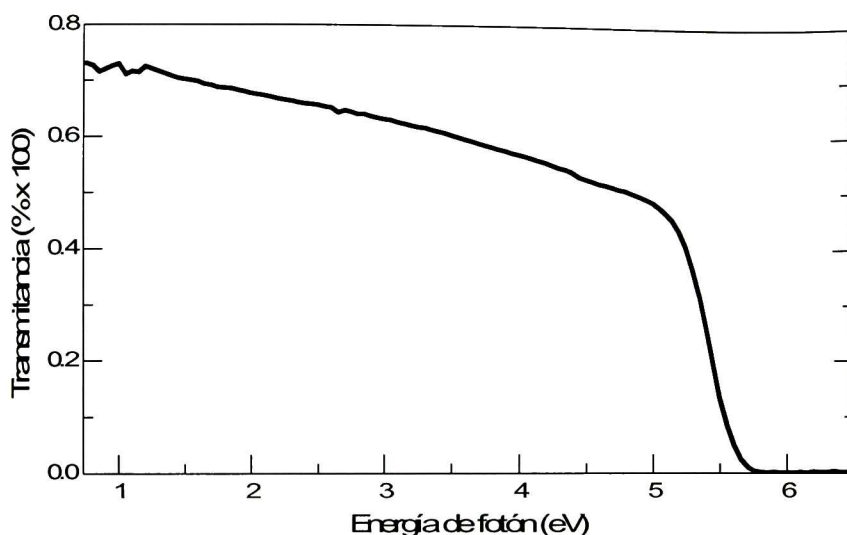


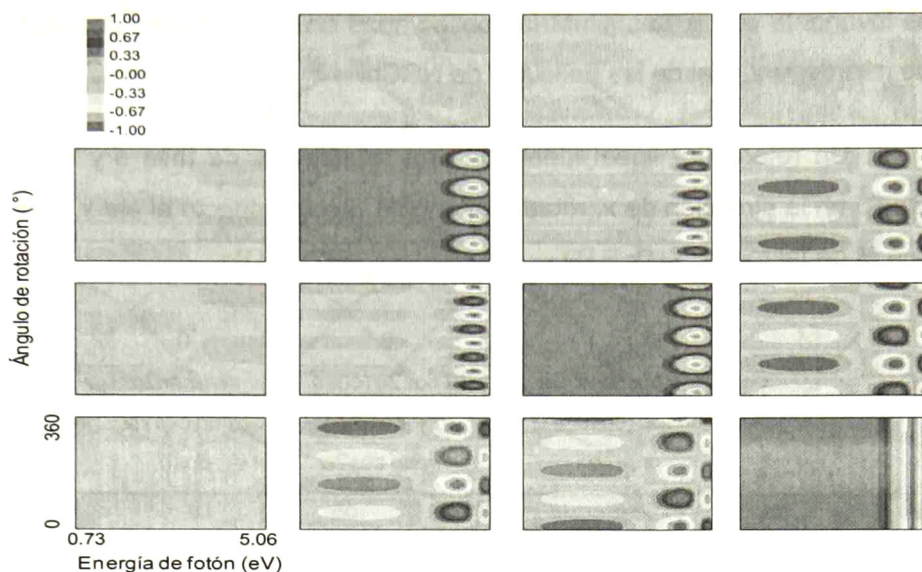
Figura 7.9. Espectro de transmittancia UV-visible de la película **NCCh-6-18 hrs libre**.

El origen de la absorción en el UV-visible se debe a las transiciones electrónicas en la molécula de α -quitina. Se desconoce el cromóforo responsable de la absorción. En el espectro de la Fig. 7.9 se observa que la absorción es alrededor de 5.6 eV (221 nm), el grupo carboxilo C=O de la acetamida absorbe cerca de esta longitud de onda (214 nm), por lo que el origen de la absorción en las películas de NCCh puede deberse a la absorción del grupo C=O presente en la estructura de la α -quitina.

7.2.2 Matriz de Mueller de películas de NCCh

En la Fig. 7.10 se muestran los espectros experimentales y generados de **M** de la película **NCCh-6-18 hrs** en un mapa de contorno como función de la energía de fotón (eV) y el ángulo de rotación ϕ . Los espectros experimentales de MM se midieron en transmisión a incidencia normal en el intervalo espectral de 0.73 a 5.06 eV rotando el ángulo acimutal ϕ entre 0° y 360° con pasos de 10° . La muestra se colocó de tal manera que el eje de retiro se encontrara en una posición horizontal ($\phi=0^\circ$).

***M* de los datos experimentales**



***M* de los datos generados**

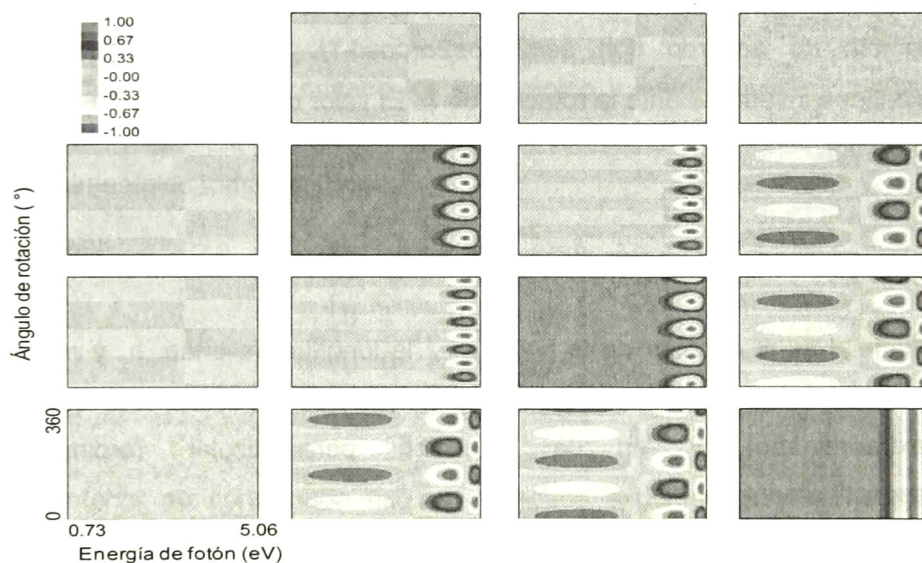


Figura 7.10. *M* de los datos experimentales y generados de la película **NCCh-6-18 hrs** graficados como función de la energía de fotón y el ángulo de rotación ϕ .

En los espectros experimentales de **M** de la Fig. 7.10 se observa que los elementos de los vectores de polarización $\mathbf{P}=[m_{21}, m_{31}, m_{41}]^T$ y diatenuación $\mathbf{D}=[m_{12}, m_{13}, m_{14}]$ son prácticamente cero en toda la región espectral y para todo ϕ . Los demás elementos fuera de la diagonal

presentan las simetrías $m_{32}=m_{23}$, $m_{42}=-m_{24}$ y $m_{43}=-m_{34}$ mientras que m_{44} es invariante con ϕ . Las simetrías observadas en MM sugieren un efecto de retardador lineal de las películas de NCCh.

Un retardador lineal ideal con una retardación de fase δ y el eje rápido en la dirección de x , rotado un ángulo α con respecto al eje x , tiene una \mathbf{M} de tal forma

$$M_{retar(\alpha)} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos^2 2\alpha + \cos\delta \operatorname{sen}^2 2\alpha & \operatorname{sen}2\alpha \cos2\alpha(\cos\delta - 1) & \operatorname{sen}\delta \operatorname{sen}2\alpha \\ 0 & \operatorname{sen}2\alpha \cos2\alpha(\cos\delta - 1) & \operatorname{sen}^2 2\alpha + \cos\delta \cos^2 2\alpha & \operatorname{sen}\delta \cos2\alpha \\ 0 & -\operatorname{sen}\delta \operatorname{sen}2\alpha & -\operatorname{sen}\delta \cos2\alpha & \cos\delta \end{bmatrix} \text{ Ec. (7.3).}$$

De acuerdo con la Ec. (7.1), al rotar α existe una modulación en los valores de algunos elementos de \mathbf{M} . En particular, los elementos m_{42} y m_{43} toman valores entre $\pm \operatorname{sen}\delta$ y $\pm \operatorname{sen}(\delta + \pi/4)$, respectivamente, y el m_{32} cambia de acuerdo con $\operatorname{sen}2\alpha \cos2\alpha(\cos\delta - 1)$. El elemento m_{44} se mantiene invariante ante la rotación de α . El valor de la retardación δ está dado por,

$$\delta = \frac{2\pi d}{\lambda} |n_e - n_o| \quad \text{Ec. (7.4)}$$

donde d es el espesor de la película, λ la longitud de onda, n_e y n_o los índices de refracción en la dirección de las cadenas de quitina (extraordinario) y en la dirección perpendicular (ordinario), respectivamente.

En la Fig. 7.11 se muestran los valores experimentales de los elementos de MM a 300 nm (4.1 eV) como función del ángulo de rotación. En esta gráfica se observa que la modulación en los espectros experimentales y las simetrías entre los elementos de \mathbf{M} obedecen a un retardador lineal.

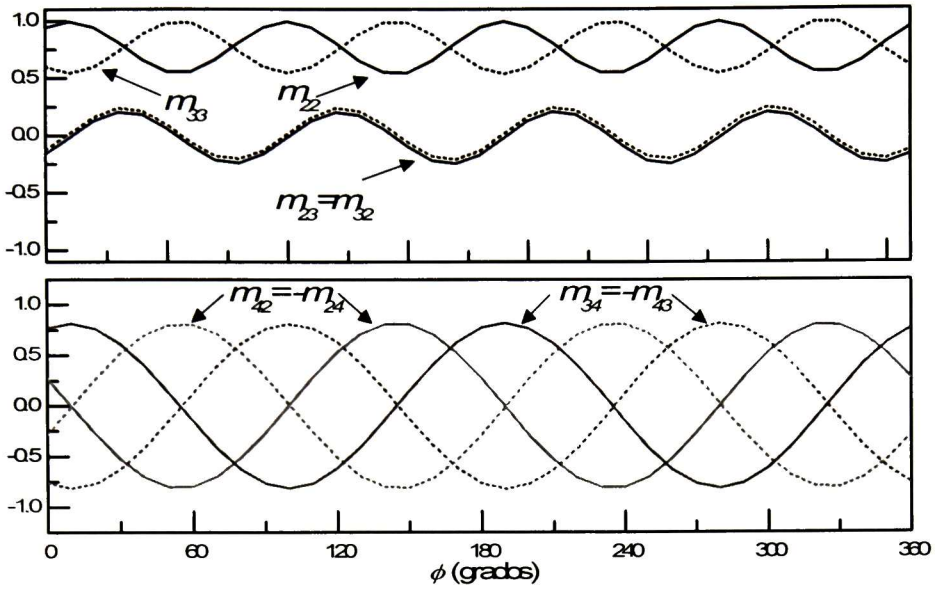


Figura 7.11. Simetrías entre los elementos de MM graficados en función del ángulo de rotación ϕ para $\lambda=300$ nm (4.1 eV).

De la Ec. (7.1), cuando los ejes rápido y lento coinciden con los ejes de coordenadas del arreglo experimental los espectros de \mathbf{M} experimentales toman la forma

$$M_{\text{retardada}(\alpha)} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos\delta & \sin\delta \\ 0 & 0 & -\sin\delta & \cos\delta \end{bmatrix} \quad \text{Ec. (7.5).}$$

Lo anterior se comprueba de los espectros experimentalmente de \mathbf{M} medidos $\phi=10^\circ$ y 100° , mostrados en la Fig. 7.12. Se observa que para energías de fotón bajas ($E < 3.6$ eV) los elementos $m_{32}=m_{23}$ y $m_{42}=-m_{24}$ son prácticamente cero. De acuerdo con la Ec. (7.3), en $\alpha=0^\circ$ los espectros de los elementos $m_{33}=m_{44}$ valen $\cos\delta$ y los espectros de $-m_{43}=m_{34}$ valen $\sin\delta$. Los espectros de los elementos $-m_{43}=m_{34}$ se interceptan en $\sin\delta=0$, cuando $\lambda=353$ nm (3.51 eV) los espectros experimentales de \mathbf{M} corresponde aprox. a la matriz identidad. De acuerdo con la Ec. (7.2), la

retardación de fase es $\delta=0$ cuando los índices de refracción ordinario y extraordinario son iguales $n_o=n_e$. De acuerdo con esto, se espera que las dispersiones de n_e y n_o se crucen en $\lambda=353$ nm.

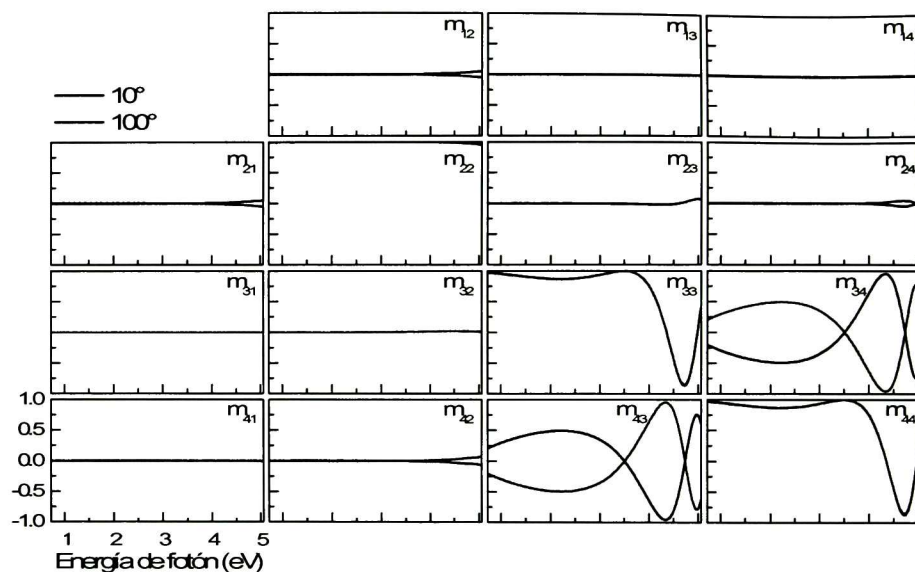


Figura 7.12. Espectros de MM medidos a $\phi=10$ y 100° .

El efecto de retardador lineal observado en los NCCh se debe a que las ondas de luz se propagan a diferentes velocidades en la dirección paralela y perpendicular a las cadenas de quitina debido a la diferencia en los índices de refracción. Tal anisotropía óptica de los índices de refracción se conoce como birrefringencia. Adicionalmente, el aspecto alargado de los NCCh y agregados que se forman contribuirá también a la birrefringencia observada como una componente debida a la "anisotropía de forma". Para energías de fotón altas ($E>3.6$ eV), el efecto observado es un poco más complicado de describir debido a que a estas energía comienza a verse la cola de absorción del material.

7.2.2.1 Anisotropía óptica: birrefringencia

La birrefringencia de los NCCh se puede calcular de dos maneras: A partir de los índices de refracción calculados del ajuste de los espectros

de **M** en la Fig. 7.10 y, a partir de los espectros experimentales de **M** utilizando la Ec. (7.2).

Para la simulación de los espectros experimentales de MM se utilizó un modelo uniaxial. El modelo óptico consiste en una capa uniaxial con funciones dieléctricas en la dirección x y y descritas por dos osciladores de Tauc-Lorentz [38,49]. Los ejes x y y corresponden al eje paralelo y perpendicular a las cadenas de quitina, respectivamente. Se tomó el espesor observado de las micrografías de SEM, $14 \mu\text{m}$ para la película **NCCh-6-18hrs**. Para la simulación se mantuvo fijo el espesor y se dejaron variar los parámetros de la función de Tauc-Lorentz y el valor del ángulo acimutal. De acuerdo con los resultados del ajuste el eje de retiro se encuentra en $\phi=9.74^\circ$. En la Fig. 7.13 se muestran los valores de los índices de refracción y coeficientes de extinción en la dirección paralela (n_e , y k_e) y perpendicular (n_o y k_o) a la cadenas de quitina. En 353 nm se observa que n_e y n_o se cruzan, y para energías de fotón $E>3.5$ eV los NCCh comienzan a absorber. Para energías de fotón $E<3.5$ eV la película se observa que $n_e>n_o$.

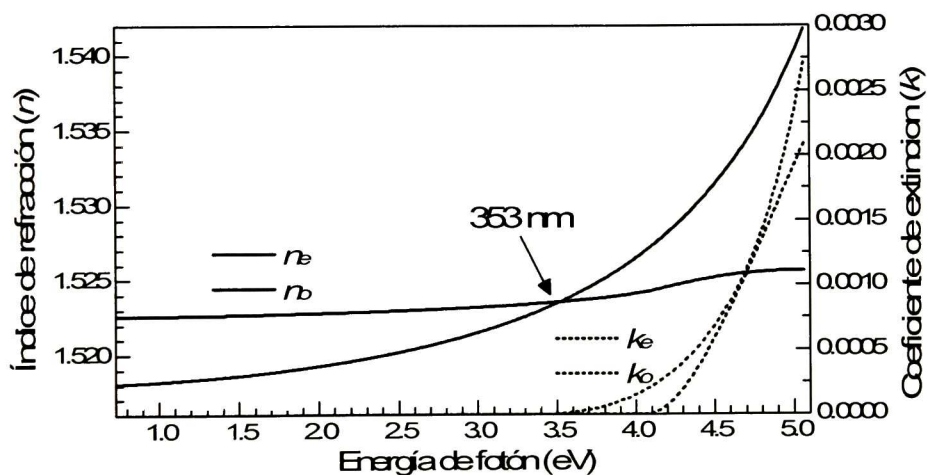


Figura 7.13. Índices de refracción (n_e y n_o) y coeficientes de extinción (k_e y k_o) calculados para la película **NCCh-6-18 hrs**.

La birrefringencia se calcula como la diferencia entre n_e-n_o , si la diferencia es positiva el material es uniaxial positivo y en el caso contrario

se considera uniaxial negativo. En la Fig. 7.14 se muestran los espectros de la birrefringencia calculada a partir de los datos simulados (línea roja) y la calculada a partir de los espectros experimentales de \mathbf{M} (línea negra). Para el cálculo de la birrefringencia experimental se utilizó la Ec. (7.2), la retardación de fase se calculó a partir del espectro experimental del elemento $m_{44}=\cos\delta$ y el espesor corresponde al observado de las micrografías de SEM, $14\ \mu\text{m}$. Cabe señalarse que en la literatura no se encuentran reportes del cálculo de anisotropía óptica debida a la birrefringencia de los cristalitas de quitina.

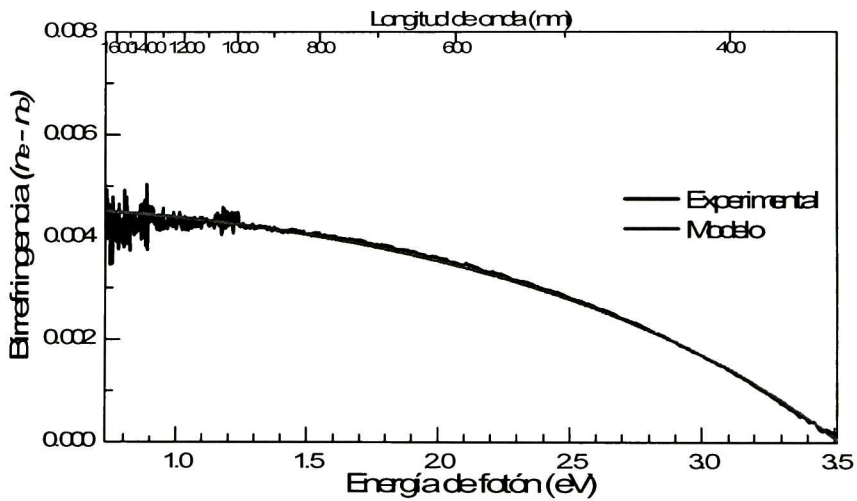


Figura 7.14. Birrefringencia calculada de los espectros experimentales y simulados para energías de fotón de 0.73 a 3.5 eV.

Los espectros de birrefringencia calculados de los datos experimentales y simulados muestran muy buena correspondencia en todo el intervalo espectral medido. La diferencia positiva de $n_e - n_o$ por definición corresponde a un material uniaxial positivo.

Capítulo 8. Conclusiones y perspectivas

Las conclusiones han sido divididas en tres secciones que corresponden a cada uno de los capítulos de resultados y discusión: Color estructural en *C. mutabilis* (Capítulo 5), películas quirales de NCC (Capítulo 6) y películas nanoestructuradas de NCCh (Capítulo 7).

8.1 Color estructural en *Cotinis mutabilis*

Existen miles de especies de escarabajos que muestran colores atractivos en su cutícula como resultado de la interacción de la luz con micro y nanoestructuras. Algunos muestran propiedades de polarización elíptica. Sin embargo, son relativamente pocos los reportes de **M** que existen limitándose a unas pocas especies. Por lo que es razonable pensar que la investigación de reflexión polarizada en escarabajos se encuentra en sus inicios.

1. Mediante SEM se identificó que la cutícula del *C. mutabilis* está conformada por varios sistemas de multicapas. La exocutícula externa muestra los arcos característicos de las estructuras de Bouligand.
2. Se determinó que la exocutícula externa está compuesta principalmente de quitina y proteínas. La quitina se encuentra en forma de nanocristalitos con diámetros de aproximadamente 4 nm, los cuales se encuentran preferencialmente orientados con el eje largo paralelo a la superficie.
3. Se utilizó elipsometría de matriz de Mueller de ángulo variable para el estudio de las propiedades de polarización de la cutícula de escarabajo *C. mutabilis*. Se determinó que la cutícula refleja luz con una fuerte polarización tipo izquierda dentro de un pequeño intervalo de longitudes de onda y ángulos bajos. Para ángulos rasantes se observó una polarización tipo derecha.

4. Los espectros de **M** de diferentes especímenes muestran propiedades de polarización similares. Las diferencias se hallan en la posición espectral y ancho de la reflexión tipo Bragg.
5. Se comprobó que los espectros de MM obedecen relaciones de simetría resultantes de la relación $r_{ps} = -r_{sp}$ para los coeficientes de polarización cruzada entre las polarizaciones p y s de sistemas quirales y se comprobaron experimentalmente simetrías de rotación que revelan un ordenamiento a largo alcance de las fibras de quitina en la cutícula del escarabajo.
6. A partir de las características en los espectros de de los elementos de MM se determinó que las propiedades de polarización se originan en la exocutícula del escarabajo.
7. Se encontró evidencia experimental de relaciones de dispersión de los modos ópticos en la cutícula análogas con cristales líquidos nemáticos quirales a partir del análisis de la dependencia espectral de las oscilaciones de interferencia observadas en los elementos de **M**.
8. Los espectros experimentales de **M** para incidencia cercana a la normal pueden describirse adecuadamente con un modelo de dos capas helicoidales que se desprende del análisis de los modos ópticos de propagación.

8.2 Películas quirales de NCC

La elaboración de películas de NCC con un ordenamiento similar al que muestran los nanocristales de quitina en la cutícula del *C. mutabilis* representa un reto experimental, siendo necesario un adecuado control de las variables de procesamiento. Por otro lado, el estudio de las propiedades de polarización de la luz reflejada/transmitida por películas de este tipo reportado en la literatura al momento es bastante pobre, limitándose en el mejor de los casos a identificar de forma cualitativa el tipo de polarización. Por ello, es de interés una caracterización a mayor

detalle del estado de polarización del haz reflejado o transmitido por películas quirales de NCC.

9. Se obtuvieron suspensiones de NCC con una fase anisotrópica a partir de papel filtro. La fase se encontró en un pequeño intervalo de condiciones de procesamiento.
10. A partir de las suspensiones de NCC, se lograron películas con color estructural. Las películas presentan una textura tipo mosaico con variaciones de color, indicando la existencia de una estructura multidomino con una distribución de valores de giro y una orientación aleatoria del eje helicoidal. Se determinó que el valor de giro de las películas depende del tiempo de agitación de las suspensiones de NCC
11. Las películas quirales muestran una banda ancha de reflexión selectiva con polarización tipo izquierda para ángulos de incidencia bajos. Los espectros de **M** en modo reflexión presentan relaciones de simetría para sistemas quirales.
12. Se evaluó la actividad óptica. La muestra **NCC-700J** presenta valores altos de dicroísmo circular ($\theta > 25^\circ$) y rotación óptica de ($|\phi| \approx 20^\circ$).

8.3 Películas nanoestructuradas de NCCh

El efecto del alineamiento de fibras y nanocristalitos de NCC y NCCh bajo la influencia de campos eléctricos y magnéticos ha sido ampliamente reportado en la literatura en los últimos años. El alineamiento de los NCC y NCCh ofrece la oportunidad de obtener nuevos materiales con mejores propiedades. En la revisión bibliográfica no encontramos ningún estudio del alineamiento de NCCh sin la aplicación de campos externos o por tratamiento mecánico de las muestras.

13. Se obtuvieron suspensiones de NCCh con una fase CLN a partir de quitina de caparazón de cangrejo. La suspensiones muestran la

fase CLN en un amplio intervalo de condiciones de procesamiento que van desde 5 hasta 18 hrs de hidrólisis.

14. Se depositaron películas con un alineamiento preferencial de los NCCh tomando ventaja del ordenamiento en las suspensiones, sin la aplicación de ningún campo externo (eléctrico o magnético) o un sustrato con algún tratamiento químico o físico. En las micrografías se observan agregados de NCCh con diámetros entre 20 y 35 nm mas o menos alineados presumiblemente en la dirección de retiro.
15. Mediante FTIR se demostró que los NCCh muestran anisotropía óptica en el infrarrojo. Los enlaces paralelos a las cadenas de quitina absorben preferencialmente la componente paralela del vector de campo eléctrico de la radiación incidente.
16. Se obtuvieron películas de NCCh que presentan un efecto de retardador lineal, el cual se identificó mediante mediciones de la matriz de Mueller en modo de transmisión a incidencia normal como función del ángulo.
17. Para todos los ángulos de rotación la **M** se describe adecuadamente con un modelo de capa uniaxial, determinándose por primera vez la anisotropía óptica en quitina, siendo positiva $\Delta n = 0.04$ para energía de fotón de 2 eV.

8.4 Perspectivas

Durante los capítulos de resultados y discusión fueron apareciendo algunos puntos que requieren especial atención. En esta sección se discuten algunas perspectivas derivadas de esta tesis.

Dentro de las perspectivas referentes al estudio del color estructural en sistemas quirales naturales está modelar para todos los ángulos de incidencia incluyendo la variación espectral de los índices de refracción en la cutícula del *C mutabilis*. Por simplicidad del modelo no se consideró el efecto de la epicutícula en los espectros, sin embargo, es de

interés elucidar la función óptica de esta. Las matrices de Mueller del *C. mutabilis* presentadas en esta tesis se midieron en el modo de reflexión. Se pretende encontrar un método para remover la endocutícula y poder determinar la matriz de Mueller en modo de transmisión. Debido a que existe una gran cantidad de escarabajos que muestran propiedades de polarización, se desea investigar si la matriz de Mueller de otras especies presenta oscilaciones de interferencia como las observadas en el *C. mutabilis*.

Referente a las películas quirales biomiméticas se identificó un área de oportunidad en el procesamiento. Se requiere mejorar el control de los parámetros de procesamiento para la elaboración de películas quirales más homogéneas que muestren una estructura ordenada. Antes de pensar en la elaboración de algún dispositivo que explote las propiedades de polarización de las películas quirales, se requiere tener un mejor control del valor de giro de las películas. Para esto, sería de interés explorar alternativas que mejoren el control de secado. En este sentido, se podría estudiar el efecto sobre el ordenamiento de los NCC al variar la humedad atmosférica y temperatura durante el secado.

Un área de reciente interés es el uso de las suspensiones de NCC con ordenamiento nemático quiral como plantilla para la síntesis de materiales inorgánicos que presenten la estructura quiral de las películas de NCC. Esto abre el panorama para la fabricación de materiales multifuncionales con propiedades de cristales fotónicos. Como parte del trabajo futuro, es la síntesis de sistemas helicoidales a partir de materiales inorgánicos.

Al comienzo de esta tesis, el objetivo era el procesamiento de películas quirales a partir de NCCh, sin embargo, las fuentes de quitina utilizadas no mostraron ordenamiento quiral. En este sentido, como trabajo futuro se desea investigar si otras fuentes de quitina pueden funcionar para formar suspensiones de nemáticas quirales. También es

de interés investigar si la incorporación de proteínas induce la formación de la fase quiral.

Aunque las suspensiones de NCCh no mostraron la fase de cristal líquido nemático quiral, se encontró que muestran un ordenamiento nemático el cual se mantiene al depositase una película por la técnica de remoción. Esto abre la posibilidad para la investigación de otras fases de cristal líquido en los NCC y NCCh.

El desarrollo de películas quirales con propiedades fotónicas a partir de diversos materiales podría tener aplicaciones tecnológicas importantes en diversas áreas. Por ejemplo, en el campo de la codificación de datos, se podrían procesar películas transparentes en el visible con propiedades quirales en el cercano infrarrojo que podrían aprovecharse para codificar algún tipo de información. Otra área en donde se podrían aprovechar las propiedades de reflexión selectiva de las películas quirales es el cultivo de hortalizas, se sabe que las características de algunos cultivos pueden ser manipuladas con la luz que son iluminados, pudiéndose obtener frutos de mejor o peor calidad al iluminarse con ciertas longitudes de onda. También se sabe que algunas plagas solo crecen cuando las hortalizas son iluminadas con radiación de longitud de onda corta (UV). En este sentido, se podría diseñar una película que reflejara selectivamente algunas longitudes de onda y otras las dejara pasar, con esto podría manipularse las características de los cultivos.

Referencias

- 1 Torben Lenau and Michael Barfoed "Colours and Metallic Sheen in Beetle Shells: A Biomimetic Search for Material Structuring Principles Causing Light Interference" *Adv. Eng. Mater.* 10 (2008) 299.
- 2 Sege Berthier, "Photonique des morphos" Springer-Verlag France, Paris. 2010.
- 3 Jian Xi, et al, "Coloration strategies in peacock feathers" *PNAS* 100 (2001) 12576.
- 4 Silvia Vignolini, et al., "Pointillist structural color in *Pollia* fruit" *PNAS* 109 (2012) 15713.
- 5 S. Z. M. Diah, et al, *J. Nanomaterials* (2014). Art ID 878409.
- 6 Pate Vukusic "Natural photonics" *Physics world* (2004)35.
- 7 Fermin Martín-Piera "Escarabajos sagrados" *Bol. S.E.A.* 20 (1997) 327.
- 8 A. A. Michelson "On the metallic colouring in birds and insects" 27 (1911) 554.
- 9 Y. Bouligand "Twisted fibrous arrangements in biological materials and cholesteric mesophases" *Tissue and cell* 4 (1972) 189.
- 10 A. C. Neville and S. Caveney "Scarabaeid beetle exocuticle as an optical analogue of cholesteric liquid crystals" *Biol. Rev.* 44 (1969) 531
- 11 D. J Brink, et al., "Unusual coloration in scarabaeid beetle" *J. Phys. D: Appl. Phys* 40 (2007) 2189.
- 12 D. J Brink, et al., "The role of interface effects on the reflection of circularly polarized light from the thin-film structure of scarabus beetle" *Surf. Interface Anal.* 40 (2008) 769.
- 13 D. Goldstein "Polarization properties of scarabaeidae" *Appl. Opt.* 45 (2006) 7944.
- 14 Ian Hodgkinson, et al, "Mueller-matrix characterization of beetle cuticle: polarized and unpolarized reflections from representative architectures" *Appl. Opt.* 49 (2010) 4558.
- 15 Hans Arwin, et al, "Chirality-induced polarization effects in the cuticle of scarab beetles: 100 years after Michelson" *Philosophical Magazine* 92 (2012) 1583.
- 16 K.E. Shopsowitz, et al, "Free-standing mesoporous silica films with tunable chiral nematic structures" *Nature* 468 (2010) 422.
- 17 J. Majoinen, et al, "SEM imaging of chiral nematic films cast from cellulose nanocrystal suspensions" *Cellulose* 19 (2012) 1599.
- 18 S. Beck, et al, "Controlling de Reflection Wavelength of Iridescent Solid Films of Nanocrystalline Cellulose" *Biomacromolecules* 12 (2011) 167.
- 19 S. Beck, et al, "Controlled production of patterns in iridescent solid films of cellulose nanocrystals" *Cellulose* 20 (2013) 1401.
- 20 J.F. Revol and R.H. Marchessault "In vitro chiral nematic ordering of chitin crystallites" *Int. J. Biol. Macromol.* 15 (1993) 329.
- 21 Thanh-Dinh Nguyen, et al., "Mesoporous silica and organosilica films templated by nanocrystalline chitin" *Chem. Eur. J.* 19 (2013) 15148.
- 22 Thanh-Dinh Nguyen, et al., "Mesoporous nitrogen-doped carbon from nanocrystalline chitin assemblies" *J. Mat. Chem. A* 2 (2014) 5915.
- 23 Shuichi Kinoshita and Shinya Yoshioka, "Structural Colors in Nature: The Role of Regularity and Irregularity in the Structure" *ChemPhysChem* 6 (2005) 1442.
- 24 S Kinoshita, et al, "Physics of structural colors" *Rep. Prog. Phys.* 71 (2008) 30.
- 25 Thomas F. Anderson and A. Glenn Richards Jr, "An electron microscope study of some structural colors of insects" *J. Appl. Phys.* 14 (1942) 748.
- 26 A. C. Neville "Gold and silver colours in some insect cuticles" *J. Insect Physiol.* 23 (1977) 1267.
- 27 J. Davis Pye "The distribution of circularly polarized light reflection in the Scarabaeoidea (Coleoptera)" *Biological Journal of the Linnean Society*, 100 (2010) 585–596.
- 28 Jan PF Lagerwall, et al., "Cellulose nanocrystals-based materials: from liquid crystal self-assembly and glass formation to multifunctional thin films" *NPG Asia Materials* 6 (2014) 1.
- 29 Jiang-Bing Zeng, et al., "Chitin nanowhiskers: and overview" *Biomacromolecules* 13 (2012) 1.

- 30 J. F. Revol, et al., "Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension" *Int. J. Biol. Macromol.* 14 (1992) 170.
- 31 Shaune J. Hanley, et al., "Atomic force microscopy and transmission electron microscopy of cellulose from *micrasterias denticulata*: evidence for a chiral helical microfibril twist" *Cellulose* 4 (1997) 209.
- 32 A. Isogai, et al., "Solid-state CP/MAS ^{13}C NMR Study of polymorphs" *Macromolecules* 22 (1989) 3168.
- 33 Y. Habibi, et al., "Cellulose nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and application" *Chem. Rev.* 110 (2010) 3479.
- 34 M. Wada, et al., "X-ray diffraction study on the thermal expansion behavior of cellulose in $I\beta$ and its high-temperature phase" *Polymer Degradation and Stability* 90 (2010) 1330
- 35 Ephraim Cohen "Chitin chemistry: Synthesis, Hydrolysis and Inhibition" *Advances in Insect Physiology* Vol 38.
- 36 Ram Minke and John Blackwell "The structure of chitin" *J. Mol. Biol.* 120 (1978) 167-181.
- 37 Hans Arwin "Thin film optics and polarized light" *The rubeus edition*, Sweden, 2011.
- 38 Hiroyuki Fujiwara "Spectroscopic ellipsometry principles and applications" Wiley, Japan, 2007.
- 39 C. Oldano, et al., "Optical properties of cholesteric liquid crystals at oblique incidence" *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 103 (1983) 155.
- 40 C. Oldano, et al., "Dispersion relation for propagation of light in cholesteric liquid crystals" *Physical review A* 27 (1983) 3291.
- 41 C. Oldano "Many-wave approximations for light propagation in cholesteric liquid crystals" *Physical Review A* 31 (1985) 1014.
- 42 C. Deloya and B. C. Ratcliffe "Las especies de *Cotinis* Burmeister en México (Coleoptera: Melolonthidae: Cetoniinae)" *Acta Zool. Mex.* 28 (1988) 1.
- 43 Vassiliki A. Iconomidou, et al., "Soft"-cuticle protein secondary structure as revealed by FT-Raman, ATR TF-IR and CD spectroscopy" *Insect Biochemistry and Molecular Biology* 31 (2001) 877.
- 44 E. Bahar "Mueller matrices for waves reflected and transmitted through chiral materials: waveguide modal solutions and applications" *J. Opt. Soc. Am. B* 24 (2007) 1610.
- 45 J.J. Gil "Polarimetric characterization of light media. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 40 (2007) 1.
- 46 L. Onsager "The effects of shape on the interaction of colloidal particles" *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 51 (1949) 627.
- 47 C. Bohley, et al., "Reflection of multi-domain structured cholesteric liquid crystals" *Proceedings of SPIE* 4463 (2001).
- 48 C. Bohley and T Scharf "Depolarization effects of light reflected by domain-structured cholesteric liquid crystals" *Optics communications* 214 (2002) 193.
- 49 Manual J. A. Woollam Co., Inc. "Easy-to-use acquisition/analysis software for spectroscopic ellipsometry (EASETM) Version 2.30".

Apéndice I: Información suplementaria del Capítulo 5

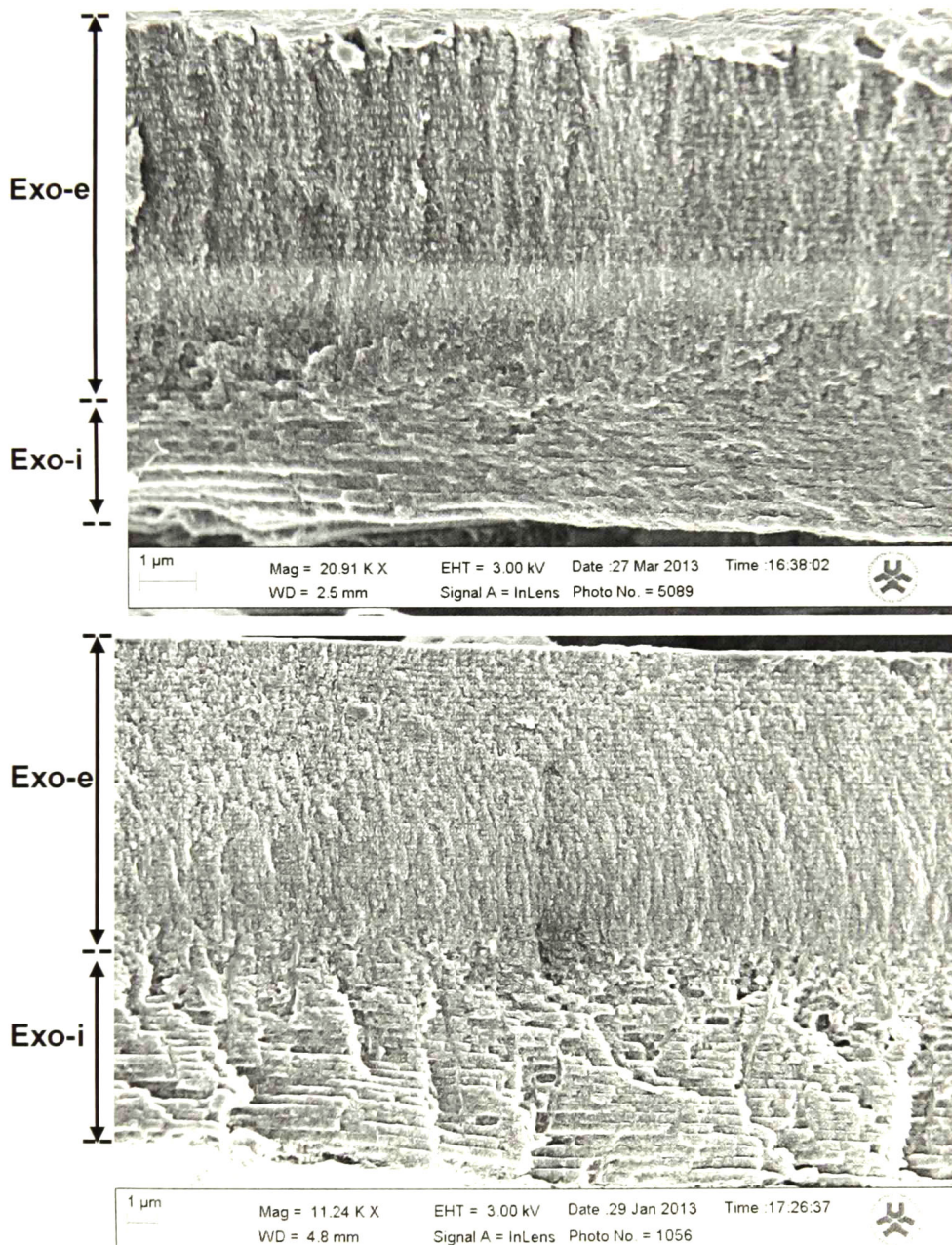


Figura Ap I.1. Micrografías de SEM de la sección transversal de los especímenes rojo (imagen superior) y amarillo (imagen inferior).

En la Fig. Ap I.1 se muestran las micrografías de SEM de la sección transversal de la cutícula de los especímenes rojo y amarillo las cuales muestran espesores alrededor de ca. 8.5 y 17 μm , respectivamente. La exocutícula externa del espécimen rojo tiene un espesor aproximado de 7 μm mientras que la del amarillo es de 10 μm .

A partir de las oscilaciones de interferencia observadas en los espectros experimentales de M de los especímenes rojo y amarillo de la Fig. 5.18 se obtuvieron las relaciones de dispersión del vector de onda de la Ec. (5.9), mostradas en la Fig. Ap I.2.

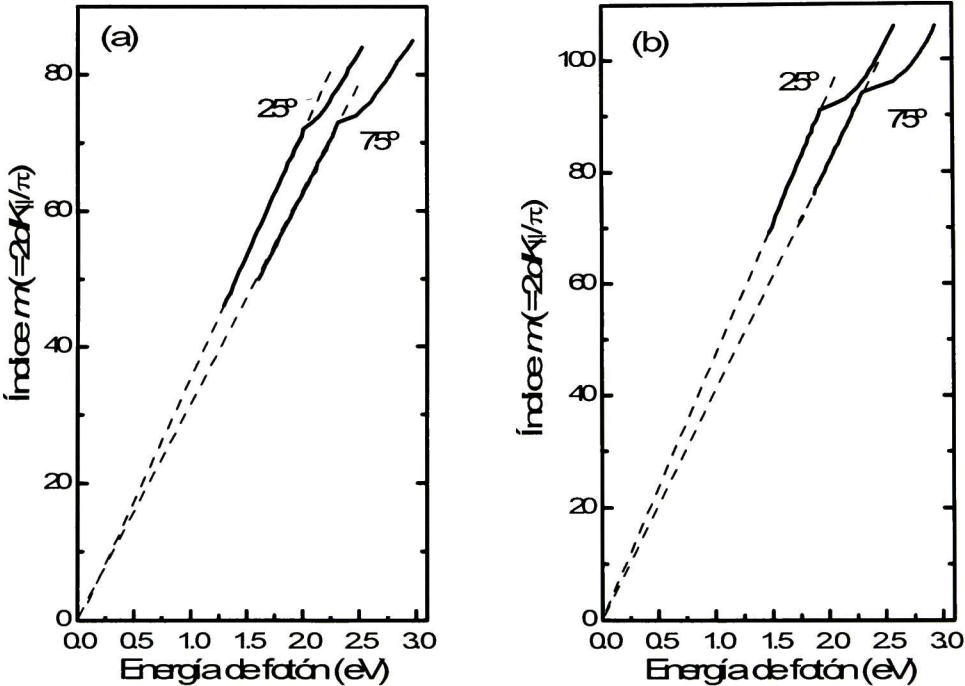


Figura Ap I.2. Relaciones de dispersión del vector de onda de la Ec. 5.9 obtenidas a dos ángulos de incidencia de los especímenes (a) rojo y (b) amarillo.

Apéndice II: Información suplementaria del Capítulo 6

En la Fig. Ap II.1 se muestran las micrografías de las películas quirales de NCC con valor de giro variable, preparadas a partir de la suspensión NCC 47 °C-45 min. Las imágenes se tomaron bajo luz no polarizada.

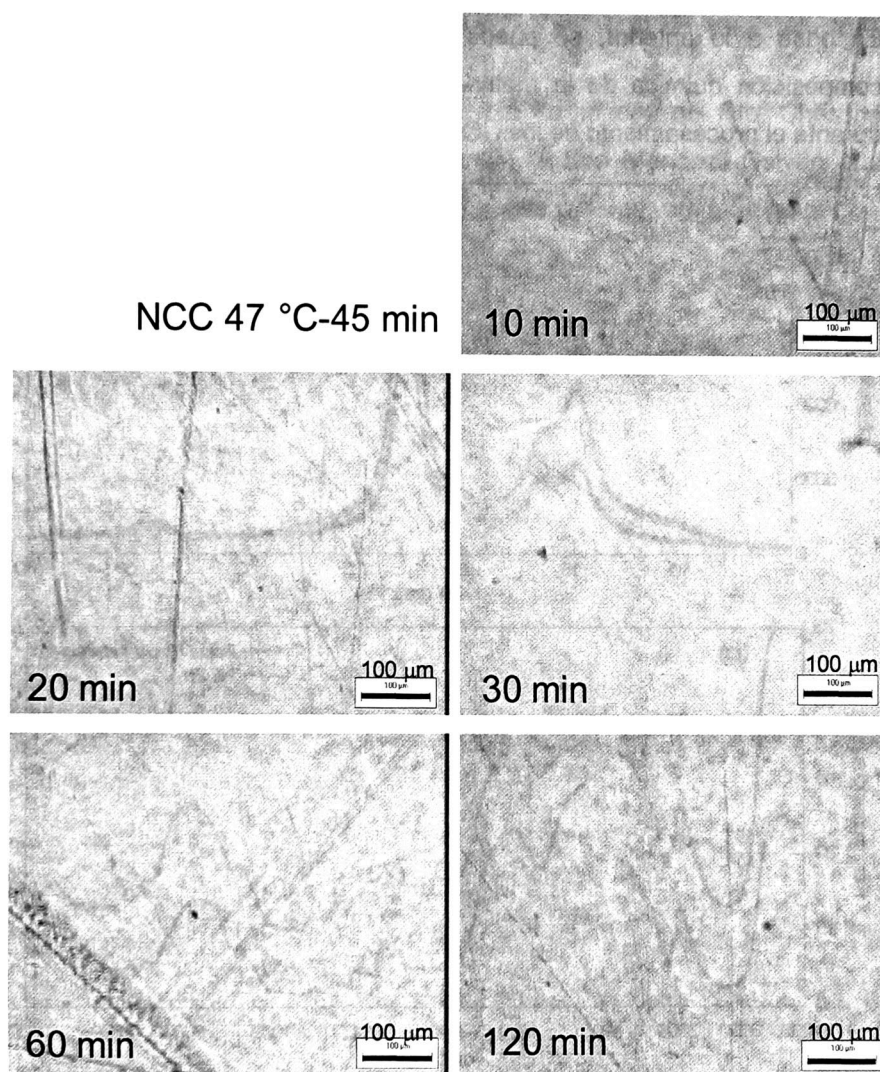


Figura Ap II.1. Micrografías ópticas de la superficie de las películas de NCC con valor de giro variable.

En la Fig. Ap II.2(a) y Ap II.2(b) se muestran los patrones de difracción de rayos X y los espectros de transmitancia en el infrarrojo de la materia prima y de los nanocristales de celulosa NCC. Los patrones de difracción de la materia prima y la película de NCCs corresponden al polimorfo I_{β} , el cual tiene una estructura cristalina monoclinica con parámetros de red $a=0.7784$, $b=0.8201$, $c=1.03$ y $\gamma=96.5^{\circ}$ [34]. Por otro lado, en los espectros de IR se observa que las bandas de absorción en los NCC corresponden con las bandas de absorción de la materia prima. En base a lo anterior, se puede decir que la estructura cristalina y composición química de la materia prima (papel filtro) no se modifica durante el procesamiento de los NCC.

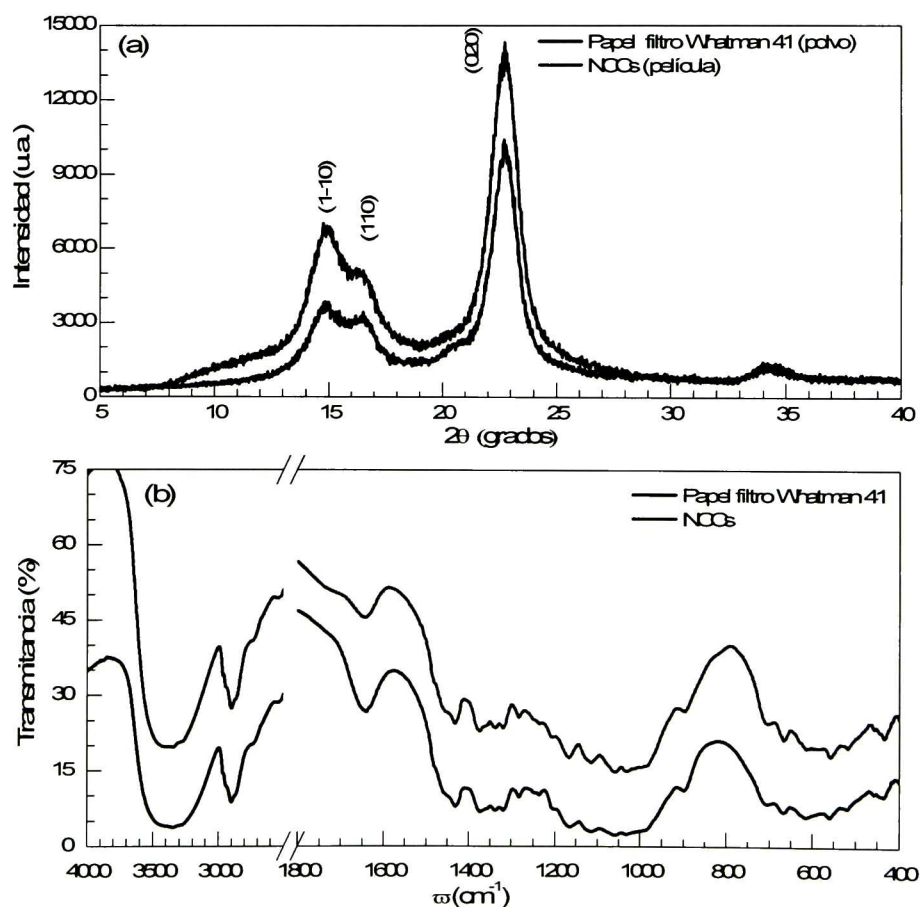


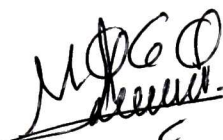
Figura Ap II.2. (a) Patrones de difracción de rayos X y (b) espectros de transmitancia en el infrarrojo de la materia prima (papel filtro molido) y NCCs (película y polvo).

Anexo I: Lista de publicaciones

- ❖ E. Muñoz-Pineda, K. Järrendahl, H. Arwin and A. Mendoza-Galván “Symmetries and relationships between elements of the Mueller matrix spectra of the cuticle of the beetle *Cotinis mutabilis*” Thin Solid Films (2013).
- ❖ A. Mendoza-Galván, E. Muñoz-Pineda, K. Järrendahl and H. Arwin “Evidence for a dispersion relation of optical modes in the cuticle of the scarab beetle *Cotinis mutabilis*” Optical Materials Express 4 (2014) 2484-2496.

Hans Arwin, Roger Magnusson, Lía Fernández del Río, Christina Akerlind, Eloy Muñoz-Pineda, Jan Landin, Arturo Mendoza-Galván and Kenneth Järrendahl “Exploring optics of beetle cuticles with Mueller-ma

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DOCTORAL DEL C. ELOY GUADALUPE MUÑOZ PINEDA TITULADA: "ESTUDIO DEL COLOR ESTRUCTURAL Y LAS PROPIEDADES DE POLARIZACIÓN DE SISTEMAS QUIRALES NATURALES Y BIOMIMÉTICOS", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS VEINTIOCHO DÍAS DEL MES DE SEPTIEMBRE DEL DOS MIL QUINCE.



DR. ARTURO MENDOZA GALVÁN



DR. GERARDO TORRES DELGADO



DRA. SANDRA ELIZABETH RODIL POSADA



DR. SERGIO JOAQUÍN JIMÉNEZ SANDOVAL



DRA. ZAIRA YUNQUE GARCÍA CARVAJAL



CINVESTAV - IPN
Biblioteca Central



SSIT0013498